

Apport des verres basaltiques à la validation du modèle GRAAL sur le très long terme

Thomas Ducasse

▶ **To cite this version:**

Thomas Ducasse. Apport des verres basaltiques à la validation du modèle GRAAL sur le très long terme. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Montpellier, 2017. Français. NNT : 2017MONTS040 . tel-01914304

HAL Id: tel-01914304
https://theses.hal.science/tel-01914304

Submitted on 6 Nov 2018

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
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Physique

École doctorale I2S

Unité de recherche CEA/DEN/DE2D/SEVT/LCLT

Apport des verres basaltiques à la validation du modèle GRAAL sur le très long terme

Présentée par Thomas DUCASSE
Le 28 Novembre 2017

Sous la direction de Stéphane GIN

Devant le jury composé de

Mme Laurence GALOISY, Maître de conférences, Université Paris VI	Rapporteur
Mme Delphine NEFF, Ingénieur de recherche, CEA	Rapporteur
Mr Nicolas DACHEUX, Professeur, Université de Montpellier	Président du jury
Mr Jérôme STERPENICH, Professeur, Université de Lorraine	Examinateur
Mr Stéphane GIN, Directeur de recherche, CEA	Directeur de thèse
Mr Pierre FRUGIER, Ingénieur de recherche, CEA	Invité
Mr Alkiviadis GOURGIOTIS, Ingénieur de recherche, IRSN	Invité

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Remerciements

J'ai eu la chance de réaliser cette thèse au Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme des matériaux de conditionnement (LCLT) au sein du Service d'Etude de Vitrification et procédés hautes Températures (SEVT). Je tiens donc à exprimer ma reconnaissance à Florence Bart, chef du SEVT, et à Frédéric Angéli, chef du LCLT, pour m'avoir accueilli dans leurs unités et pour avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires au bon déroulement de ces travaux.

Je tiens à remercier les membres du jury : Laurence Galoisy et Delphine Neff qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce travail. Merci également à Alkiviadis Gourgiotis et à Jérôme Sterpenich pour leur rôle d'examinateur bienveillant au cours de la soutenance. Enfin je tiens à remercier Nicolas Dacheux pour avoir accepté de présider le jury, mettant ainsi un terme à une aventure qui a démarrée avec lui à l'université de Montpellier en première année de master.

Bon maintenant que la partie « officielle » est faite, passons aux choses sérieuses :

Un très grand merci à toi Pierre pour m'avoir encadré pendant ces trois années. Merci de t'être toujours montré présent et patient avec moi quand je souffrais devant le GRAAL. J'espère avoir assimilé une petite partie de tout ce que tu as essayé de m'apprendre (et c'est déjà énorme !). Avec le recul, je savoure l'application et la bonne humeur que tu mettais à me faire comprendre… qu'on avait pas tout compris !

A mon directeur de thèse Stéphane, plus que des remerciements, je souhaite adresser un grand BRAVO pour avoir su me motiver jusqu'au bout. Ta porte toujours ouverte, ton enthousiasme, ta volonté de me faire participer à de nombreux projets en dehors du cœur de la thèse, les nombreuses discussions que nous avons eu… tout ça m'a été d'une grande aide, plus que tu ne le crois. Merci pour ton implication et ton soutien dans ces travaux. Je suis fier d'avoir noué avec Pierre et toi des liens qui dépassent le cadre professionnel.

A Patrick, mon encadrant officieux, je tiens à exprimer toute ma gratitude. Tu étais présent à chacune de nos réunions « mais qu'est-ce qu'il se passe avec ce verre basaltique ??», tu m'as aidé à comprendre beaucoup de choses. Tu aurais mérité que je fasse des gâteaux aux couleurs plus classiques pour te remercier mais ma folie des colorants alimentaire l'a emporté, désolé.

Je tiens à remercier chaleureusement Alkiviadis Gourgiotis de l'IRSN pour notre collaboration sur les analyses isotopiques du silicium. Merci de m'avoir initié à la chimie analytique et aux fonctionnements des ICPMS/MS et MC-ICPMS. Je suis intimement convaincu que, sans ton aide, la compréhension de l'altération du verre basaltique m'aurait posé encore plus de problèmes. Merci de ta gentillesse dans tous nos échanges, de ton investissement dans ces travaux, de ta participation à mon comité de suivi de thèse ainsi qu'au jury lors de la soutenance. Travailler avec toi aura été un réel plaisir !

Je veux maintenant remercier l'ensemble de la famille LCLT pour le plaisir que j'ai eu à les côtoyer au quotidien et leur capacité à endurer mon caractère de cochon sans jamais râler : Nicole qui démontre chaque jour que, non, on est jamais trop gentil ; Céline et Florence (même par écrit impossible de vous séparer) pour la bonne humeur et l'ambiance délirante au café ; Jean-Pierre dont l'humour – disons incomparable – me manque ; Jean Louis pour tous les coups de main au labo en début de thèse et les « Parigot tête de veau » me rappelant mes origines, des fois que je les oublies ; Chantal toujours là pour nous aider au labo et Fabienne notre secrétaire de choc. Loïc, Frédéric, Yves, Géraldine et Emmanuelle nous avons peut-être un peu moins partagé mais je garde un bon souvenir de nos échanges.

Maxime, je ne sais pas dans quel paragraphe te mettre parce que tu es un formidable tout : ancien thésard du labo, ami, exemple à suivre, permanent du LCLT à l'incroyable disponibilité, soutient indéfectible, mec le plus gentil de la terre… Bref tu as bien mérité ton paragraphe à toi tout seul et un grand grand merci !

A tous mes camarades du bâtiment 438 (plus quelques expatriés du 208), un immense merci pour la super ambiance de « travail » et votre soutient notamment pendant la période de rédaction : Maxime (et oui tu étais un petit thésard du 438 au début), Élodie, Hélène A, Judith, Caroline, Dylan, Sathya, Maria, Amreen, Léna, Jennifer, Alexandra, Pierrick, Victor, Anne-Lyse, Hélène P, Victoria, Marine, Nicolas et Thibault.

Marie et Mathieu (Brossard pour les intimes) vous avez cru que je vous avais oublié hein ? Comment le pourrais-je ?! On a tellement partagé tous les trois, on s'est tellement soutenu mutuellement. Je ne sais pas comment j'aurai fait sans vous <3

Parce que trois années de thèse ça n'est pas que le travail, loin de là, je tiens à remercier l'AISTHER et tous ses adhérents. Quel plaisir ça a été de faire partie de cette association et de m'y investir. En plus de me permettre d'endosser un rôle de président tyrannique (gnark gnark gnark), je ne compte plus les belles rencontres et tous les bons

moments… Le souvenir heureux que je garde de mon passage à Marcoule, c'est en grande partie à vous que je le dois.

Les meilleurs pour la fin : mes colocs ! De Montpellier jusqu'à la discotresques, trop de bons souvenirs pour tous les citer ! Yannis brun, Brossard, Adeline, Germain et les survivors Yannis blond et Théo, je me suis construit avec vous, j'ai grandi avec vous, tout partagé pendant 5 ans pour certains… Un putain de grand MERCI !! Vous me manquez déjà <3

A tous ces gens qui ont fait de ces trois années une expérience inoubliable et ô combien formatrice sur bien des plans, je ne vous oublierai pas. Vous pouvez compter sur moi pour donner des nouvelles, on ne se débarrasse pas de moi aussi facilement !!

Enfin à tous ceux qui ne liront de ce manuscrit que ces quelques pages de remerciements : vous avez bien raison !!

Sommaire

Introduction générale 14

Chapitre 1 : État de l'art 18

1.1 Mécanismes réactionnels et cinétiques d'altération des verres par l'eau 18

1.1.1 Phénoménologie générale 18

1.1.2 Mécanismes et cinétiques d'altération 20

1.2 Les analogues naturels et archéologiques 28

1.2.1 Les analogues archéologiques 29

1.2.2 Les analogues naturels 31

1.2.3 Analogie verre nucléaire, verre basaltique - comparaison des données de la littérature 33

1.3 Modélisation de l'altération des verres en phase aqueuse 40

1.3.1 Premiers modèles sur les verres basaltiques 40

1.3.2 Modèle de Grambow - Première loi cinétique 40

1.3.3 L'approche de Bourcier 41

1.3.4 Le modèle de Berger 42

1.3.5 Loi d'affinité vis-à-vis d'une couche hydratée pour les verres basaltiques 43

1.3.6 Le modèle LIXIVER 44

1.3.7 Les modèles GM2001 et 2003 44

1.3.8 Modélisation du gel d'altération - Approche de Munier 46

1.3.9 Le modèle GRAAL 46

1.3.10 Modélisation du gel d'altération par Gysi et Stefansson 47

1.4 Conclusion du chapitre 1 48

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et techniques d'analyses 50

2.1 Élaboration et mise en forme des échantillons 50

2.1.1 Élaboration des verres 50

2.1.2 Mise en forme des verres 52

2.1.3 Caractérisation des verres élaborés 53

2.2 Protocoles de lixiviation 56

2.2.1 Préparation des solutions enrichies en silicium 29 par fusion alcaline 56

2.2.2 Essais en conditions statiques 57

2.3 Analyse des solutions 58

2.3.1 Spectrométrie d'émission optique 58

2.3.2 Spectrophotométrie 58

2.3.3 Traitement des solutions avant analyses isotopiques 59

2.3.4 Analyses isotopiques par MC-ICPMS 60

2.3.5 Analyses isotopiques par ICP-MS/MS 61

2.4 Techniques de caractérisations du solide 62
2.4.1 Mesure de surface spécifique par la méthode BET 62
2.4.2 Mesure de surface géométrique par diffraction laser 62
2.4.3 Diffractométrie des rayons X 63
2.4.4 Microscopie électronique à balayage 63
2.4.5 Microscopie électronique à transmission 64
2.4.6 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol 64
2.5 Traitement des résultats et outils de calculs 65
2.5.1 Exploitation des analyses de solution 65
2.5.2 Le code de spéciation géochimique CHESS 66
2.5.3 Le code de transport réactif HYTEC 66
Chapitre 3 : Altération du verre basaltique en conditions de saturation en silice 70
3.1 Étude de la dissolution du verre basaltique en conditions de saturation en silice 71
3.1.1 Les analyses de solutions 72
3.1.2 Les analyses de solides 76
3.1.3 Pourquoi, en solution saturée, la dissolution du verre apparaît-elle comme congruente ? 86
3.2 Comparaison au verre ISG, réflexion sur l'analogie verre nucléaire/verre basaltique 89
3.3 Conclusion du chapitre 3 92
Chapitre 4 : Paramétrage du modèle GRAAL pour le verre basaltique 95
4.1 Le modèle GRAAL 95
4.1.1 Hypothèses de base 96
4.1.2 Description de la pellicule d'altération et loi de vitesse 97
4.1.3 Forces et limites du modèle 104
4.2 Étude de la phénoménologie de l'altération de verres basaltiques simplifiés 107
4.2.1 Résultats expérimentaux 107
4.2.2 Phénoménologie de l'altération des verres basaltiques simplifiés 119
4.3 Paramétrage du modèle 136
4.3.1 Pôles et phases secondaires pour le verre basaltique 137
4.3.2 Cinétique de dissolution du verre basaltique 141
4.4 Simulation de l'altération de verres basaltiques 143
4.4.1 Simulation de l'altération des verres simplifiés à pH 7 et 8,5 144
4.4.2 Simulation de l'altération des verres simplifiés à pH 10 147
4.4.3 Simulation de l'altération de verres basaltiques 150

4.5 Conclusion du chapitre 4 154

Conclusion générale 157

Références 163

Annexe 1: Alteration of Mt. Etna volcanic ashes: impact of crystallization and modified surface 174

Annexe 2 : Test d'altération de verre basaltique de courte durée à fort S/V 191

Annexe 3 : Exemple d'un calcul GRAAL 193

Annexe 4 : Données de lixiviation des verres simplifiés 198

Annexe 5 : Résultats des simulations 219

Liste des illustrations

Figure 1.1 - Représentation schématique des mécanismes prépondérants et des cinétiques induites au cours de l'altération du verre (Gin, Angeli, et al. 2012). 19
Figure 1.2 - Formation sous-glaciaire des verres basaltiques (Crovisier, 1989) 33
Figure 1.3 - Évolution de la vitesse initiale d'altération V_0 du verre basaltique et du verre nucléaire de référence en fonction de l'inverse de la température (Techer, 1999) 35
Figure 1.4 - Évolution du pH et de la cinétique d'altération du verre basaltique et du verre nucléaire SON68 à 90 °C (Techer, 1999) 36
Figure 1.5 - Éléments présents dans les verres basaltiques naturels : cas des verres islandais (Crovisier 1989; Le Gal 1999; Daux 1992) de Parruzot (2014) 38
Figure 2.1 - Programme thermique pour l'élaboration des verres (▼ = coulée du verre) 52
Figure 2.2 - Observation au MEB des verres simples.....55
Figure 2.3 - Diffractogrammes de rayons X des verres TD4 et TD5 56
Figure 3.1 - Évolution du pH, de la concentration en solution du silicium total (▲), du ^{28}Si (◆), du ^{29}Si(■) et du ^{30}Si(●) 73
Figure 3.2 - Évolution de l'épaisseur de verre altérée calculée à partir du relâchement de B, ^{28}Si et ^{30}Si en solution. 74
Figure 3.3 - Clichés réalisés au microscope électronique à balayage (mode électrons rétrodiffusés) du verre VBB : a) monolithe sain, b) poudre saine, c) et d) monolithe altéré 600j, e) grain de verre altéré 700 jours en observations directes et f) section polie de grain altéré 700 jours.....77
Figure 3.4 - Clichés de microscopie électronique à transmission : a) vue générale de la lame FIB métallisée (M), b) interphase entre le verre sain (VS) et les phases secondaires (PS), c) et d) phases secondaires composées d'argiles incluses dans un matériau englobant (matrice). Les lignes jaunes délimitent la zone réactive. Le tableau donne les compositions (% massique) des différents matériaux mesurés par EDX. 78
Figure 3.5 - Profils élémentaires non normalisés de Al, Si, Fe et Ti dans le verre VBB sain. 80
Figure 3.6 - Analyse ToF-SIMS d'un monolithe de verre VBB après 600 jours d'altération. Haut : profils élémentaires non normalisés de Na, Ca et B. Milieu : profils élémentaires non normalisés de Si, Al, Fe et Ti. Bas : rapport isotopique 29Si/28Si.....81
Figure 3.7 - Schéma de la zone analysée par ToF-SIMS et suivi de la profondeur mesurée au profilomètre (axe de gauche) pour un échantillon recouvert d'une couche de phases secondaires d'épaisseur non constante. 83

Figure 3.8 - Profils du Na dans le verre sain et dans des monolithes altérés 1, 14, 91, 365 et 600 jours. Encart : évolution du front d'altération en fonction du temps. 85
Figure 3.9 - Phénoménologie de l'altération du verre basaltique en conditions de saturation. 89
Figure 4.1 - Représentation schématique des mécanismes prédominants lors de l'altération des verres, tels que pris en compte dans le modèle GRAAL 97
Figure 4.2 - Pôles purs décrivant la formation de la couche amorphe dans le modèle GRAAL pour les verres nucléaires 101
Figure 4.3 - Représentation de la pellicule d'altération telle que définie dans le modèle GRAAL 102
Figure 4.4 - Représentation de l'implémentation de la loi de vitesse du modèle GRAAL dans le code Hytec.....104
Figure 4.5 - Évolution de l'épaisseur équivalente de verre altéré à $pH_{90\ °C}$ 7 pour chaque élément (gauche) et de la composition de la pellicule d'altération (droite) des verres TD1 à TD7. La flèche désigne l'établissement de l'état stationnaire. 113
Figure 4.6 - Évolution de l'épaisseur équivalente de verre altéré à $pH_{90\ °C}$ 8,5 pour chaque élément (gauche) et de la composition de la pellicule d'altération (droite) des verres TD1 à TD7. La flèche désigne l'établissement de l'état stationnaire. 115
Figure 4.7- Évolution de l'épaisseur équivalente de verre altéré à $pH_{90\ °C}$ 10 pour chaque élément (gauche) et de la composition de la pellicule d'altération (droite) des verres TD1 à TD7. La flèche désigne l'établissement de l'état stationnaire. 117
Figure 4.8 - Observations au MEB des phases secondaires formées lors de l'altération des verres TD1, TD3, TD6 et TD7 à $pH_{90\ °C}$ 10. 118
Figure 4.9 - Observation au MEB d'une section polie du verre TD3 altéré 213j à $pH_{90\ °C}$ 10 (gauche) et cartographie EDX du magnésium (droite).....121
Figure 4.10 - Observation au MEB d'une section polie du verre TD4 altéré 213j à $pH_{90\ °C}$ 10 et cartographie EDX du fer, du sodium et du silicium. 125
Figure 4.11 - Observation au MEB d'une section polie du verre TD1 altéré 213j à $pH_{90\ °C}$ 10 et cartographie EDX du calcium et du sodium.....130
Figure 4.12 - Observation au MEB d'une section polie du verre TD3 altéré 213j à $pH_{90\ °C}$ 10 et cartographie EDX de l'aluminium, du sodium, du calcium, du silicium et du fer. 130
Figure 4.13 - Pôles décrivant la formation de la couche amorphe dans le modèle GRAAL pour les verres basaltiques. 140
Figure 4.14 - Écarts en pourcentage (valeur absolue) entre les résultats de modélisations et de calculs pour les verres simplifiés altérés à pH 7 et 8,5. 145
Figure 4.15 - Évolution des concentrations en Si, B et Fe en solution lors de l'altération du verre TD4 à pH 7. La concentration expérimentale en fer en solution est < LQ et ne figure

donc pas sur ce graphique. Les lignes continues correspondent aux valeurs prédites par le modèle.....146
Figure 4.16 - Écarts en pourcentage (valeur absolue) entre les résultats de modélisations et de calculs pour les verres simplifiés altérés à pH 10. 148
Figure 4.17 - Évolution des concentrations en Si, B et Al en solution lors de l'altération du verre TD5 à pH 10. Les lignes continues correspondent aux valeurs prédites par le modèle. 149
Figure 4.18 - Comparaison simulation/expérience pour a) SV1, b) 5-FeIII ATM, c) SV2 et d) VB Techer. Les lignes continues correspondent aux valeurs prédites par le modèle. 151
Figure 4.19 - Évolution des concentrations en Si, B et Na en solution dans l'expérience BG_B 90 °C. Les lignes continues correspondent aux valeurs prédites par le modèle. 152

Liste des tableaux

Tableau 1.1 - Composition (% massique) du Verre Basaltique synthétique de référence dopé au Bore VBB et du verre nucléaire SON68 33
Tableau 1.2 - Comparaison des données cinétiques de la littérature pour les verres SON68 et VBB 39
Tableau 2.1 - Poudre de précurseurs utilisés pour l'élaboration des verres.....51
Tableau 2.2 - Composition en % molaire d'éléments et en % massique d'oxydes des verres 54
Tableau 2.3 - Incertitudes relatives en ICP-OES en fonction de la gamme de concentration mesurée 58
Tableau 2.4 - Procédure de séparation du silicium pour analyses isotopiques 60
Tableau 2.5 - Conditions opératoires du MC-ICPMS.....60
Tableau 3.1 - Conditions expérimentales 71
Tableau 3.2 - Données issues des analyses de solutions. Les concentrations en B comportant le signe * ont été mesurées par ICP MS. Les concentrations des différents isotopes du silicium ont été mesurées par MC-ICPMS de 1 à 203 jours et par ICP-MS/MS de 272 à 562 jours.....72
Tableau 3.3 - Répartition des éléments du verre entre la solution et les phases secondaires. La composition et la densité du verre altéré (VA) sont calculés à partir des éléments restants. La densité est calculée en supposant un maintien du volume et en appliquant la formule donnée en section 2.1.3, en considérant les espèces sous forme oxyde. *L'oxygène est obtenu par stœchiométrie en considérant les espèces SiO_2, Al_2O_3 et ZrO_2. 87
Tableau 4. 1 - Pôles purs de la solution solide dans les simulations de Munier et al.(2004). SiO_2 = silice amorphe, calcédoine ou quartz.....98
Tableau 4.2 - Conditions expérimentales des altérations de verres basaltiques simplifiés 107
Tableau 4.3 - Rapport élémentaire Mg/X (X = Si, Na, Ca, Al, Fe) dans le verre sain et altéré à différents pH 120
Tableau 4.4 - Rapport élémentaire Fe/X (X = Si, Na, Ca, Al, Mg) dans les verres sains et altérés à différents pH 123
Tableau 4.5 - Rapport élémentaire Ca/X (X = Si, Na, Al, Fe, Mg) dans les verres sains et altérés à différents pH 129
Tableau 4.6 - Rapport élémentaire Al/X (X = Si, Na, Ca, Fe, Mg) dans les verres sains et altérés à différents pH 133
Tableau 4.7 - Rapport élémentaire Si/X (X = Al, Na, Ca, Fe, Mg) dans les verres sains et altérés à différents pH 135

Tableau 4.8 - Pôles et phases assurant le contrôle de la concentration en solution des éléments majeurs des verres basaltiques étudiés. 141
Tableau 4.9 - Expériences de la littérature, simulées pour tester le paramétrage du modèle..... 150

Introduction générale

De nombreuses activités industrielles et de recherches, l'industrie nucléaire en tête, mais également la médecine ou l'agroalimentaire, produisent des déchets possédant une radioactivité plus ou moins élevée. La stratégie retenue par la France depuis les années 1980 en matière de cycle du combustible nucléaire est de pratiquer le traitement et le recyclage du combustible usé. Ce recyclage permet d'économiser les ressources en uranium naturel et de diviser le volume des déchets par 5 et leur toxicité par 10. Pour les déchets de haute activité à vie longue (environ 10 g par personne et par an en France), la solution de référence est le confinement dans une matrice vitreuse. En effet, le verre est un matériau amorphe capable d'incorporer efficacement de très nombreux éléments chimiques, notamment les alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, lanthanides et actinides. Il est possible de l'élaborer dans les conditions contraignantes des chaînes blindées et c'est un matériau durable vis-à-vis à la fois des effets de l'irradiation et de l'altération par l'eau. Sur ce dernier point en particulier, la nécessité de quantifier l'évolution des capacités de confinement des radionucléides du verre a conduit à la réalisation de nombreux travaux depuis le début des années 1980.

« Concentrer, confiner, retarder »

C'est selon ces trois axiomes que la France a choisi le stockage géologique comme option de référence pour la gestion des colis vitrifiés de déchets nucléaires de haute et moyenne activité. Le principe consiste à enfouir ces déchets dans une couche géologique profonde. Le type de stockage actuellement étudié par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs) mise sur la redondance des barrières : plusieurs barrières de confinement indépendantes, pour se prémunir de la défaillance possible de l'une d'elles, séparent les déchets de la biosphère dans le but de retarder la migration des radionucléides. Ces barrières sont : le colis de verre dans son conteneur en acier inoxydable et un sur-conteneur en acier non allié d'une épaisseur de 5,5 cm et la roche hôte, qui est une couche d'argile du Callovo-Oxfordien (Cox) de 130 m d'épaisseur, dont la base se situe à environ 550 m sous la surface (ANDRA 2005a). La conception du stockage a été pensée pour répondre à une exigence de réversibilité afin de permettre aux générations futures de récupérer ces déchets, si jamais elles y trouvaient un exutoire plus

approprié. Cependant, l'objectif est avant tout de devenir progressivement une installation passive, sûre, sans surveillance ni intervention humaine.
Dans le cadre de l'étude de sûreté du stockage en couche géologique, un modèle prédictif global a été bâti afin d'en définir l'impact radiologique sur l'environnement et sur l'Homme. En effet, la performance du stockage se quantifie par la dose à laquelle pourraient être exposées les populations voisines du site, avec une valeur maximale de 0.25 mSv/an fixée par l'autorité de sûreté. Ce modèle, nécessairement conservatif, demande une connaissance approfondie des phénomènes susceptibles d'affecter la pérennité du stockage sur le long terme. Le système, composé du colis de déchets vitrifiés et de l'environnement géologique, est soumis à des perturbations diverses : mécaniques, chimiques, radiologiques, thermiques et hydrauliques.

Le dégagement de chaleur des colis de déchets est dû à la forte radioactivité des éléments confinés dans le verre et diminue donc dans le temps suivant la loi de décroissance radioactive. Une telle contrainte thermique pourrait être néfaste à l'environnement naturel du site de stockage (diminution de la tenue mécanique de l'argilite du Cox). La température peut également accélérer la cinétique d'altération du verre, et donc de relâchement dans l'eau porale de l'argilite des radionucléides solubles. Pour lutter contre cela, plusieurs dispositions sont prises : entreposer temporairement les colis en surface pour permettre un refroidissement préalable, puis les espacer suffisamment dans le site de stockage pour assurer une bonne diffusion de la chaleur et éviter des points chauds.

Parallèlement à cette évolution thermique, s'opère la resaturation en eau du milieu. Même si la conductivité hydraulique des argiles est faible (10^{-12} à 10^{-14} m/s, (ANDRA 2005b)), l'eau porale, partiellement chassée lors des opérations de construction, arrivera jusqu'au site au bout de 10 à 100 ans selon les zones du stockage et entamera la corrosion de l'installation (ANDRA 2005b). L'altération chimique du verre et le relâchement des radionucléides surviendront une fois perdue l'étanchéité du surconteneur autour de 1 000 ans après l'ouverture du site et persisteront jusqu'à l'altération complète du verre, au bout d'une durée minimale de 100 000 ans (ANDRA 2005b).

Si le premier et le troisième principe de la devise « concentrer, confiner, retarder » relèvent des propriétés du site de stockage, le confinement tient également à la performance des matériaux et à leur résistance vis-à-vis de l'altération chimique par l'eau. Plus particulièrement, il est important de quantifier le flux des radionucléides relâchés dans l'environnement au cours du temps.

Si les premières observations scientifiques sur l'altérabilité des verres ont été faites au XVIII^{e} siècle par Lavoisier, ces études connaissent un essor depuis les années 1980, période à laquelle la question de la durabilité des verres nucléaires devient un enjeu sociétal majeur. La durabilité chimique d'un verre n'est pas une propriété facilement accessible du matériau : elle résulte d'interactions complexes entre le verre et son environnement et dépend des conditions physico-chimiques du milieu. Expériences, modélisations et simulations sont nécessaires à la mesure, à la compréhension et à l'extrapolation des cinétiques d'altération mesurées au laboratoire sur des temps courts et appliquées à la géométrie du stockage dans son environnement chimique sur des temps géologiques.

Aucune démonstration directe n'étant possible en raison des échelles de temps considérées (de l'ordre du million d'années), l'étude de sûreté doit compter sur la simulation qui, seule, permet l'extrapolation à long terme de données recueillies au laboratoire. S'appuyant sur les connaissances accessibles à un temps t, plusieurs modèles prédictifs ont vu le jour depuis une trentaine d'années. Actuellement, le modèle GRAAL publié par le CEA en 2008 est le plus abouti pour calculer la vitesse d'altération des verres nucléaires en fonction des conditions d'altération. Ce modèle a franchi de nombreuses étapes clés, mais reste aujourd'hui à démontrer sa pertinence pour prédire le comportement sur le long terme des verres nucléaires. Dans cette optique, des analogues naturels sont classiquement utilisés.

Les verres basaltiques sont employés comme analogues naturels pour sonder le très long terme dans l'étude de l'altération pour le stockage en couche géologique profonde. La littérature consacrée à l'altération des verres basaltique fait état d'un bon accord entre verres nucléaires et basaltiques, tant du point de vue des mécanismes que des cinétiques. Il ressort toutefois de la littérature que certains mécanismes régissant l'altération à long terme du verre basaltique sont encore mal compris. Il conviendra donc de mener une étude sur les mécanismes de passivation des verres basaltiques en système fermé.

Cette thèse entend contribuer à la validation du modèle GRAAL sur le très long terme par l'utilisation de verres basaltiques afin de démontrer la robustesse du modèle.
Un rappel des principaux processus en jeu lors de l'altération des verres d'intérêt nucléaire ainsi que de l'évolution des modèles est donné dans le chapitre 1.
Le chapitre 2 décrit les protocoles et techniques expérimentaux utilisés au cours de cette thèse.

Le chapitre 3 se propose de mieux préciser l'analogie entre verres basaltiques et nucléaires par une étude de l'altération d'un verre basaltique et en comparant les résultats avec ceux obtenus pour le verre ISG (verre simplifié servant de base internationale pour l'étude de l'altération des verres nucléaires).

Enfin, le chapitre 4 vise à paramétrer le modèle GRAAL pour la composition du verre basaltique par l'étude phénoménologique de l'altération de verres basaltiques simplifiés.

Chapitre 1 : État de l'art

1.1 Mecanismes reactionnels et cinetiques d'alteration des verres par l'eau

L'altération des verres par l'eau met en jeu différents processus dont la prédominance relative au cours du temps va définir l'existence de divers régimes cinétiques d'altération. Après une description de la phénoménologie générale de l'altération des verres en milieu aqueux, une attention particulière sera portée aux mécanismes réactionnels et aux cinétiques associées.

1.1.1 Phénoménologie générale

La phénoménologie de l'altération repose sur plusieurs mécanismes communs aux verres silicatés mais dont la contribution peut varier suivant la nature des verres et les conditions d'altération. D'une manière générale, après que l'eau ait pénétré dans le verre, survient une brève étape d'interdiffusion durant laquelle les espèces hydrogénées de la solution (H_3O^+ majoritairement) s'échangent avec les cations modificateurs de réseau et forment une couche de verre hydraté (Rebiscoul et al. 2004). Le flux d'espèces relâchées par interdiffusion diminuant en racine carrée du temps, la dissolution devient rapidement congruente et les éléments majeurs (Si, Al…) sont relâchés à la vitesse maximale d'altération V_0 limitée par l'hydrolyse des liaisons pontantes. Il s'ensuit une repolymérisation *in situ* du réseau silicaté non dissout en un gel plus ou moins dense. La solution se saturant progressivement, une chute de vitesse est observée, résultant à la fois d'effets d'affinité de la solution et d'une passivation de la surface du verre par le gel (Cailleteau et al. 2008). La durée de cette chute de vitesse et son amplitude dépendent de la composition du verre, mais aussi des conditions d'altération (T, pH, rapport surface de verre/volume de solution, débit…). Plus les conditions sont propices à la saturation de la solution vis-à-vis du gel et à la formation d'un gel dense, plus rapide et importante est la chute de vitesse. Le matériau, hérité du verre, est en équilibre avec la solution contenue dans les pores et agit comme un tamis moléculaire (Gin, Jollivet, et al. 2015a). Il s'établit alors un état quasi-stationnaire et la vitesse d'altération se stabilise ou évolue très lentement. Cette phase, appelée vitesse résiduelle, est pilotée à la fois par la diffusion

réactive de l'eau et des éléments mobiles dans le gel et par la précipitation de phases secondaires néoformées (Frugier et al. 2006a).

Dans certains cas, si des conditions extrêmes de pH et de température sont atteintes, une précipitation massive de phases secondaires est observée (Fournier, Gin, and Frugier 2014). Ces phases germent et croissent à la surface externe ou dans les pores du gel, tout d'abord grâce aux éléments dissous en solution puis, une fois cette réserve épuisée, au détriment du gel, qui peut perdre ses propriétés de passivation. Ceci a pour effet une reprise d'altération, qui se maintient tant que les conditions favorables à ces précipitations sont réunies et altère le verre à une vitesse inférieure à la vitesse initiale, mais parfois supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la vitesse résiduelle.

Ce résumé de la phénoménologie de l'altération du verre par l'eau, illustré par la figure 1.1, présente des mécanismes et des cinétiques induites qui vont maintenant être décrits plus précisément.

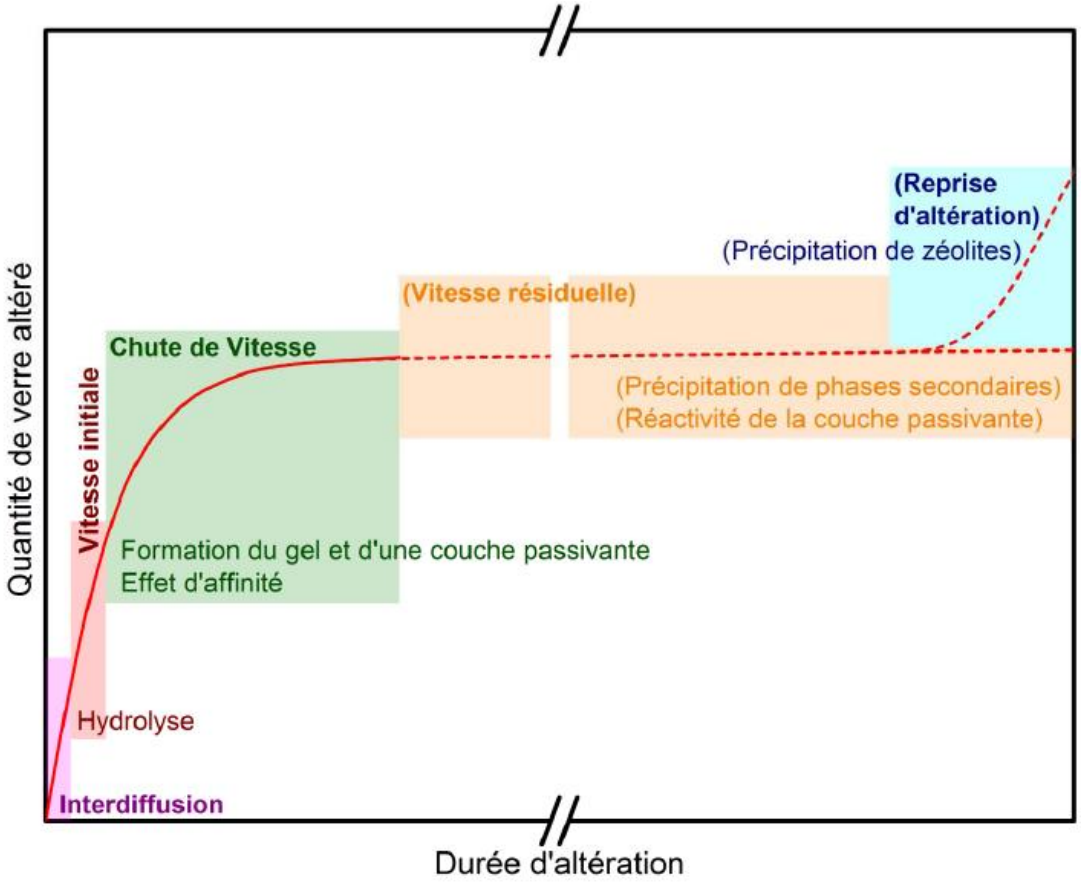


Figure 1.1 - *Représentation schématique des mécanismes prépondérants et des cinétiques induites au cours de l'altération du verre (Gin, Angeli, et al. 2012).*

1.1.2 Mécanismes et cinétiques d'altération

1.1.2.1 Les mécanismes

Les mécanismes d'altération du verre nucléaire borosilicaté en milieu aqueux et en l'absence de renouvellement de la solution sont étudiés depuis les années 1980 (Advocat 1991; Jégou 1998; Noguès 1984b). La littérature recense cinq mécanismes principaux communément admis :

- L'hydratation, qui correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace vide entre les anneaux formés par les tétraèdres de silice du réseau vitreux.
- L'interdiffusion, durant laquelle les espèces hydrogénées de la solution s'échangent avec les éléments mobiles du verre (alcalins ou alcalino-terreux modificateurs de réseau).
- L'hydrolyse du réseau silicaté.
- La formation du gel d'altération par condensation.
- La précipitation de phases secondaires.

L'altération d'un verre résulte de la convolution de ces mécanismes. L'altération est généralement suivie à partir de l'élément bore, qui présente une forte affinité pour la phase aqueuse et ne participe pas aux phases secondaires (on parle de traceur de l'altération). Ainsi, tout le bore provenant de l'altération du verre est dosable en solution et, via un calcul prenant en compte sa teneur au sein du verre, permet de connaître l'évolution de la quantité de verre altéré au cours du temps.

a) Hydratation

Dans un réseau purement silicaté, l'interconnexion des tétraèdres de silice forme des anneaux de 0,24 nm, ce qui est inférieur au diamètre cinétique des molécules d'eau, lequel est de 0,28 nm. Toutefois, la structure vitreuse peut intégrer des cations plus gros, modifiant ainsi l'assemblage des tétraèdres et créant un sous réseau percolant de modificateurs de réseau. L'hydratation est alors possible, les molécules d'eau et les espèces hydrogénées vont pénétrer au sein du réseau percolant et permettre des réactions d'échange et d'hydrolyse. Dans la pratique, les profils de concentration de l'eau dans le verre sont toujours anti-corrélés aux profils des éléments sortant du verre : seule la rupture des liaisons du verre permet la pénétration de quantités significatives d'eau. Cette remarque traduit le fait que les verres borosilicatés d'intérêt nucléaire se situent en général en dessous du seuil de percolation de site p_c, dont une valeur (24% de site percolant) a été proposée par (Devreux, Barboux, and Sapoval 1997). Dans un tel réseau,

au-delà de 24 % de sites permettant le passage des molécules d'eau, l'eau pénétrerait dans l'intégralité du verre par percolation sans avoir besoin de rompre des liaisons entre oxygènes et éléments formateurs de réseau. Les verres d'intérêt nucléaire se situant en dessous de cette valeur, il faut que le réseau de silice soit attaqué pour que les éléments solubles tels que le bore et les alcalins soit relâchés en quantité significatives.

b) Interdiffusion

À l'interface entre le verre sain et la solution, les espèces hydrogénées – vraisemblablement H_3O^+, H_2O et HO^- conjointement (Ferrand, Abdelouas, and Grambow 2006; Dran, Petit, et al. 1988; Rébiscoul et al. 2011) – pénètrent les premiers nanomètres du réseau vitreux par diffusion et provoquent le passage en solution des alcalins compensateurs de charges selon l'équation :

$$\equiv Si - O - alcalin \quad + \quad H^+ \quad \rightarrow \quad \equiv Si - OH \quad + \quad alcalin^+$$

Ce processus d'altération non stœchiométrique du verre, nommé « interdiffusion », génère un flux en solution proportionnel à la surface de verre et entraîne une augmentation de son pH. 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.

La dépendance au pH de ces échanges ioniques est très importante (Ferrand, Abdelouas, and Grambow 2006; Chave 2008a; Ojovan, Pankov, and Lee 2006; Mitsui and Aoki 2001) : plus le pH est acide et plus la protonation est favorisée. À l'inverse, l'augmentation du pH conduit à une diminution du coefficient d'interdiffusion.

Le processus d'interdiffusion crée une zone de verre hydraté appauvrie en alcalins. La qualification du mécanisme d'interdiffusion nécessite la mesure des coefficients de diffusion apparents des alcalins qui dépendent de la température, du pH, de la composition du verre et de la nature de l'alcalin – son rayon déterminant le volume de la cavité engendrée par son départ, sa coordinence –, jouant donc sur la facilité avec laquelle va s'opérer le processus de diffusion.

c) Hydrolyse

L'hydrolyse du réseau vitreux correspond à la rupture des liaisons Si–O–*X* par attaque nucléophile de l'ion hydroxyde. Sa vitesse dépend de la nature et de la force des liaisons, ici classées par stabilité :

$$B–OSi << Si–OSi < Si–OAl < Al–OSi < Si–OZr < Zr–O.$$

Ces données reposent sur les résultats des études RMN et les mesures des cinétiques de dissolution de minéraux aluminosilicatés. La stabilité relative des différentes liaisons a été

confirmée par des simulations Monte Carlo (de Combarieu 2007). Ainsi, l'hydrolyse des liaisons les plus fragiles du réseau vitreux conduit-elle à une libération de certains modificateurs faiblement liés au réseau (Bunker, Tallan, et al. 1988). La terminologie « diffusion réactive » est parfois employée (Chave et al. 2007a; Frugier et al. 2006b) pour rendre compte de l'observation de profils de type diffusif pour les éléments non alcalins, le bore par exemple, pour lesquels il faut casser des liaisons préalablement à leur transport. Bunker *et al. (Bunker, Tallant, et al. 1988)* montrent que le bore, qui est pourtant un formateur de réseau, peut réagir avec une espèce hydratée et être extrait de la structure. Suivant si sa coordinence est de 3 ou 4, il réagit avec une molécule d'eau ou un ion hydronium selon les réactions suivantes :

$$\equiv Si - O - B \equiv \ + H_3O^+ \ \rightarrow \equiv Si - OH + \equiv B^+ + \ H_20$$

$$\equiv Si - O - B = \ + H_20 \ \rightarrow \equiv Si - OH + = B - OH$$

L'hydrolyse du bore dépend du pH et de l'environnement des atomes de bore. Ainsi, Zapol montre que la barrière énergétique à franchir pour hydrolyser une liaison B-O dans un verre simple SiBNa varie fortement avec l'environnement du bore et le pH de la solution (Zapol et al. 2013).

Par exemple : l'énergie d'activation pour hydrolyser une liaison $B^{Q2}O\text{-}B^{Q2}$ est de 18 kJ.mol^{-1} en milieu acide alors qu'elle est égale à 145 kJ.mol^{-1} en milieu basique, ou encore, toujours en milieu acide, lorsque le bore est en second voisin d'un Si^{Q4}, l'hydrolyse de la liaison B^{Q2}-O possède une énergie d'activation égale à 80 kJ.mol^{-1}.

L'hydrolyse des liaisons les plus stables limite celle du matériau, surtout si ces liaisons mettent en jeu un élément majoritaire du verre, qui possède donc un nombre de sites réactifs élevé (de Combarieu, 2007). Pour les verres silicatés, il s'agit notamment de l'hydrolyse des liaisons Si–O–X avec X = Si, Al, Zr, dont la réactivité est d'autant plus importante que la connectivité du silicium est faible (Kagan, Lockwood, and Garofalini 2014). L'hydrolyse est donc favorisée par une faible polymérisation du réseau vitreux, un pH basique et une température élevée. La présence en solution d'éléments formateurs du réseau (ex : Si ou Al) peut faire chuter l'affinité de la solution à hydrolyser le verre (Advocat et al. 1991; Frugier et al. 2005).

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 et devient égale à la vitesse d'hydrolyse au bout d'un temps dépendant de la vitesse d'hydrolyse et du coefficient de diffusion (Boksay, Bouquet, and Dobos 1968a). Les fronts d'interdiffusion et d'hydrolyse pénètrent alors à la même vitesse dans le verre. Lorsqu'il s'agit de décrire la composition et la solubilité d'un gel, certains

modèles distinguent un gel appauvri, peu dense et non passivant, du gel dense et passivant formé à saturation (Frugier et al. 2008).

d) Formation du gel d'altération

La nature des mécanismes à l'origine de la formation de ce matériau amorphe reste discutée. Le gel peut être issu de processus de condensation *in situ* (Frugier et al. 2008; Jegou, Gin, and Larche 2000; Dran, Della Mea, et al. 1988; Vernaz and Dussossoy 1992) ou de précipitation (Berger et al. 1994b; Daux et al. 1994; Geisler et al. 2015; Geisler et al. 2010; Hellmann et al. 2012; Hellmann, Cotte, Cadel, Malladi, Karlsson, Lozano-Perez, Cabié, et al. 2015; Jercinovic et al. 1990a; Stroncik and Schmincke 2001) 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 processus de dissolution du verre est depuis longtemps considéré comme contrôlé par une couche de surface, ici appelée gel. Dans la théorie classique de l'interdiffusion, les alcalins et alcalino-terreux du réseau silicaté sont progressivement lixiviés et remplacés par des protons venus de la solution au cours d'un processus d'échange d'ions. À l'interface réactionnelle, le gel en formation est alors continûment soumis à des réactions de condensation, conduisant à la formation d'un gel silicaté dense, passivant la surface du verre et induisant une diminution importante de sa vitesse d'altération (Cailleteau et al. 2008; Gin, Jollivet, et al. 2015b; Neeway et al. 2016). Cette théorie a été récemment remise en question par les observations de fronts d'altération extrêmement abrupts à l'interface gel–matériau sain (Putnis 2015; Ruiz-Agudo et al. 2012; Hellmann, Cotte, Cadel, Malladi, Karlsson, Lozano-Perez, Cabié, et al. 2015), suggérant que l'altération du verre procède par dissolution congruente, suivie de la précipitation du gel et des phases secondaires. Ce modèle de dissolution-précipitation est soutenu par des traçages isotopiques (^{18}O, ^{26}Mg) de la solution altérante qui ne montrent pas l'existence de transport diffusif au sein du gel (Geisler et al. 2010). Ces traçages ont toutefois été réalisés à pH acide et n'excluent pas l'existence d'interdiffusion au pH d'équilibre des verres borosilicatés. Gin et al. (2016) ont confronté les deux approches et montrent qu'aucun des deux modèles ne rend parfaitement compte des profils de concentration des cations mobiles dans le gel.

Si le mécanisme de formation du gel est aujourd'hui soumis à débat, son effet sur l'altération des verres borosilicatés est indéniable : le gel limite le transport des espèces hydrogénées vers les fronts d'altération (Rébiscoul et al. 2007). Plusieurs raisons sont avancées pour expliquer cette passivation, parmi lesquels la fermeture de porosités (Cailleteau et al. 2008), ou la diminution de la capacité d'hydrolyse de l'eau en milieu nanoconfiné (Gin, Jollivet, et al. 2015b). 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 and Muller 2001).

e) La précipitation des phases secondaires

Le relâchement d'éléments en solution consécutif à l'hydrolyse du réseau vitreux peut conduire à la formation de phases secondaires cristallisées. La précipitation de ces phases a généralement lieu sur la surface du gel et non dans la solution elle-même, car les charges électriques non compensées de surface constituent des sites favorables à la nucléation hétérogène (Crovisier 1989). Ce phénomène intervient d'autant plus vite que la solution se sature en éléments, c'est-à-dire quand l'altération a lieu dans un milieu fermé ou fortement confiné (pas ou très peu de renouvellement de la solution) et avec une vitesse élevée. Des minéraux cristallisés peuvent aussi résulter de l'évolution du gel, amorphe d'origine, vers un matériau plus ordonné et thermodynamiquement plus stable.

Ces phases secondaires néoformées riches en silicium peuvent être très variées, mais appartiennent essentiellement à trois grandes familles : les phyllosilicates, les zéolites et les silicates de calcium hydratés (CSH).

Les phyllosilicates sont les phases majoritairement rencontrées lors de l'altération du verre. Elles peuvent se former dès les premiers instants de l'altération et dans des conditions de basses températures et pressions. Il s'agit de cristaux structurés en feuillets, eux-mêmes constitués de tétraèdres, reliés par les sommets, et d'octaèdres reliés par les arêtes. Les tétraèdres sont formés d'un cation (majoritairement Si, parfois Al, rarement Fe) entouré de quatre atomes d'oxygène. Les phyllosilicates (Argiles type kaolinite) T-O ont des octaèdres entourés de 4 hydroxyles et deux oxygènes liés aux tétraèdres. Les phyllosilicates T-O-T (argiles également type smectite) ont des octaèdres entourés de deux hydroxyles et quatre oxygènes liés aux tétraèdres des couches en dessous et au-dessus de la couche d'octaèdres. Les déficits de charges sont compensés par l'incorporation de cations en position interfoliaire, qui sont donc aisément échangeables.

Les zéolites sont des aluminosilicates hydratés essentiellement sodiques, potassiques, calciques ou magnésiens. Elles se forment à pH basique et/ou hautes températures. La formation de ces phases est cinétiquement limitée par rapport aux phyllosilicates, car elle est soumise à des phénomènes de nucléation/croissance beaucoup plus importants (Ribet et Gin, 2004). Les zéolites sont constituées de l'association de tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 dont l'assemblage génère des pores de faible dimension et dont les charges négatives sont compensées par l'intégration d'alcalins, ou d'alcalino-terreux (ex : Na, Ca…).

Les silicates de calcium hydratés sont des nanocristaux qui se forment dans le système $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ avec une stœchiométrie reflétant celle de la solution avec laquelle ils sont en équilibre.
Le gel et les phases secondaires sont généralement composés des mêmes éléments qui vont donc se répartir entre eux selon les contraintes thermodynamiques et cinétiques. Cette répartition est dépendante des conditions de pH, de température et de concentration. C'est elle qui détermine l'effet des éléments sur l'altération du verre. Cette affinité pour telle ou telle phase peut évoluer au cours de l'altération, généralement en faveur de la croissance des phases secondaires cristallisées.
Les mécanismes réactionnels associés à l'altération des verres conduisent à une évolution de la vitesse d'altération au cours du temps et des conditions d'altération. Les différents régimes d'altération vont maintenant être présentés.

1.1.2.2 Cinétique

Les études citées ici ont pour but principal la quantification des cinétiques d'altération du verre pour accéder au relâchement des radioéléments dans l'environnement, donnée clé dans l'évaluation de sûreté du stockage de déchets nucléaires. Les différents mécanismes réactionnels discutés dans la partie 1.1.2 de ce manuscrit engendrent différents régimes d'altération, comme l'illustre la figure 1.1.

a) Vitesse d'interdiffusion

Initialement très élevée, la vitesse des échanges ioniques décroît généralement en $t^{-0,5}$ avec l'augmentation de l'épaisseur de la zone de verre désalcalinisé. La quantité de verre altérée par interdiffusion aux premiers instants est rapidement négligeable devant celle altérée en vitesse initiale par hydrolyse du réseau silicaté.
Le coefficient d'interdiffusion dépend de la température, du pH, de la composition du verre et de celle de la solution altérante.
La diffusion réactive du bore (expliquée dans la section 1.1.2.1.c), ou de certains autres éléments (comme le molybdène), entraîne leur passage en solution selon une loi en $t^{0,5}$ avec des profils de concentration dans la pellicule d'altération pratiquement équivalents à ceux des alcalins.

Pour le verre SON68, le coefficient d'interdiffusion apparent D 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 suivante avec $n = -0,65$ le coefficient de dépendance en pH (en milieu basique la loi ne

prend en compte que l'espèce majoritaire OH^-), E_a = 94,7 kJ·mol^{-1} l'énergie d'activation et D_0 = 7,99·10^{-12} m^2·s^{-1} la constante d'interdiffusion (Chave et al. 2007a; Jollivet et al. 2012).

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

b) Vitesse initiale

Le régime de vitesse initiale V_0 est gouverné par l'hydrolyse du réseau vitreux. Il n'est observé 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.

Dans ce régime de vitesse, la dissolution devrait être congruente (les constituants du verre passent simultanément en solution en conservant les rapports stœchiométriques du verre sain) et la formation de phases secondaires nulle ; ce cas limite n'est que rarement observé car certains éléments de très faible solubilité (par exemple le fer), recondensent ou précipitent rapidement.

Ce mécanisme de protonation et hydroxylation des sites à l'interface entre le verre sain et la solution est favorisé par l'augmentation du pH et de la température (suivant une loi d'Arrhenius).

Les dépendances en pH et température de la vitesse initiale sont généralement traduites par l'équation empirique suivante :

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

Pour le verre SON68 : k_+ = 1,2·10^8 g·m^{-2}·j^{-1}, n = –0,4 le coefficient de dépendance en pH et E_a = 76 kJ·mol^{-1} l'énergie d'activation apparente.

c) Chute de vitesse

La chute de vitesse est un régime transitoire intervenant après la vitesse initiale et conduisant au régime de vitesse résiduelle. Un ralentissement progressif du relâchement des éléments en solution est observé, la dissolution devient alors incongruente.

L'augmentation des concentrations en solution conduit à l'établissement d'un équilibre local au niveau de l'interface verre hydraté/solution et à une réorganisation des atomes de silice partiellement hydrolysés de surface en un gel plus ou moins dense. Une recondensation d'une partie des éléments de la solution, comme Si ou Al, contribue aussi à la formation du gel. Ce matériau amorphe et poreux limite le transport des espèces depuis/vers la solution et constitue un frein cinétique. Dans ces conditions, la vitesse d'altération peut chuter de plusieurs ordres de grandeur (Gin, Beaudoux, et al. 2012).

Selon une approche purement thermodynamique, la chute de vitesse résulte de la diminution d'affinité de la solution à hydrolyser le verre. La solution se saturant

progressivement en éléments relâchés par le verre, l'écart des potentiels chimiques entre la solution et le verre, véritable moteur de la réaction d'hydrolyse, diminue. La chute de vitesse est donc en partie décrite par un terme d'affinité où *Q* et *K* se rapportent à la phase qui contrôle la dissolution du verre :

$$v = v_0 \cdot \left(1 - (Q/K)^{\alpha}\right)^{\beta}$$

Avec K le produit de solubilité de la phase contrôlant l'altération et Q le produit ionique des ions dissous entrant dans la composition de cette phase. Ce terme traduit une chute de la vitesse d'altération d'autant plus rapide que l'état stationnaire est proche et donc quand Q tend vers K. Les coefficients α et β, liant la vitesse de l'étape cinétiquement limitante à la vitesse de dissolution globale du matériau, sont rarement explicités et souvent pris égaux à 1. La détermination de la composition de la phase contrôlant l'altération du verre est un point clé. Si, historiquement, seul le silicium était pris en compte, les développements récents démontrent la nécessité de considérer les autres éléments du gel dans des proportions qui dépendent de la chimie de la solution et de celle du verre (Munier et al. 2004; Frugier et al. 2008; Gysi and Stefansson 2012; Fournier 2015).

d) Vitesse résiduelle

Le ralentissement de la vitesse d'altération conduit au régime de vitesse résiduelle *Vr* dans lequel la vitesse n'évolue pas, ou très peu. La valeur de la vitesse pendant le régime de *Vr* dépend de nombreux paramètres, notamment la composition du verre (Fleury 2013b). Elle est généralement inférieure de trois à quatre ordres de grandeur à la vitesse initiale. Deux mécanismes sont avancés pour expliquer le maintien de cette vitesse (Frugier et al. 2006a; Chave et al. 2007b) :

- La diffusion réactive des éléments à travers la couche de gel qui conduit à une vitesse évoluant en $t^{-0,5}$.
- La précipitation des phases secondaires en équilibre avec la solution, qui fait diminuer les concentrations des éléments en solution. Ce phénomène contribue à entretenir la dissolution du verre à une vitesse constante directement liée à la cinétique de précipitation des phases. En cas de fortes précipitations et si la solution ne constitue plus un réservoir suffisant, la formation de phases secondaires peut se faire au détriment du gel, ce dernier perdant tout ou partie de son caractère protecteur.

e) Reprise d'altération

La reprise d'altération correspond à une augmentation de la vitesse après le régime de chute de vitesse et est généralement associée à la précipitation massive de minéraux de la famille des zéolites (Fournier 2015; Fournier, Gin, and Frugier 2014). La formation de ces

phases, qui se fait au détriment du gel et de son caractère protecteur, entretient le mécanisme d'hydrolyse des éléments formateurs (Si, Al…). Tout d'abord limitée cinétiquement par la nucléation des zéolites, cette réaction s'accélère ensuite fortement si le verre est riche en alcalin et que l'altération supplémentaire conduit à une augmentation du pH de la solution. La reprise d'altération n'est cependant observée que dans des conditions extrêmes (pH > 10,5 et T > 90 °C pour le verre nucléaire SON68) et la vitesse d'altération qui en résulte ne dépasse jamais la vitesse initiale.

1.2 LES ANALOGUES NATURELS ET ARCHEOLOGIQUES

Il est reconnu de longue date que les extrapolations à long terme de la sûreté d'un stockage de déchets nucléaires ne peuvent se baser uniquement sur des recherches conduites à court terme en laboratoire (Ewing 1979; Jantzen 1992; Lapham, Holloway, and Delaney 1984; Libourel et al. 2011).
L'approche qui fait consensus dans la communauté internationale repose sur différents axes :

- Des expériences paramétriques qui permettent l'identification des mécanismes et la quantification de l'influence de différents paramètres dans des systèmes « simples » et bien contrôlés ;
- De la modélisation qui vise à identifier les mécanismes prépondérant à prendre en compte pour l'extrapolation des données acquises à court terme sur de plus longues périodes de temps et des géométries différentes ;
- Des expériences, dites intégrales, menées dans un environnement complexe reflétant le milieu naturel. Ce genre d'expérience est menée, par exemple, *in situ*, au laboratoire souterrain du site de Bure (Meuse/Haute-Marne) et vient en validation des modèles précédemment construits ;
- L'étude d'analogues naturels par lesquels la pertinence de la méthodologie d'évaluation du comportement à long terme du verre ainsi que les prédictions des modèles peuvent être testées sur des échéances de temps adéquates.

Un analogue naturel ou archéologique est un système âgé de plusieurs centaines à plusieurs millions d'années qui a subi durant son existence des processus d'altération similaires au système nucléaire d'intérêt. Dans leur substance (composition, âge, dimension, etc.), ces systèmes peuvent néanmoins être différents (Poinssot and Gin 2012). Dans la situation qui nous intéresse ici, il doit s'agir d'un matériau ayant été altéré sur le long terme par des mécanismes similaires à ceux décrits précédemment pour l'altération

du verre nucléaire. Des expériences à court terme en milieu contrôlé permettent un paramétrage du modèle prédictif et les résultats des calculs du modèle ainsi modifié sont confrontés aux observations faites sur l'analogue naturel. Si le modèle rend correctement compte des mécanismes et de la cinétique d'altération de l'analogue naturel sur le long terme, cela démontre la bonne compréhension de la phénoménologie de l'altération des verres. La confiance accordée aux prédictions du modèle sur les verres nucléaires s'en trouve renforcée (Libourel et al. 2011).

Les recherches sur les analogues naturels ont été initiées par Brookins et Ewing (Brookins 1976; Ewing 1979). Ces matériaux ont tout d'abord joué un rôle essentiel dans le développement de modèles opérationnels, en permettant d'identifier l'influence de nombreux paramètres géologiques comme la transformation de minéraux métastables, le transport des éléments dans les sols, ou encore le développement de fractures dans la roche sur le stockage (Petit et al. 1990). À l'inverse, l'identification de processus ne jouant pas de rôle sur l'évolution à long terme du site de stockage a permis de les négliger lors du choix de l'emplacement du site (Menager 1992).

Il existe de nombreux matériaux vitreux ayant vieilli dans la nature sur une échelle de temps très large : les verres volcaniques (basaltiques et obsidiennes), les verres d'origine anthropique (fabriqués par l'Homme il y a quelques centaines à quelques milliers d'années) et les verres industriels. Cette multiplicité engendre un spectre de résultats très large et démontre également l'importance des paramètres de compositions et d'environnements lors de l'étude du comportement à long terme de matériaux vitreux.

1.2.1 Les analogues archéologiques

Comme les verres naturels, les verres archéologiques sont des candidats plausibles à l'analogie avec les verres nucléaires, mais seul un nombre relativement restreint d'études ont pour l'instant vu le jour. S'ils sont moins anciens que les verres naturels, ces verres présentent l'intérêt d'offrir un historique et des conditions d'altération pouvant être mieux connus. En plus de l'étude du comportement à long terme des verres nucléaires, ces verres sont également étudiés dans un contexte de conservation du patrimoine, comme par exemple les vitraux d'églises (Sterpenich and Libourel 2001).

1.2.1.1 Le verre des Embiez

Des blocs de verre anciens (1 800 ans) ont été découverts dans une épave gisant par 56 mètres de fond dans la mer Méditerranée, au large de l'île des Embiez (Foy and Jézégou

1997). Ces blocs n'ont pas été recuits lors de leur élaboration et sont donc fortement fracturés, présentant là une forte analogie morphologique avec le verre nucléaire. Il s'agit d'un verre sodo-calcique composé de 70 % en masse d'oxyde de SiO_2, 17 % massique de Na_2O et 8 % massique de CaO, qui a été altéré dans des conditions stables et connues avec précision (T = 10 °C, t = 1 800 ans, pH = 7.8). Après des caractérisations approfondies des échantillons de verre archéologique des Embiez, Verney-Carron (Verney-Carron 2009) a pu paramétrer le modèle GRAAL (Frugier et al. 2008) pour le système considéré et comparer les résultats du modèle aux observations faites sur l'analogue. Cette étude a confirmé la bonne prise en compte par le modèle des phénomènes locaux pouvant survenir dans les fissures, comme de la sursaturation, ou bien la diffusion de l'eau dans des milieux très confinés. Elle permet de conclure que l'altération de ces verres archéologiques dans le milieu naturel, sur le long terme, repose sur un fort couplage chimie/transport. Ces conclusions ont pu être transposées aux colis de verre nucléaire, fracturés par des contraintes thermiques lors du refroidissement (Verney-Carron, Gin, and Libourel 2008).

1.2.1.2 Le laitier de haut-fourneau de Glinet (Normandie)

Des laitiers de hauts-fourneaux, provenant d'un site sidérurgique du XVI^{e} siècle (Glinet, Normandie) et altérés dans un milieu argileux riche en fer et saturé en eau en condition anoxique ont été étudiés par (Michelin 2011). Ils comportent des zones vitreuses dans lesquelles des inclusions de fonte, corrodées par l'eau, ont pu être observées pour comprendre l'influence du fer sur les mécanismes et les cinétiques d'altération du verre. Même si les compositions diffèrent, l'analogie avec le stockage du verre nucléaire est forte : dans les deux cas, le verre s'altère en présence de fer et dans un environnement argileux et anoxique.

Après caractérisation des objets archéologiques, particulièrement les interfaces entre le verre et les produits de corrosion au sein des fissures, un scénario d'altération a pu être proposé. Il comporte différents mécanismes qui seraient à l'origine des faciès d'altération observés : la précipitation de carbonate de fer, l'hydratation du verre et l'interdiffusion, l'hydrolyse du réseau silicaté et enfin, la précipitation de silicate de fer (Michelin et al. 2015).

Des expériences d'altération sur des verres de synthèse de composition et de structure similaires aux verres archéologiques ont été menées afin de mieux comprendre l'effet du fer sur l'altération. Il a été mis en évidence que c'est la précipitation du silicium sur les produits de corrosion à base de fer qui contribue à entretenir l'hydrolyse du réseau vitreux (en condition de stockage géologique, le sur-conteneur en acier est une source importante

de fer). Ce phénomène doit être pris en compte dans les modèles prédictifs, car il peut conduire à augmenter significativement l'altération du verre sur le long terme.

1.2.2 Les analogues naturels

Les caractéristiques des verres naturels dépendent de leur teneur en silice, qui influe sur leur viscosité et donc sur la trempe nécessaire à leur vitrification. Les verres basaltiques sont issus des laves peu riches en silice et donc les plus fluides. Les verres basaltiques sont des verres « courts », c'est-à-dire que le domaine de température où il y a absence de cristallisation est restreint. Les laves doivent donc être refroidies rapidement par de l'eau pour pouvoir engendrer du verre en larges proportions. Une trempe à l'air des verres basaltiques est cependant possible (ex : mousse où cheveux de Pelé à Hawaii) Les laves riches en silice étant très visqueuses, elles ne vont pas nécessiter un refroidissement très rapide pour rester vitreuses. Ce refroidissement peut être assuré par l'atmosphère, ce qui donne naissance à des verres « longs » dits rhyolitiques, ou obsidienne.

1.2.2.1 Les obsidiennes

L'obsidienne est un verre naturel riche en silice, souvent formé et altéré en conditions subaériennes. Les magmas à l'origine de ces verres sont issus de la fusion partielle de la croûte continentale ou du manteau. Les épaisses coulées de lave qui en résultent vitrifient au contact de l'air. La composition moyenne d'une obsidienne est très éloignée de celle du verre nucléaire : les oxydes de silice et d'alumine constituent environ 90 % de l'obsidienne alors que le verre nucléaire contient beaucoup plus de bore, de fer, d'alcalins, d'alcalino-terreux et de cations modificateurs de réseau (Crovisier, Advocat, and Dussossoy 2003). Cette différence de composition - principalement la plus faible teneur en modificateur de réseau – influe sur la durabilité chimique de l'obsidienne. Ainsi des mesures réalisées par (Techer 1999) sur une obsidienne synthétique ont montré que la vitesse initiale d'altération de l'obsidienne est de 0.016 $g.m^2.j^{-1}$ à pH 8 et 90 °C, soit soixante fois moins que celle du verre nucléaire. En conséquence, les épaisseurs d'altération sont très faibles et difficilement caractérisables.

L'évolution de la vitesse initiale d'altération de l'obsidienne en fonction de la température montre une rupture de pente délimitant deux domaines possédant des énergies d'activation associées bien distinctes. Entre 2,5 et 100 °C, l'énergie d'activation est de 101 $kJ.mol^{-1}$, alors qu'elle est de 33 $kJ.mol^{-1}$ entre 100 et 300 °C. Une telle variation de l'énergie

d'activation traduit un changement de mécanisme pilotant l'altération aux premiers instants. Cette variation n'est pas observée pour les verres basaltiques et nucléaires.
Toujours à 90 °C et à fort progrès de réaction, Techer observe une chute de vitesse d'un facteur 1 300 comparé à la vitesse initiale d'altération. L'amplitude de la chute de vitesse est légèrement inférieure à celles observées pour les verres nucléaires ou basaltiques, qui sont de quatre ou cinq ordres de grandeur. Magonthier *et al.* ont mis en évidence que, comme pour le verre nucléaire, le mécanisme qui contrôle l'altération à long terme est la diffusion réactive des éléments à travers la pellicule d'altération (Magonthier, Petit, and Dran 1992). Cependant, les différences cinétiques et les difficultés de caractérisation des très fines couches formées ne font pas de l'obsidienne une bonne candidate à l'analogie.

1.2.2.2 Les verres basaltiques

Les verres basaltiques ont été proposés pour la première fois comme analogues naturels de l'altération des verres borosilicatés nucléaires par Ewing (1979) et ont été depuis communément admis comme référence pour l'étude du comportement à long terme des verres nucléaires. Ils sont constitués environ pour moitié de silice, ce qui est proche des teneurs que l'on retrouve dans les verres du domaine R7T7, mais le verre nucléaire est un borosilicate riche en alcalins, alors que le verre basaltique est un aluminosilicate riche en alcalino-terreux. Le verre basaltique provenant d'éruptions volcaniques, on peut le trouver dans un environnement continental comme dans un milieu marin et sous toutes les latitudes. Les conditions d'altération sont donc multiples et variées, ce qui peut constituer un avantage pour déconvoluer l'effet d'un paramètre en particulier. En échange d'une telle diversité d'âges et d'environnements, il est très difficile de connaître précisément le passé des échantillons de verres basaltiques.
La source principale de verre basaltique se trouve là où l'activité volcanique de la Terre est la plus concentrée, c'est-à-dire sur les bordures des plaques tectoniques, au niveau des dorsales médio-océaniques. Le centre de ces dorsales, appelé rift, est une zone de volcanisme sous-marin très active qui produit des *pillow lavas* (lave en coussins) en quantité. Ces roches possèdent un cœur constitué de minéraux cristallisés, généralement des amphiboles, pyroxènes, plagioclases ou olivines (Crovisier, 1989), entourés d'une couche millimétrique de verre.
Du verre basaltique peut également être produit lors d'éruptions sous-glaciaires, comme représenté sur la figure 1.2 : après avoir fait fondre la glace, la lave forme une couche de *pillow lavas* (A) dont les dégagements gazeux peuvent provoquer une explosion (B). La lave alors émise forme un verre fragmenté au contact de l'eau de fonte du glacier. Finalement, la lave parvient à la surface et la dernière étape de l'éruption est subaérienne (C). La lave

forme alors des coulées de basalte qui, si elles entrent au contact du glacier, forment à leur tour des *pillow lavas*. La structure ainsi développée (D) est dénommée *tafelberg*, ou *table mountain*.

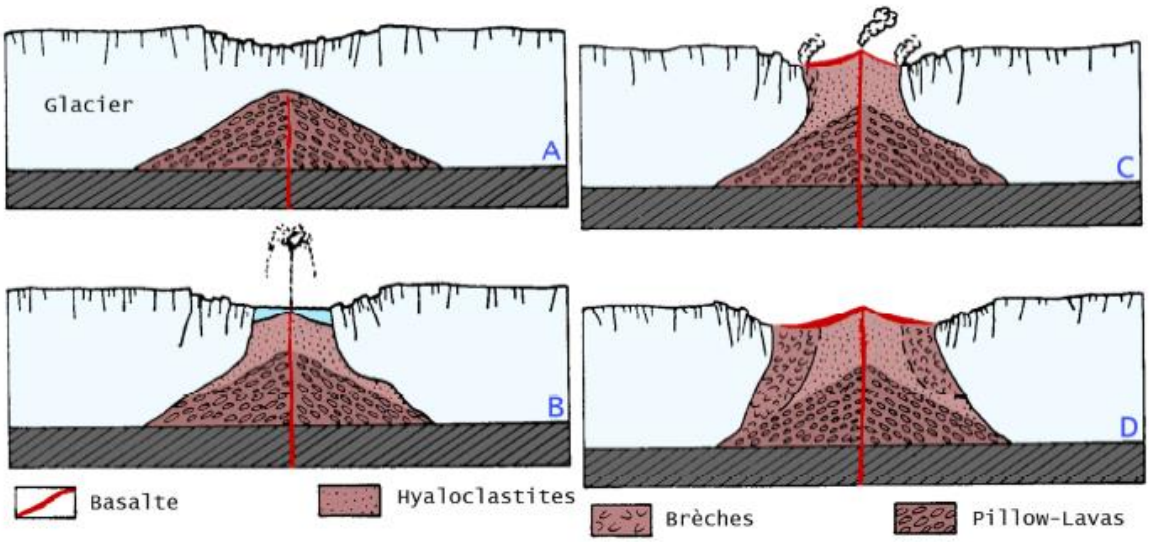


Figure 1.2 - Formation sous-glaciaire des verres basaltiques (Crovisier, 1989)

En parallèle de l'analogie avec le verre nucléaire, la communauté scientifique étudie l'altération à long terme des verres basaltiques car ils jouent un rôle prépondérant dans la balance chimique des océans (Morin, Vigier, and Verney-Carron 2015), ou bien la stabilité des versants des volcans (Schiffman et al. 2006). Les verres basaltiques contiennent également des indices pour mieux comprendre l'histoire de la planète Mars (Minitti et al. 2007). Enfin, l'étude des interactions eau/roche constitue une voie de recherche pour la séquestration géologique du dioxyde de carbone (Gysi and Stefansson 2012).

1.2.3 Analogie verre nucléaire, verre basaltique - comparaison des données de la littérature

Cette partie vise à comparer les données cinétiques disponibles dans la littérature pour chaque mécanisme entre un verre basaltique synthétique de référence VBB et le verre nucléaire SON68 (composition dans le tableau 1.1). Toutes les données discutées ici figurent à la fin de cette partie dans un tableau récapitulatif (tableau 1.2).

Tableau 1.1 *- Composition (% massique) du Verre Basaltique synthétique de référence dopé au Bore VBB et du verre nucléaire SON68*

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	TiO_2	B_2O_3	SrO	K_2O	MnO_2	P_2O_5

VBB	54,4	15,8	9,8	8,1	5,9	2,6	1,6	1,0	0,4	0,2	0,2	0,1
SON68	45,5	4,9	2,9	4,0	-	9,9	-	14	0,3	-	0,7	0,3

SON68 contient d'autres éléments mineurs

1.2.3.1 Vitesse d'interdiffusion

Les premiers instants d'altération du verre basaltique en solution aqueuse laissent place aux mécanismes d'hydratation et d'interdifffusion, puis d'hydrolyse. Le processus d'hydratation/interdiffusion est caractérisé par un coefficient de diffusion apparent de l'eau dans le verre sain qui a été déterminé dans la thèse de B. Parruzot (2014) sur des pastilles de verre altérées à S/V = 1 cm^{-1} en système fermé par la méthode décrite dans (Rebiscoul et al. 2007). Il est observé que les coefficients de diffusion apparents de l'eau dans le verre basaltique sain sont du même ordre de grandeur que les coefficients de diffusion obtenus dans des verres borosilicatés – entre 10^{-20} et 10^{-22} $m^2.s^{-1}$ (Lutze and Grambow 1992). Comme pour le verre SON68, ces coefficients varient avec la température entre 4 et 60 °C, selon une loi d'Arrhenius, avec une énergie d'activation associée de 43,2 ± 8,6 $kJ.mol^{-1}$, soit environ deux fois moins que celle du verre SON68, qui est de 83 $kJ.mol^{-1}$ (Chave et al. 2007b). Parruzot relie ce résultat aux différences de composition et de structure. Le verre basaltique contient moins d'alcalins, moins d'oxygène non pontant par atome de Si (0,12 contre 0,25 pour le verre SON68) et plus de Ca, d'Al et de Fe que le verre SON68. Le verre basaltique présente donc un réseau vitreux beaucoup plus rigide que le verre nucléaire. Ces différences pourraient expliquer une diminution du poids du mécanisme d'interdiffusion (moins d'alcalins) et une diminution de la vitesse d'interdiffusion (réseau plus polymérisé) dans le cas du verre basaltique, par rapport au verre SON68.

1.2.3.2 Vitesse initiale

Rapidement, la vitesse d'interdiffusion chute pour laisser place au mécanisme d'hydrolyse à l'origine de la vitesse initiale. Ce mécanisme montre une dépendance à la température selon une loi d'Arrhenius (figure 1.3) (Techer, 1999), avec une énergie d'activation associée de 72.4$kJ.mol^{-1}$. Elle est très proche de celle du SON68, qui est de 71 $kJ.mol^{-1}$ (Advocat, 1991). Ces énergies sont constantes sur une plage de température de 3 à 300 °C, ce qui implique qu'un unique mécanisme est à l'œuvre à l'instant initial de l'altération de ces deux verres : l'hydrolyse en surface du réseau silicaté.

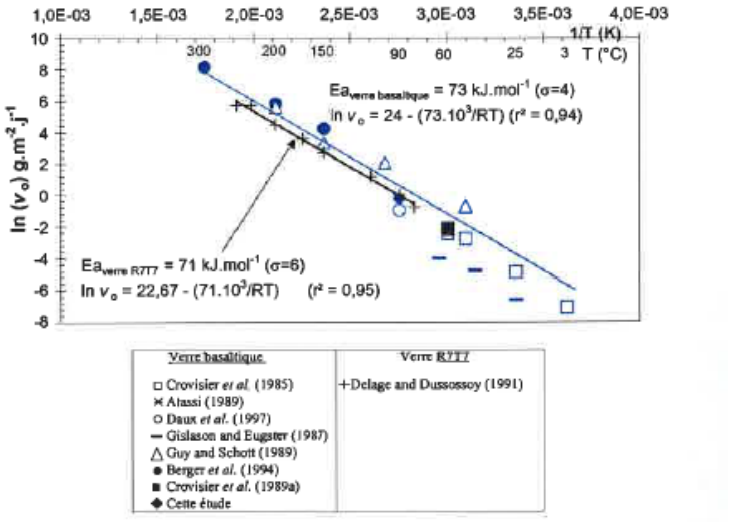


Figure 1.3 - Évolution de la vitesse initiale d'altération V_0 du verre basaltique et du verre nucléaire de référence en fonction de l'inverse de la température (Techer, 1999)

La vitesse initiale du verre basaltique synthétique à 90 °C et en eau pure est de 0,75 $g.m^2.j^{-1}$, alors que celle du SON68 dans les mêmes conditions est de 0,9 $g.m^2.j^{-1}$ (Advocat, 1991). Du point de vue des mécanismes initiaux d'altération, le verre basaltique synthétique est donc un bon analogue du verre nucléaire.

1.2.3.3 Chute de vitesse

Techer (1999) a étudié la chute de vitesse du verre basaltique synthétique au cours d'expériences de lixiviation en milieu statique à S/V ≈ 340 cm^{-1}. La chute observée est de trois ordres de grandeur à 25 °C au bout d'un an et de quatre ordres de grandeur à 90 °C après dix mois. Si les valeurs de vitesses ne sont pas égales, l'amplitude de cette chute de vitesse est comparable à celle observée pour le verre nucléaire (figure 1.4), qui est de quatre ordres de grandeur à 90 °C après 280 jours à un S/V = 200 cm^{-1} (Advocat, 1991).

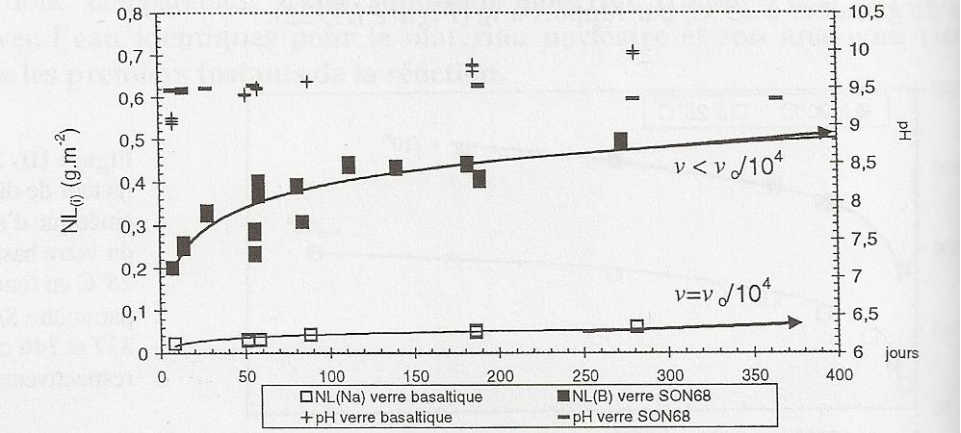


Figure 1.4 - Évolution du pH et de la cinétique d'altération du verre basaltique et du verre nucléaire SON68 à 90 °C (Techer, 1999)

Les résultats expérimentaux présentés ici soulignent la similitude de l'évolution de la cinétique d'altération du verre nucléaire et du verre basaltique synthétique à l'échelle du laboratoire. Comme pour le verre nucléaire, la chute de vitesse est corrélée à l'augmentation de l'activité de l'acide orthosilicique H_4SiO_4 en solution. En première approximation, on peut considérer la silice amorphe comme phase siliceuse contrôlant l'affinité de la solution à altérer le verre basaltique de la même manière que pour le verre nucléaire.

Lors de l'altération du verre basaltique en eau pure, le pH atteint très rapidement une valeur basique. Le pH augmente de façon continue et importante au cours du temps, suite à l'augmentation des teneurs en alcalins de la solution. Une telle augmentation de pH, non observée pour le verre nucléaire car les solutions sont tamponnées par la présence de bore (couple $B(OH)_3$ / $BO(OH)_2^-$), peut conduire à la formation de phases types zéolites.

1.2.3.4 Vitesse résiduelle

La vitesse résiduelle d'altération étant en partie limitée par le transport des ions à travers la couche d'altération, il est intéressant de comparer les propriétés de transports des pellicules d'altération des deux verres.

Parruzot a remis en eau pure des poudres de verres basaltiques préalablement altérés en régime de vitesse résiduelle pendant environ 1 000 jours (Parruzot et al. 2015). Ces expériences visent à déterminer le coefficient de diffusion apparent des éléments relâchés par le verre au travers de la couche d'altération. La comparaison des coefficients de diffusion ainsi obtenus (de l'ordre de 10^{-25} $m^2.s^{-1}$ à 90 °C) avec ceux mesurés à faible progrès de réaction montre une diminution du coefficient de diffusion apparent d'environ deux ou trois ordres de grandeur. Cette diminution peut être reliée à la limitation du transport de l'eau et des ions due à l'existence de la pellicule d'altération formée lors de ces expériences à plus fort progrès de réaction.

L'application d'une loi d'Arrhénius aux vitesses déduites des coefficients de diffusion conduit à une énergie d'activation de l'ordre de 55 kJ.mol^{-1}. Cette valeur est très supérieure à 20 kJ.mol^{-1}, valeur maximale attendue pour un phénomène de diffusion des ions dans un liquide. Comme pour le verre nucléaire SON68, il convient plutôt ici aussi de parler de diffusion réactive, les espèces chimiques provenant de la dissolution du verre et l'eau interagissant fortement avec la pellicule d'altération (Chave et al. 2007b).

Les valeurs de vitesse atteintes pour le verre basaltique dans ce régime cinétique sont de l'ordre de 10^{-5} g.m^2.j^{-1} à 90 °C (Parruzot, 2014 ; Techer, 1999), soit environ un ordre de grandeur inférieur à celles du verre SON68 (Gin, Angeli, et al. 2012).

Les phases formées lors de l'altération du verre VBB en régime de vitesse résiduelle sont identifiés par Parruzot comme des argiles de la même famille que celles se formant lors l'altération de verres basaltiques naturels par les eaux météorique ou marine : des smectites di ou trioctaédriques telles que des nontronites ou des saponites (Parruzot et al. 2015; Crovisier, Advocat, and Dussossoy 2003; Stroncik and Schmincke 2002). Dans le cas du SON68, sont principalement observés des phyllosilicates, des phosphates, des silicates de calcium hydratés et des zéolites.

Ces expériences n'ont cependant été conduites que dans un domaine de pH basique (pH imposé par le verre en système fermé). Afin d'être extrapolées au milieu environnemental, il conviendra de tester la validité de ces conclusions à un pH proche de la neutralité.

1.2.3.5 Extrapolation aux temps géologiques

Le verre basaltique synthétique de référence VBB a été mis au point afin de s'affranchir de la grande variabilité de composition des verres basaltiques naturels (figure 1.5). L'étude phénoménologique de l'altération et les expériences permettant l'acquisition des données thermodynamiques et cinétiques sont réalisées sur ce verre synthétique. Ces études visant à paramétrer un modèle dont les calculs seront confrontés aux échantillons naturels anciens, il est primordial d'étudier et de valider la représentativité de ce verre de synthèse.

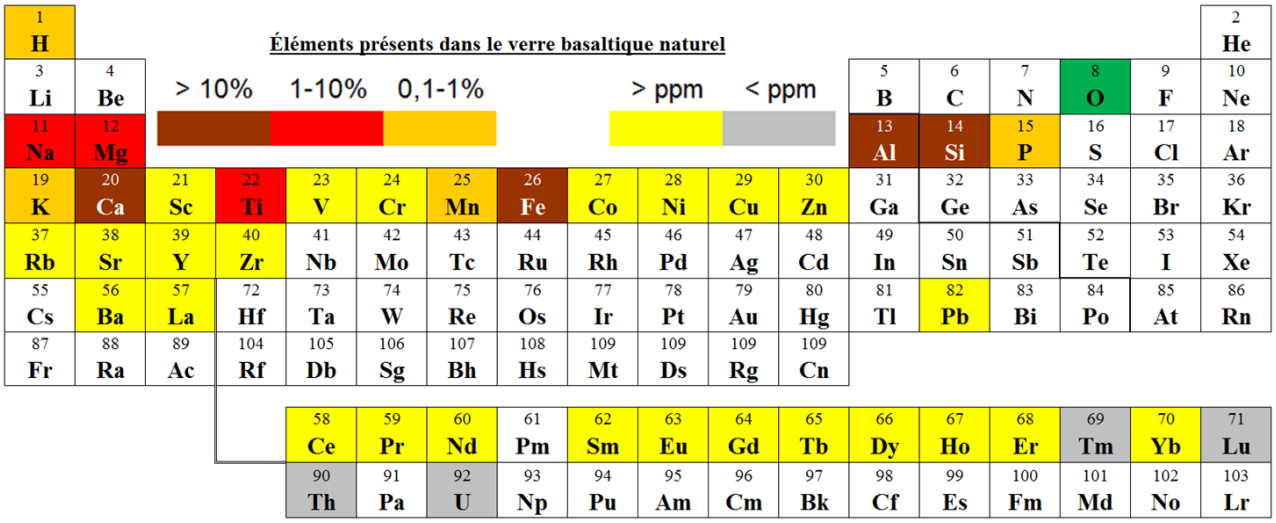


Figure 1.5 - *Éléments présents dans les verres basaltiques naturels : cas des verres islandais (Crovisier 1989; Le Gal 1999; Daux 1992) de Parruzot (2014)*

Certaines incohérences relevées par la littérature entre expériences de laboratoire et données de terrain (Techer, Lancelot, et al. 2001; Hellmann et al. 2012) témoignent de la complexité d'étudier l'altération à long terme de matériaux naturels en laboratoire. Afin d'établir des passerelles court terme/long terme et laboratoire/milieu naturel, B. Parruzot a étudié le régime de vitesse résiduelle d'altération de verres basaltiques synthétiques (Parruzot et al. 2015), puis a extrapolé les données recueillies aux conditions environnementales (Parruzot 2014). La comparaison avec l'altération observée sur des échantillons naturels démontre un bon accord avec la vitesse d'altération obtenue par Parruzot sur des verres synthétiques, légitimant ainsi l'utilisation de ce verre de synthèse pour le paramétrage d'un modèle prédictif. D'autres différences entre matériaux naturels et synthétiques, telles que le degré d'oxydation du fer, ou la présence d'eau intégrée dans le réseau vitreux, ont été étudiées par Parruzot sans que des effets notables sur l'altération n'aient pu être identifiés.

Tableau 1.2 - Comparaison des données cinétiques de la littérature pour les verres SON68 et VBB

	SON68					VBB				
Vitesse initiale										
	pH 3					**pH 3**				
D_{H20}	**4 °C**	**30 °C**	**40 °C**	**50 °C**	**60 °C**	**4 °C**	**30 °C**	**40 °C**	**50 °C**	**60 °C**
	-	-	-	$5{,}1.10^{-20}$	-	4.10^{-22}	3.10^{-21}	4.10^{-21}	5.10^{-21}	1.10^{-20}
($m^2.s^{-1}$)	(Rébiscoul et al. 2007)					(Parruzot, 2014)				
Ea coefficient de diffusion	83					43,2				
(kJ.mol^{-1})	(Chave 2008b)					(Parruzot, 2014)				
Ea échange ionique	45					-				
(kJ.mol^{-1})	(Chave 2008b)									
V_0 90 °C eau pure	0,9					0,75				
g.m^2.j^{-1}	(Advocat, 1991)					(Techer, 1999)				
Ea hydrolyse	71					72,4				
(kJ.mol^{-1})	(Delage and Dussossoy 1991)					(Techer, 1999)				
Vitesse résiduelle										
$D_{traceur\ 90°C}$	~10^{-22}					~10^{-25}				
($m^2.s^{-1}$)	(Gin *et al.*, 2012)					(Parruzot, 2014)				
Ea coefficient de diffusion	85,3					55,0				
(kJ.mol-1)	(Chave, 2008)					(Parruzot, 2014)				
V_r 90°C	$1{,}70.10^{-4}$					1.10^{-5}				
g.m^2.j^{-1}	(Frugier *et al.*, 2006)					(Parruzot, 2014)				

1.3 MODELISATION DE L'ALTERATION DES VERRES EN PHASE AQUEUSE

Cette partie tente de dresser un historique (non exhaustif) de la modélisation phénoménologique de l'altération des verres par l'eau. La modélisation dans ce domaine est passée d'une approche initiale purement thermodynamique à une approche couplant la cinétique, le transport et la géochimie. Cette évolution s'est faite grâce aux efforts de compréhension portés sur le régime de chute de vitesse et de vitesse résiduelle. Il a tout d'abord été pris en compte un effet pilote de l'affinité vis-à-vis de la solution, puis un effet de la pellicule d'altération qui constitue un frein cinétique au transport des ions.

1.3.1 Premiers modèles sur les verres basaltiques

Si les verres basaltiques peuvent servir à valider les modèles prédictifs, ils peuvent également être utilisés pour bâtir des modèles empiriques. Les premiers modèles ont été développés à partir de l'étude de l'altération en conditions statiques des verres nucléaires et par observation de verres basaltiques naturels pour lesquels des analogies de comportement avec les verres nucléaires sont mises en évidence (Crovisier et al. 1985). Les bases de données étant plus complètes pour les verres naturels que pour les verres nucléaires, un modèle géochimique prédisant la nature des phases secondaires ainsi que l'épaisseur de la couche d'altération a pu voir le jour. Les résultats du modèle ont ensuite été comparés, avec succès, aux observations faites sur des gels obtenus à différentes températures (de 3 à 90 °C) et durées (de 70 à 600 jours). Ce modèle, bien que purement empirique et ne proposant pas de loi générale, a posé les bases de la réflexion sur les mécanismes élémentaires qui pilotent l'altération.

1.3.2 Modèle de Grambow - Première loi cinétique

En 1985, Grambow propose une loi générale d'altération pour les verres nucléaires borosilicatés (Grambow 1985). En étudiant les concentrations en solution du silicium conjointement avec l'avancement de l'altération des verres, Grambow y a vu une corrélation directe : l'altération semble marquer le pas quand l'activité du silicium en solution (présent majoritairement sous forme de H_4SiO_4) se stabilise. Il interprète cela comme l'établissement d'un équilibre local à l'interface réactionnelle verre/gel impliquant un « complexe activé critique de surface ». La théorie de l'état de transition (Eyring 1935) suppose qu'une réaction élémentaire implique la formation d'un complexe activé, qui

correspond à un maximum d'énergie, qui se transforme ensuite en produit final. C'est la décomposition irréversible du complexe activé en produits de réaction qui contrôle la vitesse globale de réaction. Cette interprétation a pour conséquence qu'une réaction chimique ayant lieu à la surface du verre, en l'occurrence la rupture de la dernière liaison Si-O-Si, est considérée comme limitante de l'altération et, pour la première fois, une loi cinétique du premier ordre a pu être définie :

$$Matrice - O - Si(OH)_3 + H_2O \rightarrow Matrice\text{ - }OH + H_4SiO_4\ (aq)$$

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

Où k^+ est la constante de vitesse, a_{H+} l'activité en protons de la solution, a_{H4SiO4} l'activité de l'acide orthosilicique et a^*_{H4SiO4} l'activité de l'acide orthosilicique à saturation. Ces paramètres sont déterminés expérimentalement.

Ce modèle est, comme celui de Crovisier, basé sur de l'observation expérimentale macroscopique et fait l'hypothèse de mécanismes à l'échelle moléculaire. De plus, le formalisme mathématique proposé, introduit par Aagaard et Helgeson pour la dissolution de minéraux (Aagaard and Helgeson 1982), est en contradiction avec l'observable : même si il reproduit correctement la chute de vitesse, la loi induit une vitesse nulle quand l'activité de l'acide orthosilicique en solution devient égale à l'activité à saturation, alors qu'en réalité, une vitesse résiduelle est observée. Grambow a donc dû ajouter une vitesse résiduelle à long terme $V_\infty(t)$ *ad hoc* à l'équation de vitesse. Ceci constitue l'une des limites de cette approche dans l'optique d'établir un modèle robuste de l'altération de matériau borosilicaté.

1.3.3 L'approche de Bourcier

Bourcier *et al.* ont constaté que c'est la dissolution du gel qui constitue l'étape cinétiquement limitante, et non celle du verre (Bourcier et al. 1990). Ils ont donc choisi de décrire un équilibre entre la solution et une couche formée à partir d'éléments solubilisés, puis précipités en surface du verre. Pour rendre compte avec le plus de justesse possible des concentrations observées en solution, ils ont décidé de modéliser cette couche par un gel aluminosilicaté décrit alors comme une solution solide de composants amorphes et/ou hydroxydes. L'affinité de la solution à dissoudre le verre est donc calculée à partir des produits de solubilité des différents pôles choisis pour participer à la solution solide. En fonction des conditions expérimentales (T, pH, composition du verre et de la solution), des pôles adéquats sont choisis. La loi de vitesse s'écrit :

$$V_i = \frac{S}{V} \nu_i k \left(1 - \frac{Q_{gel}}{K_{gel}}\right)$$

Avec S/V le rapport surface de verre réactive sur le volume de solution altérante, ν le coefficient stœchiométrique associé à l'élément i dans le gel, Q_{gel} le produit ionique du gel et K_{gel} sa constante de solubilité.

Avec cette approche, tous les constituants du verre participant à la formation du gel sont pris en compte dans le calcul de la vitesse d'altération, et non plus seulement la silice. Couplé avec le code géochimique EQ3/6, le modèle corrèle bien l'augmentation des concentrations en solution des composants du gel avec la diminution d'affinité à la dissolution. En revanche, comme celui de Grambow, ce modèle souffre du formalisme choisi et donc du fait que lorsque la concentration en silice atteint l'équilibre en solution (Q = K), la vitesse apparente de dissolution devient nulle, bien que l'observable montre que le verre continue de s'altérer.

Bourcier *et al.* soulignent les points d'amélioration possible pour leur modèle : l'utilisation de bases de données thermodynamiques plus complètes et ensuite, l'utilisation de techniques d'analyses de surface plus performantes afin de mieux connaître la composition du gel et des phases néoformées pour pouvoir mieux contraindre le choix des pôles de la solution solide.

1.3.4 Le modèle de Berger

Pour Berger *et al. (Berger et al. 1994a)*, l'hydrolyse du verre est contrôlée par l'hydrolyse des oxydes formateurs de réseau tels que Si ou Al et, au lieu d'écrire un mécanisme global, ils envisagent l'existence de mécanismes parallèles et indépendants, un pour chaque formateur, avec des fonctions d'affinité associées. Selon leur théorie, plusieurs espèces différentes se retrouveraient, encore faiblement liées au verre, en surface de ce dernier. Ces espèces constitueraient des précurseurs de complexes activés.

Dans la théorie de l'état de transition décrite plus haut, il n'est généralement pas possible de déterminer la concentration du complexe activé à la surface du verre, mais on peut en détecter l'espèce précurseur qui a la même composition, mais moins d'énergie (Wieland, Wehrli, and Stumm 1988).

Avec cette approche, c'est le mécanisme le plus rapide qui contrôle la cinétique globale et, bien que ce soit également par une fonction d'affinité que l'évolution de l'altération est décrite, cette dernière est uniquement liée à la nature de la liaison la plus réactive, ici identifiée comme étant la liaison ≡Si-OH à pH neutre. Cette hypothèse permet de réduire le nombre d'éléments à prendre en compte et donc également le nombre de paramètres

du modèle. Berger *et al.* ont fait le choix de la silice amorphe comme phase pilotant l'affinité de la solution à hydrolyser le verre. Les auteurs ont également pris en compte la formation du gel, celui-ci consommant environ 2/3 de la silice disponible. La loi d'affinité qui en découle n'est pas généralisable car le facteur 0.66 de rétention du silicium (d'où l'exposant 0.33 sur les concentrations en solution dans l'équation) varie avec les conditions expérimentales. Ce modèle nécessite également un reparamétrage pour pouvoir être applicable à d'autres domaines de pH où la liaison ≡Si-OH n'est pas la plus réactive.

$$V = k^{+} C^{*}_{(i)} \left(1 - \left[\frac{a_{H4SiO4}}{K_{SiO2(am)}}\right]^{0.33}\right)$$

k+ est la constante de vitesse, $C^{*}_{(i)}$ la concentration du précurseur i (ex : ≡Si-OH pour le silicium) et $K_{SiO2(am)}$ est la constante de solubilité de la silice amorphe dans les conditions de pH et températures choisies.

1.3.5 Loi d'affinité vis-à-vis d'une couche hydratée pour les verres basaltiques

Daux *et al* poursuivent le travail de Bourcier *et al.* en impliquant dans la dissolution des verres basaltiques un état d'équilibre entre la solution et la couche de verre hydratée, enrichie en ions formateurs de réseau et formée par le relâchement en solution des cations modificateurs de réseau *(Daux et al. 1997)*. C'est cette couche de verre hydraté qui contrôle l'altération du verre. Contrairement aux verres nucléaires, la couche de verre hydratée à pu être caractérisée pour des verres basaltiques naturels et les auteurs utilisent les données thermodynamiques du gel lui-même. Ce modèle a permis de simuler correctement la vitesse d'altération de verres basaltiques au cours d'expériences menées en conditions dynamiques en solution enrichie en silicium à 90 °C sur un domaine de $pH_{25°C}$ de 7,8 à 8,3. Aucune validation n'a été faite pour un milieu moins confiné ou un domaine de pH différent.

$$V = V_0 (OH^{-})^{0.39} \left(1 - \frac{Q}{K_{VH}}\right)$$

Avec V_0 la constante de vitesse, Q le produit ionique des éléments constitutifs du verre hydraté et K_{VH} la constante de solubilité du verre hydraté.

1.3.6 Le modèle LIXIVER

L'importance de la pellicule d'altération sur la cinétique d'altération du verre ayant été mise en évidence expérimentalement de nombreuses fois (Bunker, Tallant, et al. 1988; Dran et al. 1989; Guy and Schott 1989), Advocat *et al.* l'ont intégré aux travaux découlant du modèle de Grambow pour l'étude de l'altération du verre nucléaire type R7T7 (Advocat *et al.*, 1991b). Pour la première fois, la modélisation de l'altération du verre en phase aqueuse a pris en compte la diffusion du silicium dans la solution interstitielle du gel (coefficient D_g dans l'équation). L'étape cinétiquement limitante est alors l'hydrolyse du verre sain par la solution porale du gel, elle-même enrichie en éléments du fait que le gel freine la diffusion des ions.

Le modèle, créé en 1993 et nommé LIXIVER, a permis d'évaluer les coefficients de diffusion du silicium qui varient entre 10^{-13} m².s⁻¹ et 10^{-20} m².s⁻¹ selon les essais et le degré de confinement de la solution. Si la première valeur est en bon accord avec une diffusion dans de l'eau porale, des coefficients de diffusion de l'ordre de 10^{-20} m².s⁻¹ correspondent à de la diffusion dans du solide. L'équation à la base de LIXIVER est la suivante :

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

Avec $V_0 = k^+ e^{-\frac{E_a}{RT}} 10^{n(T).\max(pH-7;0)}$, C_{Si} la concentration en Si totale, C^*_{Si} la concentration en Si totale à l'équilibre, D_g le coefficient du silicium dans le gel, f_{Si} le facteur de rétention du silicium dans le gel et e(t) l'épaisseur de verre altéré au temps t.

La chute de vitesse obtenue avec ce modèle intervient avant celle prédite par les modèles précédents. Ce résultat est directement imputable, non plus uniquement à un équilibre entre le verre et la solution, mais également au rôle de barrière diffusionnelle de la pellicule d'altération. Il est toutefois important de noter que, faute d'avoir pu caractériser le verre hydraté, les auteurs ont adapté arbitrairement la solubilité de la phase siliceuse choisie comme pilote de l'altération pour rendre compte des concentrations observées expérimentalement.

1.3.7 Les modèles GM2001 et 2003

En 2001, Grambow et Müller font la synthèse des différentes avancées dans la compréhension et la modélisation de l'altération du verre en phase aqueuse à travers un nouveau modèle appelé GM2001, amendé en 2003 (Grambow and Muller 2001). Ce dernier prend en compte de façon plus fine la formation de la pellicule d'altération par hydrolyse

et la rétention du silicium dans celle-ci. La pellicule est constituée d'une fine couche de verre hydraté, d'une couche de gel et, en surface, des phases secondaires néoformées. L'interface réactionnelle se forme selon deux mécanismes : premièrement, l'hydratation du verre par diffusion de l'eau et interdiffusion entre $H3O^+$(aq) et les modificateurs de réseau, puis dans un deuxième temps, la diffusion de la silice dans un gel poreux sans limitation cinétique.

Après un régime transitoire dominé par l'hydratation et l'interdiffusion, la corrosion du verre a lieu par hydrolyse du verre hydraté (assimilé à un complexe de surface siliceux) et se traduit par la formation d'un gel dont le développement s'interrompt lorsque la saturation en silicium est atteinte. Pendant l'étape d'hydrolyse, l'interface gel/solution est fixe et c'est la couche de verre hydraté, d'épaisseur constante, qui se déplace dans le verre sain, augmentant alors l'épaisseur du gel. La dissolution du verre est considérée comme isovolumique.

$$V = k^+ \left(1 - \frac{a_{Si}}{K_{SiO2}}\right)$$

Avec k^+ la constante de vitesse, a_{Si} l'activité de la silice en solution et K_{SiO2} la constante de saturation du complexe siliceux de surface.

Pour Grambow et Müller, le frein diffusif se situe dans la couche de verre hydraté qui présente des gradients de concentration pour les différentes espèces hydrogénées, tandis que le silicium diffuse quant à lui dans le gel d'altération. Le transport diffusif dans le gel est modélisé pour le silicium par la seconde loi de Fick :

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

Avec m_{Si} la molarité du silicium dissous et D_{Si} le coefficient de diffusion du silicium dans le gel.

Le modèle a pour but une unification des différentes approches et formalismes mathématiques avec une complexité nécessaire et suffisante et un nombre limité de paramètres. Un nombre restreint de paramètres d'entrée, pouvant tous être mesurés et non extrapolés, est un gage de robustesse pour le modèle. Ainsi, le modèle GM2001/2003 a le défaut de présenter de nombreux paramètres devant être acquis ou, à défaut, une description suffisamment précise de la zone réactive, ajustés pour correspondre au mieux aux données expérimentales. La chute de vitesse observée lors d'essais d'altération de verre WAK (verre nucléaire allemand, proche du SON68) en condition statique à 50 °C sur 100 jours à 10 cm^{-1} et à différents pH, de 2,5 à 9,0 a cependant été reproduite fidèlement par GM2001/2003, prouvant la pertinence du modèle. Aucune validation dans des conditions de vitesse résiduelle n'a été faite pour ce modèle.

1.3.8 Modélisation du gel d'altération - Approche de Munier

Munier *et al.* ont modélisé l'altération de deux verres simples – SiBAlNa et SiBAlNaCaZr, possédant les mêmes rapports molaires que le verre SON68 – à différents rapports S/V pendant 30 à 180 jours en utilisant le code KINDIS (Munier et al. 2004). KINDIS est un code géochimique, basé à la fois sur le principe d'équilibre thermodynamique et sur les lois physico-chimiques de dissolution et qui permet de simuler les réactions chimiques entre un ensemble de minéraux et une solution aqueuse (Madé 1991).
Reprenant le modèle GM2001/2003, les auteurs ont choisi de se focaliser sur la description du gel. La formation de ce dernier a été simulée par la précipitation, en équilibre avec la solution, d'une solution solide idéale à deux pôles, calcédoine et hydroxyde, chacun participant à la solution solide proportionnellement à son indice de saturation dans la solution. Avec ce choix de pôles, les concentrations expérimentales en silice et la composition du gel sont correctement modélisées. En utilisant un pôle métasilicate de calcium, la simulation de l'évolution des concentrations en solution du calcium est également très bonne. Munier *et al.* ont fait le choix d'affecter une grande solubilité aux phases sodiques de leur base de données dans KINDIS, ce qui empêche toute participation de ceux-ci à la solution solide et donc, contrairement à ce qui est observable, le gel modélisé ne contient pas de sodium et présente un déficit en compensateur de charge. Cet exemple souligne, une fois de plus, l'importance du choix des pôles lors d'une telle modélisation.

1.3.9 Le modèle GRAAL

Le bref historique dressé jusqu'ici a montré que les premiers modèles ont fait reposer le comportement à long terme du verre sur des réactions de surface et considèrent l'écart à la saturation vis-à-vis d'une phase silicatée (silice amorphe, verre hydraté, gel…) comme pilote de l'altération du verre. Grâce à l'avancée de la compréhension des mécanismes mis en jeu, le régime de chute de vitesse est de mieux en mieux simulé. Cependant, la vitesse résiduelle y reste mal décrite malgré une modélisation de plus en plus sophistiquée de la pellicule d'altération et, bien souvent, une constante de vitesse *ad hoc* est employée. Se distinguant du modèle LIXIVER, qui fait reposer le caractère protecteur de la pellicule d'altération sur la croissance du gel qui freine la diffusion du silicium, le modèle GRAAL (Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer) a été mis en place en 2008 pour placer la couche de verre hydraté au cœur du phénomène de passivation observé lors de l'altération du verre nucléaire en phase aqueuse (Frugier *et al.*, 2008). Il poursuit en cela

les travaux menés par Grambow et Müller dans leur modèle GM2001/2003. Le lecteur trouvera une description précise du fonctionnement du modèle GRAAL, ainsi que de la démarche du paramétrage, au début du chapitre 4.

1.3.10 Modélisation du gel d'altération par Gysi et Stefansson

Les travaux de Gysi et Stefansson portent sur la rétention du CO_2 lors de la dissolution du basalte (Gysi and Stefansson 2012). La séquestration géologique du dioxyde de carbone est à l'heure actuelle une piste envisagée pour réduire l'impact des émissions toujours croissantes de ce gaz à effet de serre. Elle consiste à injecter une eau très riche en CO_2 dans des sols basaltiques à l'intérieur desquels les gaz dissous sont supposés précipiter, immobilisant le CO_2 dans des phases secondaires, grâce aux interactions avec la roche. On comprend ici l'analogie que l'on peut faire avec les interactions eau/verre qui nous préoccupent. La démarche d'évaluation des performances à long terme de ce stockage géologique du CO_2 requiert de modéliser ces phénomènes par une approche géochimique. Dans ce but, Gysi et Stefansson ont choisi de modéliser la pellicule d'altération par la formation de deux pôles, l'un siliceux (calcédoine) et l'autre alumineux (gibbsite ou allophane), pour rendre compte des données expérimentales à 75 °C. Pour les études à 150 °C et 250 °C, un autre choix de pôles a dû être fait. Cette démarche, qui consiste à modéliser la rétention d'éléments dans une couche d'altération par la précipitation de phases *ad hoc* et qui s'apparente à celle de Munier *et al.* et du modèle GRAAL, s'est révélée une fois de plus pertinente mais ne peut s'appliquer, sans modification, qu'à un domaine de températures restreint.

1.4 CONCLUSION DU CHAPITRE 1

Après quatre décennies de recherche, la dissolution du verre continue de soulever des interrogations dans la communauté scientifique. Il est connu qu'au contact de l'eau, le verre évoluera de façon irréversible vers des phases thermodynamiquement plus stables, mais les mécanismes de cette transformation sont encore discutés.

Outil de compréhension comme de prédiction, la modélisation a accompagné le développement des connaissances des interactions verre/eau. Si les premiers modèles ne prenaient en compte que des effets d'affinité, les avancées récentes ont permis de lier la formation d'un gel dense à la chute de vitesse observée expérimentalement. Le modèle GRAAL a été développé et paramétré pour décrire la vitesse d'altération du verre nucléaire R7T7 de référence en fonction des conditions d'environnement (température, composition et débit de la solution, présence de matériaux du champ proche…). Ce modèle est une simplification d'une réalité physico-chimique compliquée, mais il fournit une aide dans la compréhension de mécanismes complexes comme, par exemple, les effets d'eaux souterraines sur la dissolution du verre SON68.

La validation des modèles mécanistiques par confrontation aux analogues naturels est une étape clé dans le développement d'un modèle prédictif. C'est alors toute la méthodologie de l'étude phénoménologique de l'altération du verre par l'eau qui est testée. Le matériau reconnu par la communauté scientifique comme bon analogue pour la validation des modèles est le verre basaltique provenant de la trempe d'un magma volcanique au contact d'une source froide. Alliant observations de terrain et expériences sur des verres synthétiques, l'analogie entre verre nucléaire et verre basaltique a pu être solidement établie, mais se doit d'être consolidée dans une gamme de pH plus représentative du milieu naturel.

Dans la mesure où les principaux paramètres du modèle sont issus de mesures, la validation nécessite un reparamétrage de ce dernier, via des expériences dédiées, pour tenir compte des différences notables de composition entre les deux types de verres. Afin de légitimer ce paramétrage, il a été établi que l'altération du verre basaltique synthétique est représentative de l'altération de verres naturels sur le long terme.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et techniques d'analyses

Ce chapitre présente l'ensemble des matériels et des méthodes utilisés dans le cadre des travaux de thèse. Dans un premier temps, sont détaillés les outils et la méthodologie qui ont servi aux élaborations des verres et à la préparation des échantillons pour les expériences d'altération. Les parties suivantes présentent les protocoles de lixiviation ainsi que les différentes techniques de caractérisations et de calculs.

2.1 Élaboration et mise en forme des echantillons

2.1.1 Élaboration des verres

La méthode classique d'élaboration des verres consiste en une préparation en deux fusions en four à moufle à partir d'un mélange de poudres de précurseurs (oxydes, nitrates et carbonates).
L'ensemble des précurseurs utilisés est rapporté dans le tableau 2.1. L'élaboration est réalisée sous air, donc dans des conditions oxydantes (21 % d'oxygène dans l'air ambiant). Le sodium, présent à hauteur de 2 % en masse d'oxyde dans le verre basaltique naturel, est un élément traceur de l'altération de ce verre. Afin d'avoir à disposition un traceur de l'altération supplémentaire, les verres basaltiques synthétiques utilisés au cours de cette étude sont tous dopés avec 1% en masse de bore. Il est attendu que l'incorporation d'une si faible quantité de bore, élément absent des verres basaltiques naturels, n'ai qu'une influence négligeable sur la structure des verres et leurs durabilité chimique. Huit verres ont été utilisés dans ces travaux de thèse :

- Le verre basaltique synthétique de référence dopé au bore VBB, élaboré par Parruzot (2014), a été utilisé pour étudier l'analogie verre nucléaire/verre basaltique.
- Sept verres basaltiques synthétiques simplifiés ont servi au paramétrage du modèle GRAAL pour la composition du verre basaltique. Numérotés de TD1 à TD7, ils intègrent tour à tour ou conjointement les différents éléments modificateurs et formateurs du verre VBB.

Tableau 2.1 *- Poudre de précurseurs utilisés pour l'élaboration des verres*

Élément	Précurseur	Pureté
Si	SiO_2	99,4 %
Al	Al_2O_3	100 %
Fe	Fe_2O_3	99,5 %
Ca	CaO	99,9 %
Mg	MgO	96 %
Na	Na_2CO_3	100 %
B	H_3BO_3	99,9 %
Ti	TiO_2	98 %
Sr	$Sr(NO_3)_2$	99 %
K	KNO_3	99,2 %
Mn	MnO_2	84 %
P	$AlPO_4$	97,5 %

Chaque poudre est pesée séparément dans la quantité nécessaire à l'aide d'une balance précise au milligramme (Sartorius ME254S) et une balance précise au milligramme (METTLER AT400) sous sorbonne pour les réactifs CMR (acide borique). L'ensemble des poudres est ensuite homogénéisé à l'aide d'un mélangeur TURBULA et introduit dans un creuset en platine rhodié. Le mélange de poudres subit une première fusion en four à moufle Nabertherm LT 9/12/5W 2007 (3kW) placé sous aération. Lors de la montée en température, un palier d'une heure à 800 °C permet la décarbonatation des précurseurs carbonatés. Le verre est ensuite coulé sur plaque après trois heures d'affinage à 1 500 °C. Afin d'être homogénéisé, le verre obtenu à l'issue de la première fusion est broyé et réintroduit dans le creuset pour une deuxième fusion en four à moufle comprenant trois heures d'affinage à 1 500 °C. Le verre est alors coulé sur plaque et/ou recuit afin d'obtenir un barreau.

Le recuit est effectué dans un four à moufle Nabertherm LT 24/12/P320 2007 (4.5kW), uniquement sur le verre VBB. Le creuset de recuit en graphite est préchauffé à 670 °C. Le verre y est coulé et son refroidissement est ensuite contrôlé à 0,5 °C.mn^{-1} jusqu'à atteindre la température de 400 °C, puis vient ensuite le refroidissement naturel du four. Le programme thermique de l'élaboration des verres est présenté en figure 2.1.

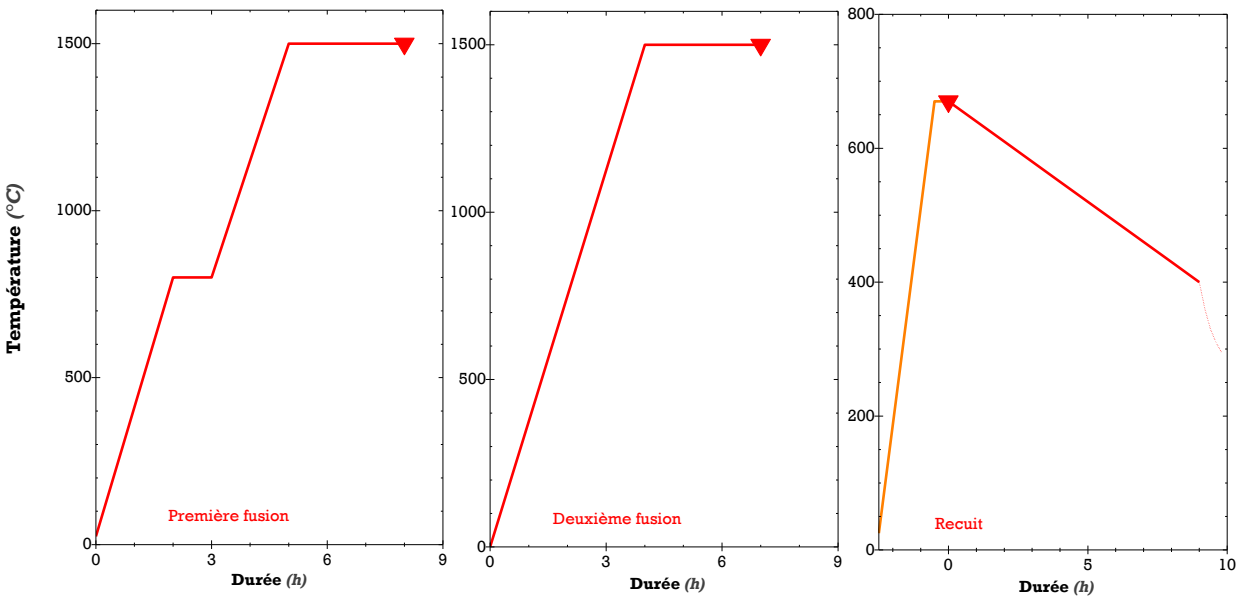


Figure 2.1 *- Programme thermique pour l'élaboration des verres (▼ = coulée du verre)*

2.1.2 Mise en forme des verres

Le recuit permet d'obtenir un barreau de verre qui pourra être utilisé pour obtenir des monolithes de verre parallélépipédiques. Ces monolithes sont coupés dans le barreau 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, 1 200 et 2 400. Le polissage final est réalisé à l'aide de supports de polissage et de suspensions diamantées de 6 µm et 1 µm. À chacune de ces étapes, la tête de la polisseuse tourne à 15 rad. s^{-1} et le plateau, à 15 rad.s^{-1} pendant 90 secondes avec une pression augmentant de 0 à 20 N, puis à 30 rad.s^{-1} pendant 60 secondes avec une pression augmentant de 20 à 30 N.

La poudre de verre utilisée dans les essais de lixiviation est obtenue à partir des verres coulés sur plaque 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 rad.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, ces 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 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.

$$v_s = \frac{D^2 * g * (\rho_v - \rho_s)}{18\,\eta_s}$$

2.1.3 Caractérisation des verres élaborés

Les verres simples élaborés ont fait l'objet de caractérisations par microscopie électronique à balayage afin de déterminer leur homogénéité et la présence éventuelle de phases cristallines (figure 2.2). La composition chimique des verres a également été analysée par ICP-AES après dissolution totale de poudre de verre par fusion alcaline (voir protocole en section 2.2.1). Les écarts entre les valeurs théoriques et mesurées pour l'élément bore sont significatifs : entre 10 et 30% massique d'oxyde. Cette différence provenant d'une volatilisation du bore lors de l'élaboration des verres à haute température, nous avons choisi de conserver la valeur mesurée après élaboration. Les écarts constatés pour les autres éléments constitutifs des verres étant faible (< 5% massique d'oxyde) nous avons également conservé les valeurs mesurées, en cohérence avec la décision prise pour l'élément bore. Le verre VBB a déjà été caractérisé par Parruzot (2014).

Le tableau 2.2 présente les compositions, analysées et normées, et les densités de chacun des verres utilisés. La teneur en oxygène dans chaque verre est obtenue par stœchiométrie. La densité du verre VBB a été mesurée par Parruzot via une pesée hydrostatique. La densité des verres simples a été calculée à partir des densités et des pourcentages massiques des différents oxydes constitutifs du verre :

$$d = \frac{1}{\sum \frac{\%massique_{oxyde}}{d_{oxyde}}}$$

Tableau 2.2 - *Composition en % molaire d'éléments et en % massique d'oxydes des verres*

Verre	VBB	TD1	TD2	TD3	TD4	TD5	TD6	TD7
				Composition en % molaire				
Si	19,4	20,5	26,2	19,7	25,5	20,9	21,0	19,4
Al	6,7	8,6	-	7,1	-	6,7	7,1	6,5
Fe	2,6	2,7	3,5	2,7	3,3	-	-	1,9
Ca	3,1	3,3	4,2	3,2	-	-	3,4	-
Mg	3,1	-	-	3,4	-	-	0,0	-
Na	1,8	2,1	2,6	1,9	10,0	13,4	7,9	13,5
B	0,6	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Ti	0,4	-	-	-	-	-	-	-
Sr	0,1	-	-	-	-	-	-	-
K	0,1	-	-	-	-	-	-	-
Mn	< 0,1	-	-	-	-	-	-	-
P	0,1	-	-	-	-	-	-	-
O	61,9	62,6	63,4	61,9	61,1	58,8	60,4	58,5
				Composition en % massique				
SiO_2	54,1	57,4	72,4	55,4	72,6	62,1	61,1	56,2
Al_2O_3	15,9	20,4	-	16,8	-	17,0	17,4	16,0
Fe_2O_3	9,6	10,2	12,8	9,9	12,4	-	-	7,3
CaO	8,1	8,7	10,8	8,4	-	-	9,2	-
MgO	5,8	-	-	6,4	-	-	-	-
Na_2O	2,6	3,0	3,7	2,7	14,7	20,5	11,8	20,1
B_2O_3	1,0	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3
TiO_2	1,5	-	-	-	-	-	-	-
SrO	0,5	-	-	-	-	-	-	-
K_2O	0,2	-	-	-	-	-	-	-
MnO_2	0,4	-	-	-	-	-	-	-
P_2O_5	0,3	-	-	-	-	-	-	-
densité	2,70	3,05	2,88	3,07	2,75	2,71	2,81	2,78

D'après les observations au microscope électronique à balayage, les verres TD1, 2, 3, 6 et 7 sont homogènes. Des cristaux sont observés dans les verres TD4 et 5.

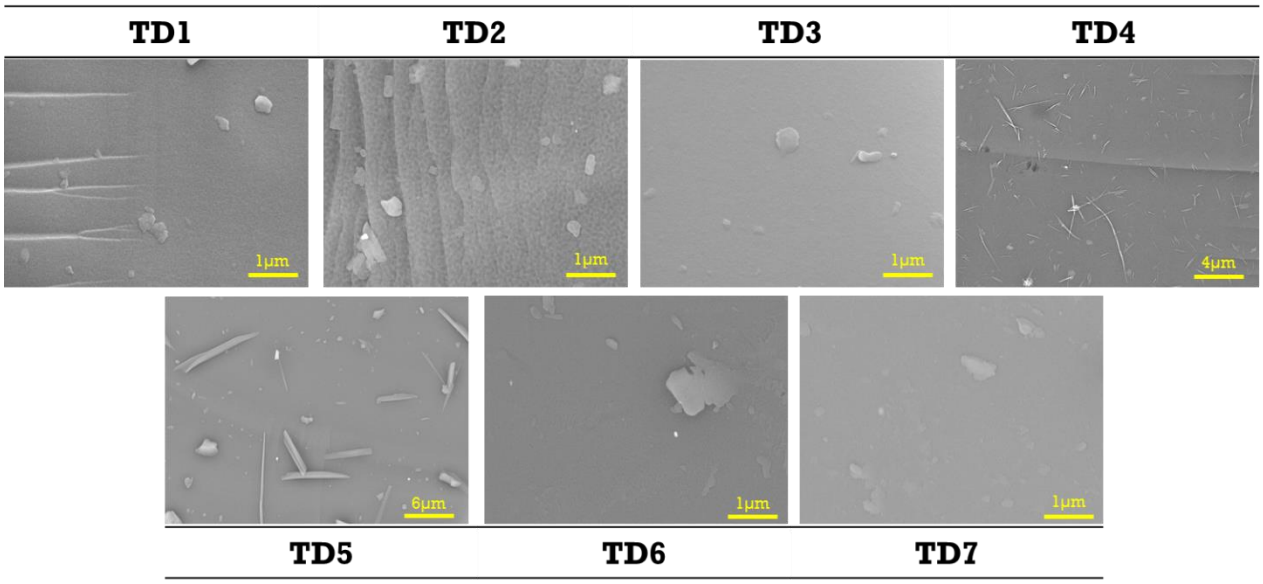


Figure 2.2 *- Observation au MEB des verres simples montrant des cristaux présentant une morphologie en aiguille dans les verres TD4 et TD5.*

Il a cependant été choisi de ne pas tenir compte de cette cristallisation et ce, pour différentes raisons :

- Parruzot a démontré dans sa thèse que la présence de cristaux, en faible quantité, n'avait pas d'impact sur l'altération du verre englobant. Le lecteur peut également se référer à l'annexe 1 de ce manuscrit qui décrit une étude de l'altération de cendres volcaniques de l'Etna (Sicile). Le matériau naturel altéré comporte une fraction non négligeable de cristaux, sans que cela n'affecte le comportement du verre basaltique englobant.
- Rien n'est visible sur les diffractogrammes de ces deux verres (figure 2.3), ce qui indique une faible cristallisation. La chimie du verre englobant est donc peu modifiée.
- Ces cristaux sont trop petits pour être analysés par EDX au microscope électronique à balayage. Il est donc impossible d'en obtenir la composition afin d'ajuster celle du verre englobant.
- Par traitement d'image, la teneur surfacique de cristaux dans les verres TD4 et TD5 a été déterminée et n'excède pas 2 %. La surface observée ici est celle d'un grain de verre broyé, on peut donc faire l'hypothèse que la teneur volumique en cristaux de ce verre est identique à la teneur déterminée en surface. En faisant l'hypothèse conservative que ces cristaux sont uniquement composés d'oxyde de fer pour le verre TD4 et d'oxyde d'aluminium pour TD5, la composition de verre englobant ne se retrouve pas modifiée dans une forte proportion.

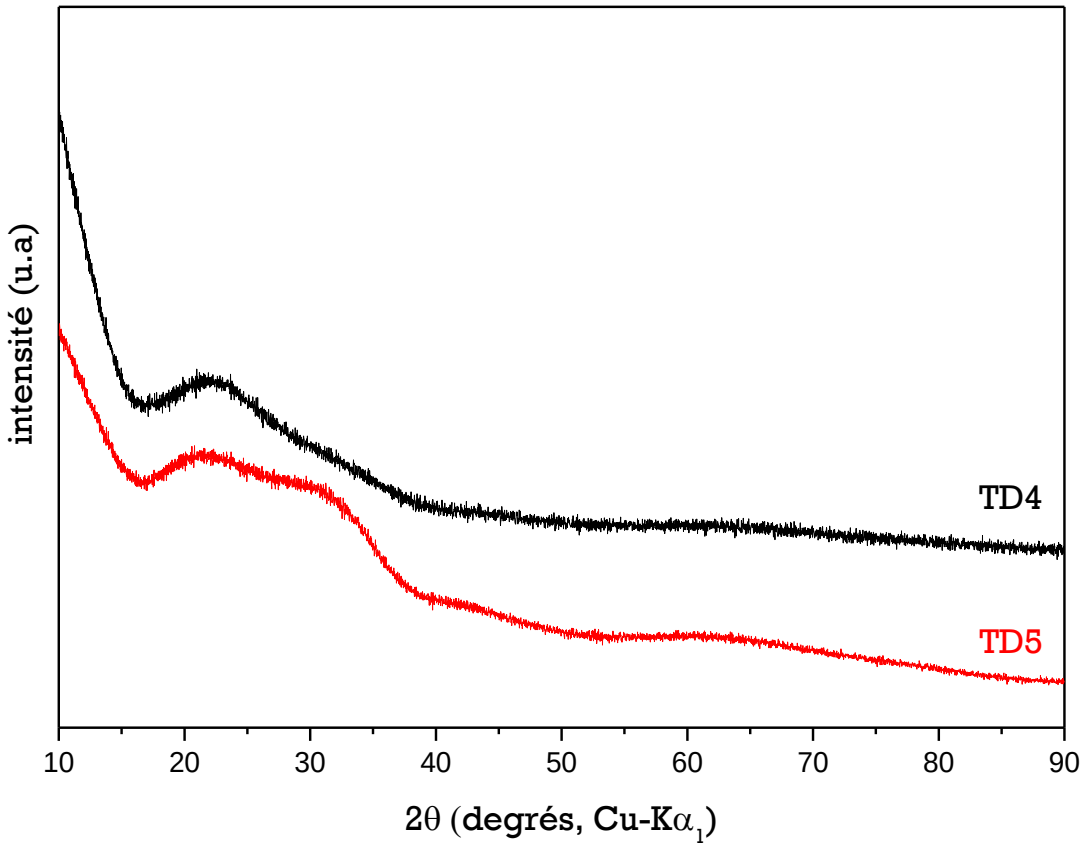


Figure 2.3 *- Diffractogrammes de rayons X des verres TD4 et TD5 ne montrant pas de cristallisation significative.*

2.2 PROTOCOLES DE LIXIVIATION

2.2.1 Préparation des solutions enrichies en silicium 29 par fusion alcaline

Des solutions enrichies en silicium ont été utilisées au cours de ces travaux de thèse afin de conduire des altérations de verre basaltique dans des conditions reflétant un fort progrès de réaction. De telles conditions permettent l'étude des mécanismes régissant l'altération à long terme du verre basaltique. Le marquage isotopique de la solution permet de suivre l'évolution des échanges entre le verre et la solution.

Pour la réalisation de ces solutions, la dissolution du silicium a été faite par fusion alcaline. Pour cela, la masse désirée *m* de silice amorphe est introduite dans un creuset en nickel (un creuset en platine serait détérioré lors de la fusion alcaline) accompagnée de dix fois la masse m de KOH (Suprapur) et fondue à 600 °C pendant 45 minutes. Cette fusion aboutit à la formation d'un silicate de potassium hautement soluble dans l'eau. Il est dissous par

plusieurs ajouts d'eau distillée directement dans le creuset après fusion et refroidissement. À la fin, quelques mL d'HNO_3 0,5N sont utilisés pour assurer une récupération complète du silicate de potassium. Si cette méthode a pour avantage de permettre une mise en solution rapide du silicium, elle induit une forte charge en potassium de la solution, ainsi qu'une contamination en nickel provenant du creuset.

2.2.2 Essais en conditions statiques

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 en conditions statiques (donc sans renouvellement de la solution) dans des réacteurs Savillex en PFA (perfluoroalkoxy), matériau inerte vis-à-vis des réactions étudiées. Le paramètre dimensionnant de telles expériences est le rapport *S/V* entre la surface réactive développée par le verre et le volume de solution.

Ce rapport est exprimé en cm^{-1} et correspond à l'inverse de l'épaisseur moyenne de la pellicule d'eau formée par la solution sur le verre. Plus ce rapport S/V est élevé, plus le pourcentage de verre à altérer pour saturer la solution est faible et donc plus la chute de vitesse intervient rapidement.

L'une des spécificités majeures de ces expériences est le maintien du pH à sa valeur initiale (± 0,2) par un contrôle régulier, à l'aide d'un pH-mètre Metrohm avec électrode Orion ROSS. Lorsque la valeur mesurée varie au-delà de 0.1 unité de la valeur de consigne, des ajouts d'hydroxyde de sodium 0.5N ou d'acide nitrique 0.5N sont effectués. Devant la difficulté à maintenir le pH à une valeur de 7 dans des expériences à S/V moyen ou élevé, un tampon a été utilisé. Ce tampon, composé d'un mélange NH_4OH (0.1M) et NH_4Cl (0.63M), permet de limiter la variation de pH suite au relâchement d'alcalins en provenance du verre.

Afin de limiter l'évaporation de solution lors d'expériences longues à 90 °C, le réacteur est placé dans un surconteneur contenant quelques centilitres d'eau avant d'être mis à l'étuve. La pression de vapeur d'eau qui s'établit autour du réacteur limite l'évaporation de la solution lixiviante. Cette évaporation est néanmoins mesurée lors de chaque prélèvement d'échantillon et prise en compte dans les calculs.

À intervalles réguliers, de petits volumes de solution sont prélevés, filtrés sur seringue à 0.45 µm, puis réservés à 7 °C pour analyse. Un échantillonnage de poudre ou le retrait d'une pastille peuvent également être effectués pour analyse du solide.

2.3 ANALYSE 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.

2.3.1 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). Les limites de quantification sont respectivement de 20, 20, 2, 50, 5, 20 et 160 $\mu g.L^{-1}$ pour B, Na, Mg, Al, Fe, Si et Ca respectivement. Les incertitudes relatives des mesures par ICP-OES sont fonction de la gamme de concentration (tableau 2.3).

Tableau 2.3 *- Incertitudes relatives en ICP-OES en fonction de la gamme de concentration mesurée*

Concentration	Incertitude
< 100 $\mu g.L^{-1}$	40 %
100 – 200 $\mu g.L^{-1}$	20 %
200 $\mu g.L^{-1}$ – 3 $mg.L^{-1}$	10 %
2 – 3 $mg.L^{-1}$	5 %
> 3 $mg.L^{-1}$	3 %

2.3.2 Spectrophotométrie

Des concentrations en silicium ou en bore en solution ont été déterminées séparément par un spectrophotomètre UV-Visible Cary 50 Scan. Les dosages sont réalisés à l'aide de kits commerciaux Merck Spectroquant qui complexent les éléments d'intérêts en un complexe dosable dans la gamme UV-Visible 200-850 nm. L'étalonnage est réalisé par régression linéaire sur les concentrations de cinq solutions étalons avec un coefficient de corrélation minimum de 0,99. Les gammes de mesures pour cette technique s'étendent de 0.1 à 5 $mg.L^{-1}$ avec une incertitude de 1,3 % pour le silicium et de 0.05 à 2 $mg.L^{-1}$ avec une incertitude de 2,5 % pour le bore.

2.3.3 Traitement des solutions avant analyses isotopiques

Historiquement, l'utilisation de la spectrométrie de masse à couplage inductif ICP-MS a longtemps été ralentie par l'existence d'interférences pouvant rendre délicate la détermination de certains éléments. Ces interférences peuvent être non spectroscopiques, ou spectroscopiques. Dans le premier cas, elles sont liées à la viscosité de la matrice, aux effets d'espace de charge (les ions légers sont plus défocalisés que les ions lourds) ou aux changements du degré d'ionisation des éléments (suppression de l'ionisation des analytes par des éléments majeurs qui s'ionisent facilement). Les interférences spectroscopiques, quant à elles, se traduisent par un recouvrement de signaux pour des ions de même rapport masse sur charge. Les interférences spectroscopiques sont généralement divisées en quatre catégories : les interférences isobariques (deux éléments distincts ont des isotopes de même masse, par exemple : ^{115}In et ^{115}Sn) ; les interférences dites de double charge (un élément qui possède un potentiel de deuxième ionisation faible peut s'ioniser deux fois, par exemple : la création d'ions $^{138}Ba^{2+}$ génère une interférence au rapport masse sur charge 69, isotope du gallium) ; les interférences dites d'oxydes (un élément qui possède une forte affinité avec l'oxygène s'associe avec ce dernier et crée une interférence, par exemple : $^{157}Gd^{16}O$ interfère la mesure de ^{173}Yb). Ces dernières découlent de la combinaison d'ions provenant du plasma, du système d'introduction de l'échantillon et de la matrice. Ainsi, différentes espèces polyatomiques peuvent être créées et chacune d'elle possède un rapport masse sur charge identique à celui d'un analyte d'intérêt, de telle sorte que la mesure de ce dernier se trouve donc gênée. L'analyse d'échantillons dont la matrice est inconnue est souvent délicate puisque les interférents sont mal définis et peuvent varier d'une matrice à l'autre et d'un échantillon à l'autre.

Pour prévenir tout effet de matrice lors de mesures des rapports isotopiques $^{29}Si/^{28}Si$ et $^{30}Si/^{28}Si$ en solution, le silicium est séparé des analytes par chromatographie ionique à l'aide d'une résine échangeuse d'ions. Dans nos conditions, l'espèce majoritaire du Si dissous est essentiellement l'espèce neutre $Si(OH)_4$ en équilibre avec l'anion $H_3SiO_4^-$, de telle sorte qu'une résine échangeuse de cations ne retient aucune espèce du silicium en solution (Georg et al. 2006). La séparation et la purification du Si sont accomplies au moyen d'une résine échangeuse de cations (forme H^+) BioRad DOWEX 50W-12X (200-400 mesh) introduite dans une colonne BioRad dans un volume équivalent à 1,8 mL. Avant toute chose, les résines sont nettoyées en y faisant circuler plusieurs fois des acides distillés et de l'eau Mili-Q 18.2 mΩ.cm, selon la procédure décrite par le tableau 2.4. Avant de charger la solution, la neutralité de l'eau sortant de la résine est vérifiée à l'aide de papier pH, ceci afin de s'assurer que les acides ont été éliminés. La solution peut alors être introduite dans la résine. La quantité de solution ajoutée est calculée pour obtenir 10 mL de solution

concentrée à 2 ppm en Si en fin de traitement (il est donc nécessaire de connaître au préalable la concentration en Si total de la solution à analyser). La solution est ensuite éluée, puis diluée avant analyse.

Tableau 2.4 *- Procédure de séparation du silicium pour analyses isotopiques*

Étape	Solution	Volume (mL)
Nettoyage	HNO_3 3N	10
Nettoyage	HNO_3 6N	6
Nettoyage	HCl 6N	5
Nettoyage	HNO_3 6N	3
Nettoyage	HNO_3 3N	3
Rinçage	Eau MQ	16 (le pH doit être neutre)
Chargement de la solution	Solution acidifiée	égal à 20 µg de Si
Élution	Eau MQ	5
Dilution	Eau MQ	ajustement V_{tot} à 10 mL

2.3.4 Analyses isotopiques par MC-ICPMS

Les solutions prélevées dans l'expérience de lixiviation du verre VBB à pH 7 de 0 à 203 jours ont été analysées par un spectromètre de masse à couplage inductif et multicollection (MC-ICPMS) Neptune Thermo Scientific localisé à l'Institut de Physique du Globe de Paris. Toutes les mesures ont été réalisées en multicollection statique avec des cages de Faraday liées à des résistances de 10^{11} Ω. Le gain a été calibré le jour précédant la mesure pour permettre une bonne reproductibilité à long terme. L'instrument a été utilisé à moyenne résolution afin d'éviter des interférences polyatomiques (par exemple : $^{14}N^{16}O$ pour l'isotope ^{30}Si, $^{14}N_2$ ou $^{12}C^{16}O$ pour l'isotope ^{28}Si…). Les isotopes ^{28}Si, ^{29}Si et ^{30}Si ont été mesurés par les cavités L3, C et H3 respectivement. Le système d'introduction se composait d'un nébuliseur en PFA Micro-Concentric (ESI) et d'une chambre de nébulisation tandem Cyclone Scott (SIS) Thermo Scientific. Les conditions opératoires du MC-ICPMS pour les mesures des isotopes du silicium sont résumées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 *- Conditions opératoires du MC-ICPMS*

MC-ICPMS Neptune Thermo Scientific
Système d'introduction

Nébuliseur	PFA Micro-Concentric (ESI)
Chambre d'ionisation	tandem Cyclone-Scott (SIS)
Débit de gaz (L min^{-1})	1
Débit du liquide (µL min^{-1})	100
Cônes	Jet-sampler and H-skimmer
RF power (W)	1 200
Débit de gaz plasma (L min^{-1})	15
Débit auxiliaire (L min^{-1})	1.3
Résolution	Medium (7 500)
Temps d'intégration (s)	4

2.3.5 Analyses isotopiques par ICP-MS/MS

Au cours de ces travaux de thèse, une méthode de mesure des rapports isotopiques du silicium en solution a été mise au point sur un nouveau type de spectromètre de masse à couplage inductif : un Agilent 8800 ICP-MS/MS utilisant deux analyseurs quadripolaires comme filtres de masse en entrée et en sortie de la chambre d'ionisation, localisé à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire à Fontenay-aux-Roses (pour plus de détails sur la préparation des solution et l'analyse, voir (Gourgiotis et al. 2017)). Les solutions des expériences de lixiviation du verre VBB à pH 7 postérieures à 203 jours ont été analysées par cette méthode.

Ces deux techniques permettent la mesure des rapports atomiques $^{29}Si/^{28}Si$ et $^{30}Si/^{28}Si$ en solution. Le pourcentage massique de chacun des isotopes est calculé par la formule suivante :

$$\%mass\ {}^{x}Si = \frac{M_{Si^x} \times \frac{\left(\frac{{}^{x}Si}{{}^{28}Si}\right)_{atomique}}{N_a \times \sum_{x=28}^{30}\left[\left(\frac{{}^{x}Si}{{}^{28}Si}\right)_{atomique}\right]}}{\sum_{x=28}^{30}\left[M_{Si^x} \times \frac{\left(\frac{{}^{x}Si}{{}^{28}Si}\right)_{atomique}}{N_a \times \sum_{x=28}^{30}\left(\frac{{}^{x}Si}{{}^{28}Si}\right)_{atomique}}\right]}$$

Avec N_a la constante d'Avogadro, M_{Si^x} la masse molaire de l'isotope ^{x}Si (x = 28, 29 où 30).

L'incertitude Δ sur le pourcentage massique est alors calculée de la manière suivante :

$$\Delta\%mass\ {}^{x}Si = \%mass\ {}^{x}Si \times \left[\frac{\Delta\left(\frac{{}^{x}Si}{{}^{28}Si}\right)_{mass}}{\left(\frac{{}^{x}Si}{{}^{28}Si}\right)_{mass}} + \sum_{x=28}^{30} \frac{\Delta\left(\frac{{}^{x}Si}{{}^{28}Si}\right)_{mass}}{\left(\frac{{}^{x}Si}{{}^{28}Si}\right)_{mass}} \right]$$

Avec ${}^{28}Si/{}^{28}Si = 1$ et $\Delta({}^{x}Si/{}^{28}Si)_{mass}$ l'écart type des trois mesures réalisées sur chaque échantillon ($\Delta{}^{28}Si/{}^{28}Si = 0$). Le rapport $({}^{x}Si/{}^{28}Si)_{mass}$ est calculé ainsi :

$$\left(\frac{{}^{x}Si}{{}^{28}Si}\right)_{mass} = \frac{\%mass\ {}^{x}Si}{\%mass\ {}^{28}Si}$$

2.4 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS DU SOLIDE

Les techniques de caractérisations du solide utilisées durant cette thèse sont destinées à analyser la composition du verre étudié, à observer et qualifier les produits néoformés (gel, phases secondaires), ainsi qu'à quantifier l'altération du verre (épaisseur de la pellicule d'altération).

2.4.1 Mesure de surface spécifique par la méthode BET

Les surfaces spécifiques en $m^2.g^{-1}$ des poudres de verre sont mesurées par adsorption de krypton sur la surface de l'échantillon (Micromeritics ASAP 2020) par la société PrimeVerre à Montpellier. Les échantillons ont été dégazés à 200 °C sous un vide de 0,13 Pa minimum pendant quatre heures.

2.4.2 Mesure de surface géométrique par diffraction laser

La diffraction laser, mesurée par un granulomètre 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 modelé

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 du dispersant (1,33 pour l'eau). Les résultats sont divisés en 100 classes de taille, espacées logarithmiquement entre 10^{-2} et 3.10^{3} µm.

À partir de la distribution de tailles de particules, on peut calculer la distribution statistique $\%n_j$ de chaque classe, centrée sur le rayon r_j déduit du modèle sphérique équivalent en volume $\%V_j$:

$$\%n_j = 100 * \frac{\frac{3 * \%V_j}{4\pi r_j^3}}{\sum \frac{3 * \%V_j}{4\pi r_j^3}}$$

La surface géométrique développée par les poudres de verre de masse volumique ρ s'exprime alors :

$$S_{géo} = \sum_j \%n_j * \frac{3}{\rho * r_j}$$

2.4.3 Diffractométrie des rayons X

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 Philips X'PERT Pro équipé d'une source monochromatique Cu-Kα (λ =1,5418 Å) fonctionnant à 40 mA, 40 kV en montage Bragg-Brentano. L'acquisition se fait sur la gamme 2θ s'étendant de 10° à 90° avec une vitesse de 0,27°.min^{-1} et un pas de 0,017° (2 θ). Les diffractogrammes sont ensuite traités avec le logiciel DIFFRAC.EVA (Bruker) et comparés aux diffractogrammes de référence de l'International Center for Diffraction Data.

2.4.4 Microscopie électronique à balayage

Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) permet l'observation et l'étude de la composition d'échantillons solides de verres sains comme altérés. Les prélèvements de solides issus des expériences de lixiviation sont rincés à l'eau ultra pure, séchés puis observés au MEB, directement ou en section polie, avec des appareils JEOL JSM-6330F et Zeiss Supra™ 55 opérés avec une tension d'accélération de 15 kV et équipés de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Le microscope Zeiss Supra™ 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.

2.4.5 Microscopie électronique à transmission

Afin d'obtenir un échantillon suffisamment mince pour être observé par microscopie électronique à transmission, on découpe une lame sur la section polie à l'aide d'un faisceau d'ions (Focused Ion Beam, FIB). La zone de découpe est repérée par MEB sur la section polie préalablement préparée. La préparation des lames FIB est réalisée sur un appareil 200 TEM FIB de FEI au laboratoire CP2M de l'université Aix-Marseille III. La lame FIB est préparée à l'aide d'un faisceau d'ions Ga^+ a 30 kV et ≈20 nA. La lame obtenue, de dimensions approximatives 12 × 5 × 0,15 µm, est transférée à pression atmosphérique sur la membrane d'une grille en cuivre 200 mesh recouverte de carbone. Les analyses sont réalisées sur un microscope FEI Technai G2 équipé d'une source LaB_6 opérant à 200 kV, également à CP2M. Les détecteurs sont : une caméra CCD Gatan, un détecteur BFDF et un EDAX Genesis pour les analyses EDX. La résolution spatiale est de 0,27 nm. La taille de spot d'un pointé EDS est comprise entre 5 et 10 nm.

2.4.6 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS, Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) utilise un cycle alternant abrasion de la surface du matériau et analyse des ions secondaires produits pour déterminer des profils élémentaires et isotopiques dans la profondeur du matériau.
Un appareil TOF IV (IONTOF) de la société Biophy Research, à Fuveau (Bouches-du-Rhône), est utilisé afin de déterminer les profils élémentaires et isotopiques dans la pellicule d'altération des monolithes. Pour les cycles d'abrasion, un faisceau d'ions O_2^+ à 500 eV et 100 nA est utilisé lors de l'analyse des cations et un faisceau d'ions Cs^+ à 500 eV et 40 nA, lors de l'analyse des anions. L'énergie des faisceaux ne dépasse jamais 500 eV, pour avoir une meilleure sensibilité. Les deux canons abrasent une surface de 350 × 350

μm^2. L'analyse est réalisée à l'aide d'un faisceau d'ions Bi^+ à 25 keV et 2 pA sur une surface de 100 × 100 μm^2. Les charges à la surface du monolithe sont neutralisées à l'aide d'un faisceau pulsé d'électrons de faible énergie (< 20 eV).
La calibration en profondeur des profils est déterminée par la mesure de la profondeur finale du cratère au profilomètre. La vitesse d'abrasion est considérée comme constante au travers de l'ensemble des couches analysées. Cette hypothèse entraîne un biais important si les couches analysées sont rugueuses et possèdent des densités très différentes.

2.5 TRAITEMENT DES RESULTATS ET OUTILS DE CALCULS

2.5.1 Exploitation des analyses de solution

La connaissance des concentrations des éléments constitutifs du verre passés en solution permet le calcul itératif de la fraction de verre altéré *%VA,* prenant en compte les variations de volume dues aux prélèvements et à l'évaporation, selon l'équation suivante :

$$\%VA = \frac{c_i(t) * V(t) + \sum_{j=1}^{t-1} c_i(j) * V_{PE}(j)}{m * x_i}$$

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. On calcule le pourcentage de verre altéré pour un élément qui n'est pas retenu dans le gel ou dans les phases secondaires. Cet élément, appelé « traceur », est généralement le bore, pour les verres nucléaires, ou le sodium, pour les verres naturels.

L'épaisseur équivalente de verre altéré, EE_i, se calcule pour un élément i en fonction du $\%VA$, de la densité d et en tenant compte de la réduction de surface S des grains (assimilés à des sphères) avec le progrès de la réaction, de la manière suivante :

$$EE_i = \frac{3}{d * S} * \left(1 - (1 - \%VA)^{\frac{1}{3}}\right)$$

La perte de masse normalisée à la surface du verre $N_L(i)$ se calcule à partir de l'épaisseur équivalente EE_i et de la masse volumique ρ :

$$N_L(i) = \frac{EE_i}{\rho}$$

La vitesse d'altération v du verre est enfin donnée par l'équation suivante :

$$v = \frac{d}{dt} N_L(i)$$

Pratiquement, cette vitesse est calculée par moyenne glissante sur trois échéances consécutives.

2.5.2 Le code de spéciation géochimique CHESS

Le code géochimique CHESS (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces), développé par l'École des mines de Paris, permet de calculer la spéciation chimique en solution aqueuse et toutes les propriétés qui en découlent : pH, force ionique et indice de saturation des phases minérales (van der Lee et al. 2002). Les principales réactions considérées dans le code sont celles de précipitation et de dissolution des minéraux, d'oxydo-réduction, de complexation, de sorption et d'échange ionique. Le code prend en compte de très nombreuses espèces telles que les minéraux, les colloïdes, les espèces aqueuses et sorbées, les gaz, etc. Pour cela, il s'appuie sur une base de données de phases minérales avec les constantes de solubilités associées à différentes températures. La base de données choisie est la base Thermochimiev9 de l'ANDRA, qui est développée pour les études de stockage des déchets radioactifs dans les argilites du Callovo-Oxfordien.

2.5.3 Le code de transport réactif HYTEC

HYTEC est un logiciel développé depuis 1993 au sein du consortium « Pôle Géochimie-transport » de l'École des mines de Paris autour du code de spéciation géochimique CHESS (van der Lee 2005). Il fait communiquer des modules spécifiques pour la construction de maillages adaptés, la résolution des problèmes d'écoulement (saturé, non saturé et biphasique), de transport (d'espèces aqueuses et de constituants d'une phase gazeuse) et de thermique :

- Le modèle de spéciation géochimique CHESS simule les réactions chimiques ainsi que la décroissance radioactive des radionucléides au sein de chaque maille du modèle. Il contrôle l'ensemble des phases du système (minéraux, solutions, espèces aqueuses et gazeuses…) grâce à une large base de données thermodynamiques et à une approche cinétique applicable à tout type de réaction.

- Un modèle hydrodynamique nommé R2D2 décrit l'écoulement de phases liquides et gazeuses (écoulements en milieux saturés, non saturés, stationnaires, transitoires), le transport de chaleur et le transport des solutés en milieux poreux ou fracturé, en 1, 2 ou 3 dimensions, par diffusion (où les espèces chimiques migrent naturellement par

homogénéisation des concentrations) et par convection (où elles sont entraînées par les écoulements).

De façon générale, le code Hytec, dans lequel est implémenté le modèle GRAAL (§1.3.9), procède de façon itérative en deux étapes. La première étape de calcul consiste à estimer les compositions initiales minéralogiques et chimiques des matériaux du milieu étudié. Dans un second temps, le couplage des deux modules (transport et chimie) permet de simuler l'évolution des compositions minéralogiques et chimiques dans le temps et l'espace, en recalculant, si besoin, les propriétés hydrodynamiques du système.

Chapitre 3 : Altération du verre basaltique en conditions de saturation en silice

La compréhension des mécanismes de l'altération du verre basaltique est d'un grand intérêt dans de nombreux domaines de recherche. En recouvrant le plancher océanique, le verre basaltique concourt à la balance chimique des océans (Benzerara et al. 2007; Morin, Vigier, and Verney-Carron 2015) et par les dépôts de cendres lors des éruptions volcaniques, il contribue à la stabilité des versants des volcans (Barone et al. 2016). Le stockage géologique du CO_2 est aussi une thématique dans laquelle les concepts théoriques et les mécanismes fondamentaux communs à la dissolution des silicates, cristallisés et vitreux, s'appliquent (Gislason et al. 2013; Guyot et al. 2011). Un autre enjeu majeur de la compréhension de la durabilité chimique du verre basaltique est son utilisation en tant qu'analogue naturel du verre nucléaire pour la démonstration de sûreté du stockage en couche géologique profonde.

Des verres basaltiques âgés, prélevés dans l'environnement, constituent une voie privilégiée permettant, par analogie, d'évaluer les conséquences de l'altération par l'eau des verres nucléaires sur le très long terme et par là-même de valider les modèles prédictifs (Ewing 1979). Si un modèle, basé sur des données obtenues au laboratoire, permet de rendre compte de la phénoménologie et de la cinétique de l'altération à long terme observée sur les verres basaltiques anciens, alors cela renforce la confiance dans les prédictions du modèle de comportement des verres nucléaires.

Un travail important a déjà été consacré à l'étude des mécanismes responsables de l'altération des verres basaltiques à l'échelle du laboratoire (Gislason and Eugster 1987; Crovisier, Honnorez, and Eberhart 1987; Berger, Schott, and LOUBET 1987; Guy and Schott 1989; Techer, Advocat, et al. 2001; Gislason and Oelkers 2003; Wolff-Boenisch et al. 2004) et à la nature des produits d'altération formés (Jercinovic et al. 1990b; Le Gal 1999; Stockmann et al. 2011). Le comportement à long terme, c'est-à-dire au-delà de l'expérimentation de laboratoire, n'est pas aussi bien documenté et repose principalement sur l'examen d'échantillons naturels. Les processus d'altération en milieu saturé sur cette échelle de temps doivent donc être mieux compris pour améliorer les modèles prédictifs (Poinssot and Gin 2012).

Les études sur les verres nucléaires ont montré qu'en milieu neutre et légèrement basique, la concomitance de la saturation de la solution en silice et la formation d'un gel passivant

conduisaient à une réduction de la vitesse d'altération du verre de plusieurs ordres de grandeur. Des travaux récents visant à mieux comprendre les mécanismes de passivation ont été menés dans des solutions initialement saturées en silice et marquées isotopiquement pour suivre les échanges entre le solide et les espèces aqueuses (Gin, Jollivet, et al. 2015a). Dans une démarche d'évaluation de l'analogie entre le verre basaltique et le verre nucléaire, nous avons cherché à mettre en avant les similitudes de comportement en nous plaçant dans ces conditions de fort progrès de réaction. Les tests ont été menés à 90 °C et pH 7 dans une solution initialement saturée vis-à-vis de la silice amorphe, le silicium étant fortement enrichi en isotope 29. L'expérience principale est conduite à faible rapport S/V pendant 700 jours et une expérience complémentaire est menée pendant une semaine à fort rapport S/V et dans des conditions similaires, pour mieux mettre en évidence aux temps courts la dissolution des éléments traceurs.

3.1 ÉTUDE DE LA DISSOLUTION DU VERRE BASALTIQUE EN CONDITIONS DE SATURATION EN SILICE

De la poudre et des monolithes du verre basaltique synthétique de référence VBB (tableau 2.2) sont mis au contact d'une solution saturée en silicium, par rapport à la silice amorphe, selon les conditions figurant dans le tableau 3.1. Cette solution est marquée isotopiquement en ^{29}Si afin de suivre dans le temps les échanges verre/solution.

Tableau 3.1 *- Conditions expérimentales*

	Expérience
Température	90 °C
Masse de poudre	0.38 g
$S_{géo}$	0.016 $m^2.g^{-1}$
Granulométrie	125 - 200 µm
Nombre de monolithes	8
Dimensions des monolithes	1*1*0.1 cm
Volume de solution	141 mL
S/V	0.6 cm^{-1}
$pH_{90°C}$	7 ± 0.1
$[K]_{solution}$	2,5 $g.L^{-1}$

Une expérience complémentaire permettant de mieux mettre en évidence les phénomènes aux premiers instants de l'altération est présentée en annexe 2. Par l'utilisation d'une poudre de verre très finement broyée (<1 µm), un plus fort rapport S/V a été utilisé (200 cm^{-1}) afin d'augmenter la quantité de bore relâchée en solution et donc de permettre le

dosage de cet élément par spectrophotométrie UV-Visible. Les autres conditions (T, pH et composition de la solution) ont été conservées par rapport à l'expérience principale.

3.1.1 Les analyses de solutions

Le pH de la solution est fixé à 7 (± 0.1) et maintenu à cette valeur de consigne par des ajouts réguliers de HNO_3 0,5 mol.L^{-1} ou NaOH 0.5 mol.L^{-1}. A intervalles réguliers, de petits volumes de solution sont prélevés et analysés (tableau 3.2). Un échantillonnage de poudre ou le retrait d'une pastille peuvent également être effectués pour analyse du solide.

Tableau 3.2 *- Données issues des analyses de solutions. Les concentrations en B comportant le signe * ont été mesurées par ICP MS. Les concentrations des différents isotopes du silicium ont été mesurées par MC-ICPMS de 1 à 203 jours et par ICP-MS/MS de 272 à 562 jours.*

t (j)	$pH_{90°C}$	Si_{tot} (mg.L^{-1})	^{28}Si (mg.L^{-1})	^{29}Si (mg.L^{-1})	^{30}Si (mg.L^{-1})	B (mg.L^{-1})	Na (mg.L^{-1})	Al (mg.L^{-1})	Ca (mg.L^{-1})	Fe (mg.L^{-1})	Mg (mg.L^{-1})
0	7,0	160,0	5,1	151,2	3,7	< 0,3	5,6	< 0,3	2,6	< 0,3	< 0,3
1	7,1	167,0	14,8	151,3	0,7	< 0,3	3,8	< 0,3	2,8	< 0,3	< 0,3
3	7,2	156,2	14,9	140,7	0,7	< 0,3	3,5	< 0,3	2,6	< 0,3	< 0,3
7	7,0	157,4	14,8	142,0	0,7	< 0,3	2,9	< 0,3	2,7	< 0,3	< 0,3
14	7,1	167,9	16,7	150,4	0,7	< 0,3	2,9	< 0,3	2,8	< 0,3	< 0,3
28	7,1	169,0	16,4	151,8	0,7	< 0,3	4,4	< 0,3	4,7	< 0,3	< 0,3
62	7,1	165,1	17,4	146,9	0,8	< 0,3	2,8	< 0,3	2,6	< 0,3	0,4
91	7,0	169,5	18,7	150,0	0,9	< 0,3	3,9	1,4	3,5	2,1	0,5
171	7,0	178,8	23,2	154,5	1,1	< 0,3	2,8	0,8	3,3	1,4	0,6
203	7,0	150,5	21,5	137,5	1,0	< 0,3	5,7	0,8	4,2	0,8	0,7
273	6,8	226,1	30,4	148,4	1,2	< 0,3	9,4	< 0,3	4,0	< 0,3	0,6
362	7,0	184,5	34,0	149,2	1,3	< 0,3	6,8	< 0,3	2,8	< 0,3	0,4
400	7,1	-	-	-	-	0,12*	-	-	-	-	-
562	7,0	187,4	43,3	142,4	1,6	< 0,3	5,6	< 0,3	3,2	< 0,3	< 0,3
610	7,0	194,9	-	-	-	0,13*	9,9	< 0,3	2,9	< 0,3	0,5
700	7,0	226,4	-	-	-	0,18*	7,7	< 0,3	6,3	< 0,3	0,3

La concentration en silicium total, tracée en figure 3.1, augmente lentement malgré la forte concentration initiale (proche de la saturation par rapport à la silice amorphe). Ce résultat est en accord avec des observations faites sur le verre ISG, un verre inactif et simplifié servant de base commune pour l'étude des mécanismes d'altération des verres nucléaire, pour lequel la concentration en silice augmente au cours du temps en régime de vitesse résiduelle (Gin, Beaudoux, et al. 2012; Gin, Jollivet, et al. 2015a; Gin, Jollivet, Fournier, Berthon, et al. 2015). Par ailleurs, étant donné que les expériences de vitesse résiduelle menées par Parruzot sur le verre basaltique avaient montré des concentrations en silice à saturation bien inférieures à la concentration à saturation vis-à-vis de la silice amorphe, nous avions supposé que la réaction d'hydrolyse du réseau vitreux serait stoppée. L'examen du comportement des isotopes du silicium permettra de préciser ce point.

Les concentrations des éléments Al, Fe et Mg sont inférieures aux limites de quantification de l'appareil. Les concentrations en Na ne sont pas exploitables en raison d'une contamination de la solution par les ajouts réguliers nécessaires au maintien du pH à une valeur proche de la neutralité.

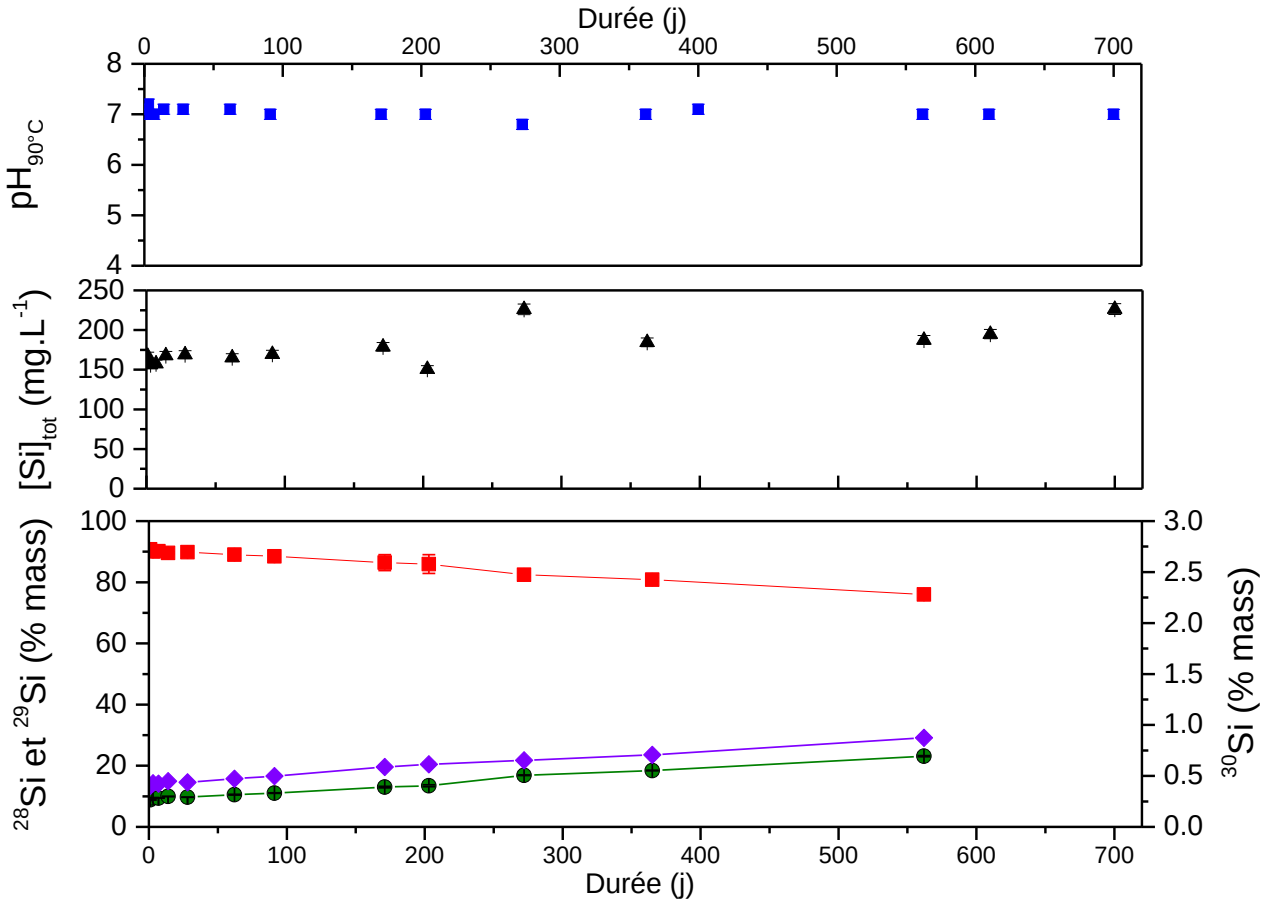


Figure 3.1 *- Évolution du pH, de la concentration en solution du silicium total (▲), du ^{28}Si (◆), du ^{29}Si(■) et du ^{30}Si(●)*

La concentration en bore, traceur habituel de l'altération des verres d'intérêt nucléaire et traceur de l'altération du verre basaltique synthétique étudié par Parruzot, est ici souvent inférieure à la limite de quantification pour la plupart des échéances considérées. Ceci est une conséquence directe du faible rapport S/V choisi. Rappelons que ce choix était motivé par le besoin de limiter les variations de pH suite au relâchement des éléments alcalins et alcalino-terreux du verre. En règle générale, le sodium peut être utilisé comme traceur de l'altération car cet élément est aussi soluble que le bore et ne s'intègre pas ou peu dans les phases secondaires (Parruzot et al. 2015). Or cette option n'est pas envisageable ici car les ajouts opérés lors de la régulation du pH sont supérieurs à l'apport en sodium réalisé par la dissolution du verre. Les autres éléments relâchés par le verre basaltique sont tous

susceptibles d'être retenus au sein de la pellicule d'altération. En conséquence, le choix du bore comme élément traceur de l'altération a été maintenu.

Les épaisseurs équivalentes de verre altéré calculées à partir du bore en solution sont montrées sur la figure 3.2. La valeur à 7 jours est celle mesurée dans un test complémentaire mené à S/V de 200 cm^{-1} (cf. annexe 2). L'utilisation de cette donnée est possible, étant attendu que le rapport S/V ne modifie pas la vitesse de relâchement des éléments mobiles du verre dans ces conditions (Gin et al. 2013). Le relâchement du bore est linéaire (R^2 = 0,98), la cinétique d'altération du verre est donc constante.

L'hydrolyse des liaisons B-O dans les verres est généralement rapide et possède une barrière d'activation basse (de l'ordre de la centaine de $kJ.mol^{-1}$, cette valeur variant avec le pH et l'environnement du bore) (Zapol et al. 2013). Ce n'est donc pas l'hydrolyse de ces liaisons qui va limiter l'altération du verre. La dissolution du B serait donc à mettre en relation avec la dissolution du réseau silicaté. Pour cela, examinons le comportement des isotopes du silicium.

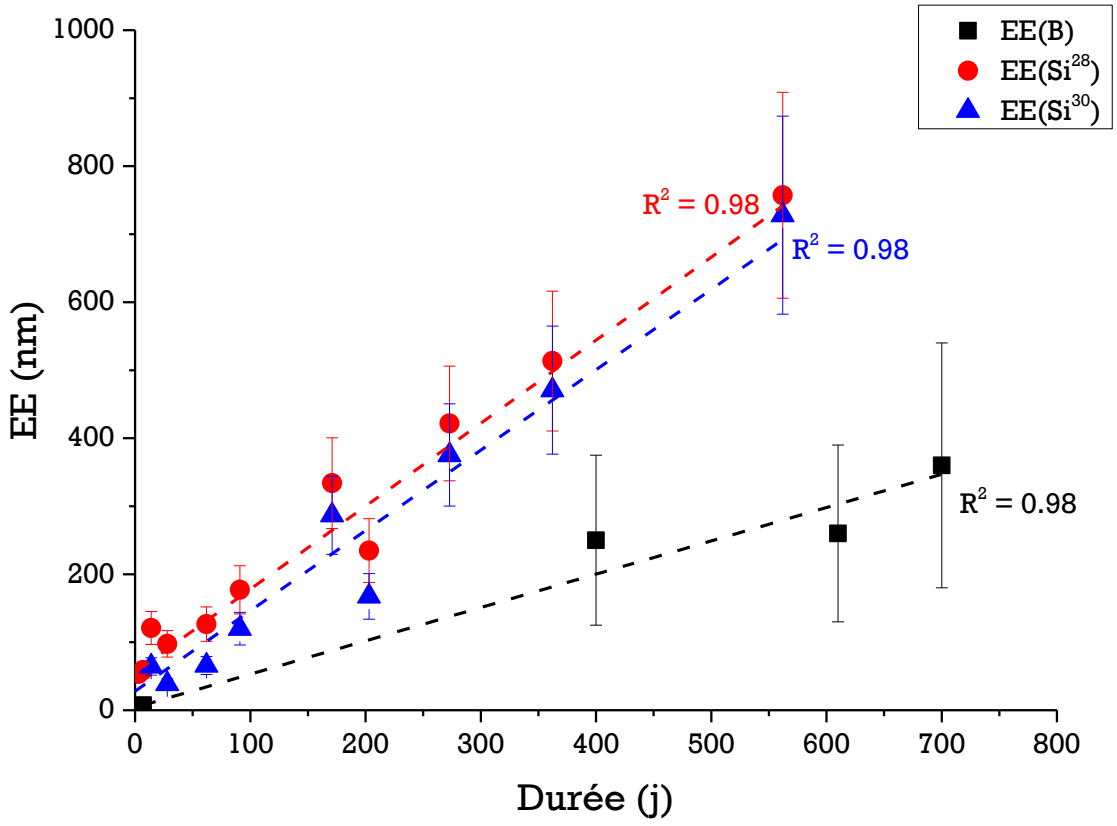


Figure 3.2 *- Évolution de l'épaisseur de verre altérée calculée à partir du relâchement de B, ^{28}Si et ^{30}Si en solution.*

La figure 3.1 donne les pourcentages massiques relatifs de chacun des isotopes du silicium en solution. Sur la gamme de temps étudiée, les trois isotopes montrent une évolution

linéaire de 8,9 % à 23,1 % pour ^{28}Si (R^2= 0,98), de 0,4 à 0,87 % pour ^{30}Si (R^2= 0,98) et de 90,7 % à 76 % pour ^{29}Si (R^2= 0,99). Un phénomène sélectif d'un seul et unique isotope du silicium pourrait être à l'origine de ces variations. En effet, les pourcentages massiques de chacun des trois isotopes sont calculés à partir de la concentration totale en silicium en solution. Une variation du pourcentage massique de l'un des isotopes affecte donc les valeurs des pourcentages des autres isotopes. Un tel fractionnement isotopique est cependant trop faible pour être visible dans nos conditions au regard des fortes variations des rapports isotopiques induites par la dissolution du verre. La précipitation d'une phase secondaire suppose un équilibre global en solution, il n'est donc pas envisageable que la remontée relative du ^{28}Si soit causée par une précipitation sélective du ^{29}Si. De plus, si un fractionnement isotopique est observé à la suite d'une réaction chimique, c'est toujours l'isotope le plus léger qui est le plus réactif. On peut donc conclure que le ^{28}Si ne peut provenir que de la dissolution du réseau silicaté du verre par un mécanisme d'hydrolyse et que les trois isotopes sont consommés par la précipitation d'une ou plusieurs phases silicatées. Le ^{29}Si étant très fortement concentré dans la solution et très peu dans le verre, sa proportion relative en solution tend donc à diminuer. À l'inverse, la solution initiale contient moins de ^{28}Si et de ^{30}Si que le verre, leurs pourcentages massiques en solution augmentent.

À partir du relâchement de ^{28}Si et de ^{30}Si du verre, on peut calculer une épaisseur équivalente de verre altéré (figure 3.2). Un bon accord est obtenu pour les deux isotopes et, comme pour le bore, une tendance linéaire est observée. En revanche, l'épaisseur équivalente de verre altéré calculée à partir des isotopes du silicium est supérieure d'un facteur deux à celle calculée à partir du bore. Cette différence n'est pas logique. Elle pourrait provenir d'une surestimation de la concentration en silicium total de la solution ou d'une sous-estimation de celle du bore. Cette seconde hypothèse est la plus probable, compte tenu des incertitudes sur le dosage du bore présent en très faible concentration.

Les vitesses d'altération du verre VBB calculées à partir du bore, du ^{28}Si et du ^{30}Si sont respectivement de $1,9 \pm 0,6 \times 10^{-3}$, $3,9 \pm 0,2 \times 10^{-3}$ et $4,4 \pm 0,3 \times 10^{-3}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$. Ces valeurs sont supérieures de deux ordres de grandeur à la vitesse résiduelle mesurée par Parruzot pour le même verre à 90 °C et pH 9,3 (Parruzot et al. 2015). Étant admise la contribution négligeable du mécanisme de diffusion, restent les seuls mécanismes de dissolution et de condensation pour expliquer la différence de cinétique observée entre pH 7 et 9,3. On peut penser qu'une augmentation de pH a pour effet de favoriser la cinétique de dissolution des éléments présentes dans le verre hydraté sous forme anionique (SiO_4^- et AlO_3^-) et de diminuer la cinétique de dissolution des éléments sous forme cationique (Ca^{2+}, Na^+, Fe^{3+}, Mg^{2+}). L'augmentation de la cinétique de dissolution des SiO_4^- et AlO_3^- se traduit macroscopiquement par une augmentation de la vitesse initiale d'altération avec le pH.

Néanmoins, la saturation de la solution en silicium permet au mécanisme de condensation d'éteindre l'effet du pH sur le mécanisme de dissolution. Concernant les cations, la solution n'est pas saturée par rapport à la surface du verre en dissolution. De ce fait, leur condensation sur l'interface en dissolution ne peut pas compenser leur hydrolyse de la même manière que pour le silicium. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de dissolution du verre avec la baisse du pH est en accord avec un contrôle de la cinétique par le passage en solution des cations à l'origine de la formation des phases secondaires consommant du silicium.

3.1.2 Les analyses de solides

3.1.2.1 Microscopie électronique à balayage

De la poudre de verre altéré 700 jours et un monolithe altéré 600 jours ont été observés au microscope électronique à balayage et comparés au verre sain (figure 3.3). Une différence peut tout d'abord être observée entre la surface d'un monolithe de verre parfaitement poli (figure 3.3.a) et la surface d'un grain de poudre de verre, qui est beaucoup plus perturbée à la suite de l'étape de broyage. Le monolithe (figure 3.3.c et d) et la poudre altérée (figure 3.3.e et f) ne montrent pas de couche d'altération à la surface du verre, alors que l'épaisseur équivalente calculée à partir des données en solution vaut entre 360 et 750 nm. Cette observation semble indiquer une dissolution congruente du verre, sans formation d'un gel.

Les clichés MEB montrent que l'altération du verre a conduit à la formation de différentes phases à sa surface (figure 3.3c, d et e) : quelques cristaux épars et des phases présentant une morphologie plus ou moins sphérique. Les quantités de phases présentes à la surface du verre ne sont pas suffisamment importantes pour permettre une analyse par EDX ou DRX. Les sphérules observées ici montrent une ressemblance avec les particules de silice amorphe mises en évidence lors de la dissolution du verre ternaire borosilicaté CJ1 (Jégou, Gin, and Larché 2000).

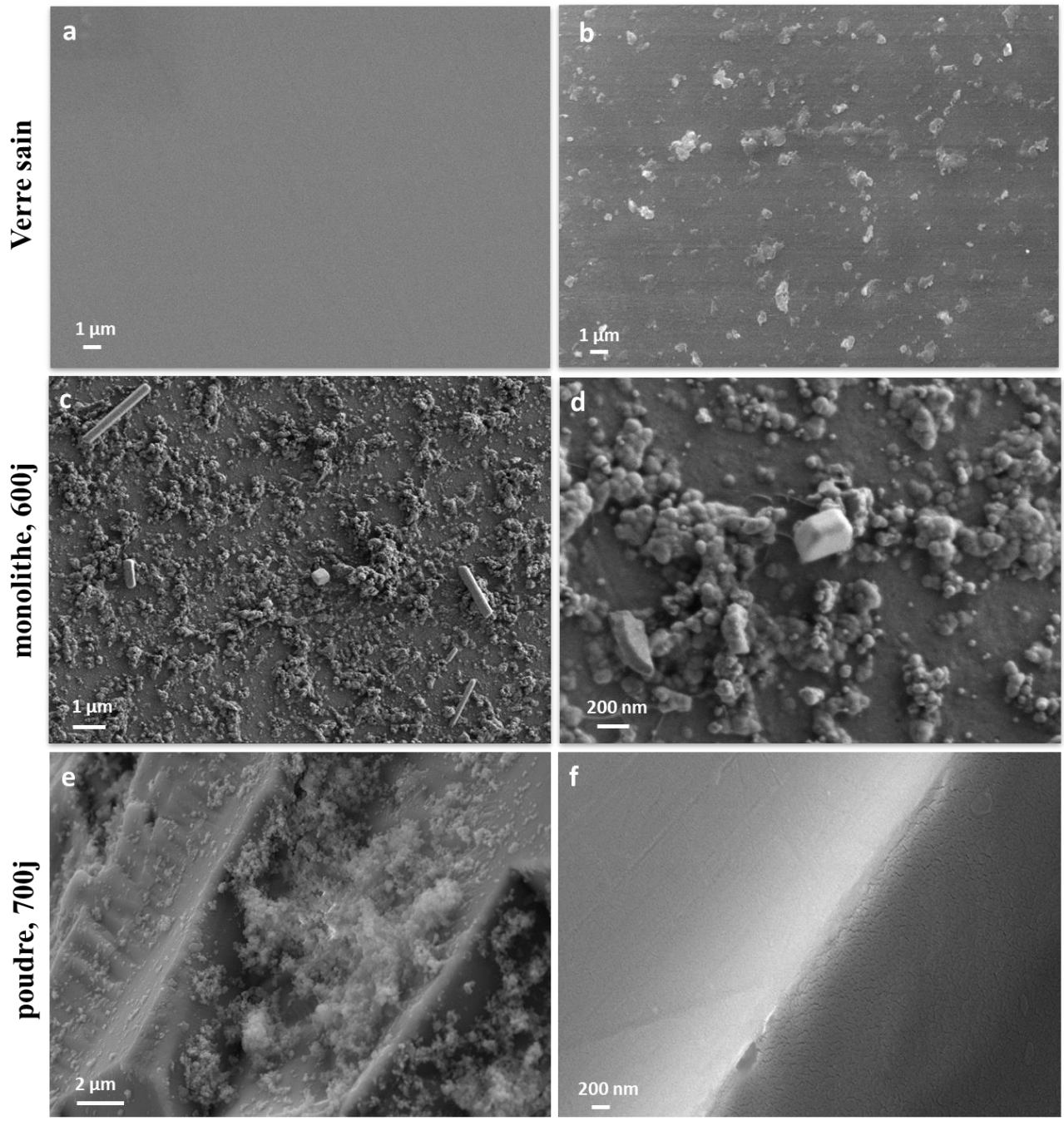
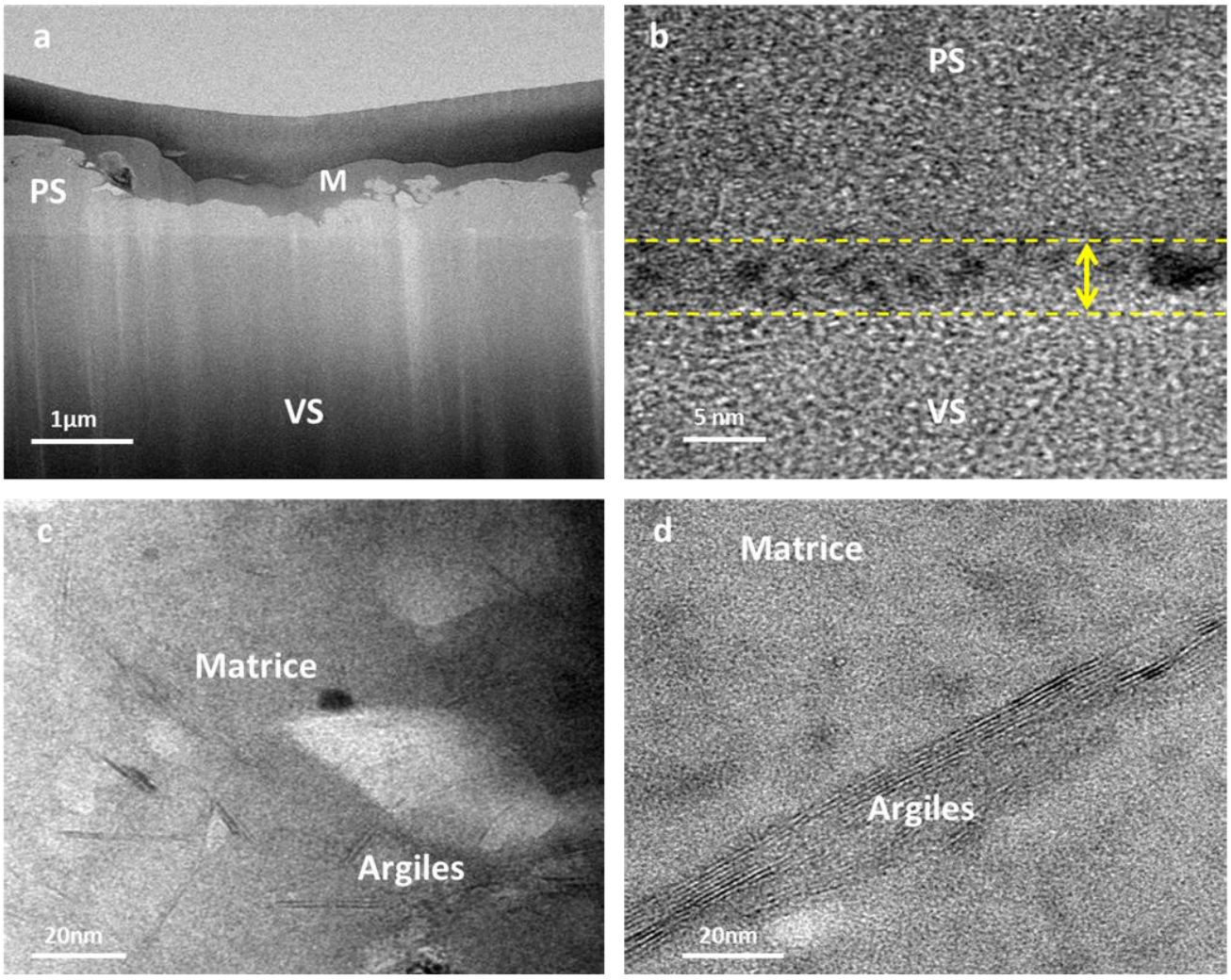


Figure 3.3 *- Clichés réalisés au microscope électronique à balayage (mode électrons rétrodiffusés) du verre VBB : a) monolithe sain, b) poudre saine, c) et d) monolithe altéré 600j, e) grain de verre altéré 700 jours en observations directes et f) section polie de grain altéré 700 jours.*

3.1.2.2 Microscopie électronique à transmission

Des analyses par microscopie électronique à transmission ont été réalisées sur un monolithe de verre altéré 600 jours. La figure 3.4.a montré une vue globale de la lame FIB réalisée pour l'analyse MET. On observe à la surface du verre la présence d'un dépôt de phases secondaires précipitées (PS) d'une épaisseur très inégale. Ce dépôt, d'épaisseur comprise entre 100 nm et 1 µm, correspond morphologiquement aux phases observées au MEB (figure 3.3 c, d et e). À cette échelle, comme pour la figure 3.3.f, aucune zone de verre

altéré n'est visible entre le verre sain et la pellicule de phases précipitées. Une analyse en haute résolution de l'interface verre/phases secondaires (figure 3.3.b) montre une zone interfaciale d'environ 5 nm d'épaisseur, morphologiquement différente du verre sain et qui pourrait correspondre à l'interphase réactive (en jaune, sur la figure). Cette zone pourrait donc être le siège de l'altération du verre basaltique. Cette interface est cependant trop fine pour être caractérisée et les profils élémentaires réalisés en EDX (non montrés ici) ne montrent rien de significatif.



	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Mn	K	Ni
VS	51.1	1.5	4.7	9.1	21.1	5.4	1.6	5.5	-	-	-
VS (composition théo.)	46.2	1.9	3.5	8.4	25.4	5.8	0.9	6.8	-	-	-
delta (%)	9.6	23.4	25.8	7.4	20.3	7.6	42.4	23.4	-	-	-
matrice (SiO2)	56.3	< 0.5	< 0.5	< 0.5	42.7	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
matrice (SiO2) + argiles	54.4	< 0.5	< 0.5	2	36.4	< 0.5	1.2	1.3	1	0.7	2.6

Figure 3.4 - *Clichés de microscopie électronique à transmission : a) vue générale de la lame FIB métallisée (M), b) interphase entre le verre sain (VS) et les phases secondaires (PS), c) et d) phases secondaires composées d'argiles incluses dans un matériau englobant (matrice). Les lignes jaunes délimitent la zone réactive. Le tableau donne les compositions (% massique) des différents matériaux mesurés par EDX.*

Les images c et d, réalisées à l'intérieur de la zone de phases précipitées, montrent que le dépôt est constitué d'argiles cristallisées à l'intérieur d'une matrice amorphe. Les plans atomiques sont clairement visibles en figure 3.d. La distance interplanaire, correspondant à la distance entre deux franges sombres ou claires, est égale à 10,7 Å. Cette distance est obtenue en faisant une moyenne de plusieurs mesures réalisées sur la micrographie 3.d sur un nombre de plans compris entre 3 et 8. Une telle distance interplanaire indique que ces argiles appartiennent à la classe des minéraux argileux 2 :1, ou TOT di ou tri-octaédrique, constitués de feuillets tétraédriques encadrant une couche octaédrique.

L'analyse EDX des différentes phases est présentée dans le tableau de la figure 3.4. Il s'agit d'une analyse qualitative. Son incertitude est estimée à l'aide de l'écart (delta) entre la composition du verre sain mesurée par EDX et la composition déterminé en section 2.1.3. La faible taille des particules d'argile, alliée à la nécessité de réaliser les analyses EDX sur des zones larges afin d'éviter une volatilisation des éléments légers comme le Na, empêchent de déterminer la composition des argiles seules. L'analyse permet seulement de comparer des zones de phases secondaires avec (matrice + argiles) ou sans argiles (matrice). Ces mesures montrent en premier lieu que la matrice à l'intérieur de laquelle se sont formées les argiles est essentiellement constituée de silicium et d'oxygène. Il s'agit donc majoritairement de silice amorphe.

Les zones incluant des argiles sont enrichies en Mg, Al, K, Ti, Mn, Fe et Ni. Le nickel, élément trouvé à l'état de trace dans le verre VBB, est présent dans la solution initiale. Il est apporté par le creuset en nickel lors de la fusion alcaline nécessaire à la mise en solution du ^{29}Si.

Le fait que les argiles aient précipité à l'intérieur de la silice amorphe empêche leur identification par diffraction des rayons X. Cependant, la morphologie, la distance interplanaire et la composition approximative de ces phases sont caractéristiques des smectites, argiles couramment observées lors de l'altération de verres basaltiques (Crovisier, Advocat, and Dussossoy 2003). La quantité d'argile formée est cependant bien inférieure à celle observée dans ces travaux précités.

La faible quantité de phases cristallisées pourrait être due à un effet du pH sur la croissance des argiles, comme l'observe Arena (Aréna 2016) qui constate, en dessous de pH 7,3 à 50 °C, une nette diminution de la quantité de phases précipitées. Ici, le pH, en limite basse du domaine de stabilité de ces minéraux, expliquerait leur plus lente précipitation.

3.1.2.3 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

Des monolithes de verre ont été prélevés à 1, 14, 91, 365 et 600 jours pour être analysés par ToF-SIMS (cf. section 2.4.6). La distribution des éléments dans le verre sain a également été mesurée par cette méthode afin d'évaluer l'état de surface du verre avant altération (figure 3.5). Seuls les cinq premiers nanomètres sont perturbés par la préparation du monolithe et/ou des réactions chimiques avec l'atmosphère. L'altération d'une épaisseur de verre supérieure à 5 nm peut donc être considérée comme significative.

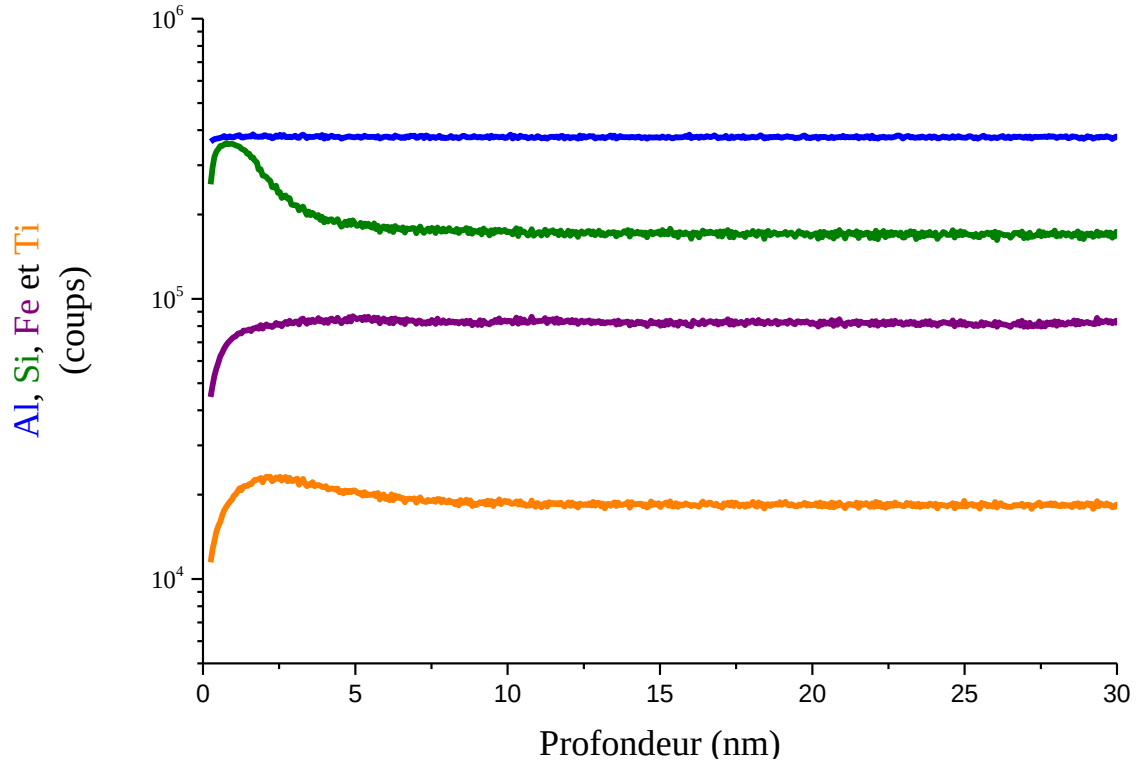


Figure 3.5 *- Profils élémentaires non normalisés de Al, Si, Fe et Ti dans le verre VBB sain.*

La distribution des principaux éléments du verre, après 600 jours d'altération, est montrée sur la figure 3.6. Les éléments Fe, Al, Ti, B, Na et Ca semblent réagir de la même manière : ils sont fortement ou totalement appauvris à proximité de la surface, puis leur concentration augmente lentement jusqu'à atteindre un palier marquant le retour au verre sain. Le profil du silicium à la surface montre que les phases secondaires formées sont principalement composées de silicium. Dans une moindre mesure, de faibles quantités d'aluminium et de titane semblent également être intégrées dans les phases secondaires. Ceci est en cohérence avec les analyses par MET.

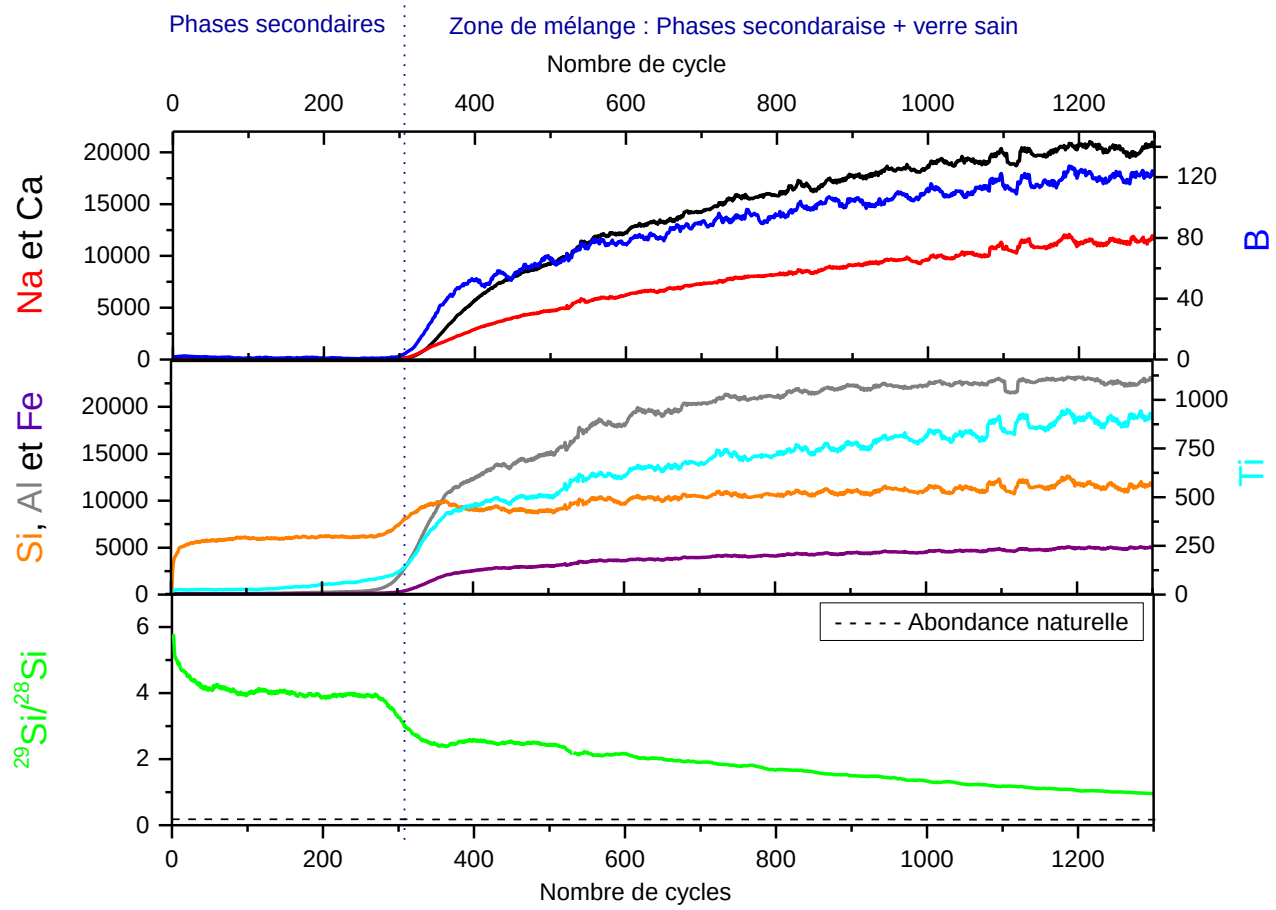


Figure 3.6 *- Analyse ToF-SIMS d'un monolithe de verre VBB après 600 jours d'altération. Haut : profils élémentaires non normalisés de Na, Ca et B. Milieu : profils élémentaires non normalisés de Si, Al, Fe et Ti. Bas : rapport isotopique 29Si/28Si.*

Les profils ToF-SIMS sont généralement normalisés par rapport à un élément immobile pour s'affranchir d'un éventuel changement de rendement d'ionisation des éléments entre les phases secondaires et le verre. Ici, aucun élément ne peut être considéré comme immobile. En conséquence, les profils montrés dans ce chapitre ne sont pas normalisés.

La vitesse d'abrasion des phases secondaires par le faisceau d'ions du ToF-SIMS a été mesurée et comparée à la vitesse d'abrasion de matériau altéré globale (composé des phases secondaires, d'une possible zone de verre hydraté et du verre sain). Un changement de vitesse d'abrasion entre les différentes couches entraînerait une erreur sur la largeur des couches observée par ToF-SIMS. Pour cela, deux profils ont été réalisés sur l'échantillon altéré 600 jours : l'un a été arrêté dans la zone de phases secondaires, alors que le second a été poursuivi jusqu'au verre sain. La profondeur des cratères ainsi créés dans le matériau a ensuite été mesurée par profilométrie. Ainsi, connaissant la durée de l'analyse, la vitesse d'abrasion peut être calculée : environ 0,03 $nm.s^{-1}$ pour les deux analyses. Nous avons vérifié sur plusieurs échéances de temps que la nature des phases

secondaires ne changeait pas avec le temps (silice amorphe et phases secondaires) et comme les différentes couches ont une vitesse d'abrasion similaire, leur largeur donnée par les analyses ToF-SIMS est correcte.

La figure 3.6 présente également la signature isotopique du silicium dans la pellicule d'altération après 600 jours. Un fort enrichissement en ^{29}Si est observé tout au long de la couche de phases secondaires. Le rapport $^{29}Si/^{28}Si$ dans la solution initiale était proche de 10 et, à 562 jours, il valait environ 3,5 (tableau 3.2). À 600 jours, dans les phases secondaires formées, le rapport $^{29}Si/^{28}Si$ moyen est égal à 4, montrant bien que la précipitation de ces phases a lieu en équilibre avec la solution, puisque ces phases enregistrent le rapport isotopique de la solution.

L'altération du verre par hydrolyse devrait en principe conduire à la formation d'une interface nette avançant parallèlement à la surface initiale. Dans toutes les analyses ToF-SIMS réalisées (uniquement celle de l'échéance 600 jours est montrée, cf. figure 3.6), des profils en forme de gradient sont observés, ce qui semble en contradiction avec le fait qu'aucun phénomène diffusif n'ait été détecté. La notion de gradient chimique doit être évaluée avec précaution. Récemment, il a été montré que des gradients très étroits pourraient simplement résulter de rugosités nanométriques à l'interface réactionnelle (Gin et al. 2016).

Alors que la concentration de chacun des éléments, excepté le silicium, atteint un plateau correspondant à la valeur du verre sain autour de 1 200 cycles, le rapport isotopique $^{29}Si/^{28}Si$ est toujours bien plus élevé que celui de verre ($^{29}Si/^{28}Si \sim 1$, alors que la valeur de l'abondance naturelle du silicium est de 0,05). La pénétration de solution en profondeur dans le verre sain (par diffusion) est impossible sans rupture de liaisons covalentes et donc relâchement des différents éléments formateurs et modificateurs de réseau. La valeur élevée du rapport isotopique n'est donc pas dûe à la présence de solution dans le verre, mais au mélange de différentes zones lors de l'analyse, comme cela est illustré sur la figure 3.7. Il s'agit donc d'un artefact dû à la très forte rugosité externe (du fait des précipités) des échantillons analysés. Ces effets de mélange conduisent à un élargissement artificiel du front d'altération.

Cet artefact a donc pour conséquence l'impossibilité de localiser avec précision la zone réactive observée au MET afin de discuter d'un possible contrôle diffusif du relâchement du bore et des alcalins dans cette zone.

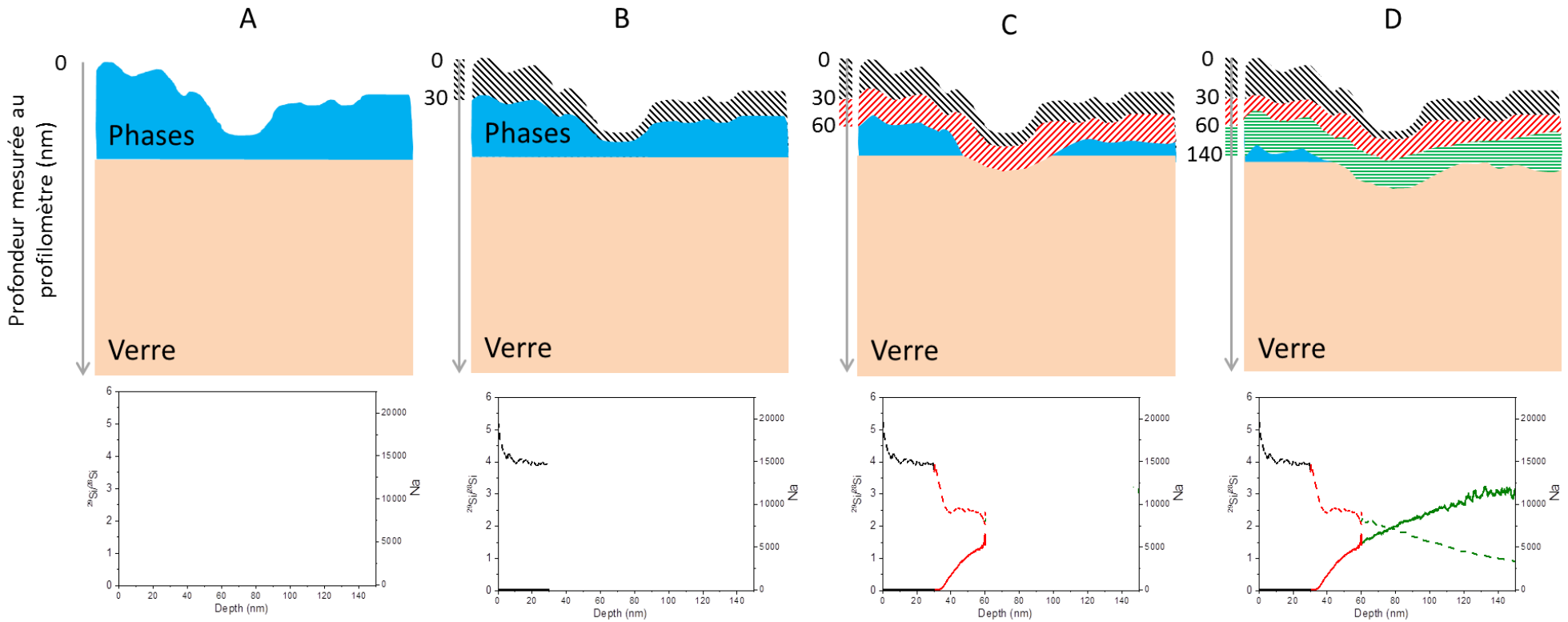


Figure 3.7 - *Schéma de la zone analysée par ToF-SIMS et suivi de la profondeur mesurée au profilomètre (axe de gauche) pour un échantillon recouvert d'une couche de phases secondaires d'épaisseur non constante.*

A : état initial de l'échantillon avant analyse. Le graphique en dessous du schéma montre le nombre de coups reçus par le détecteur pour le sodium (sur l'axe de droite) et le silicium (rapport isotopique $^{29}Si/^{28}Si$ – sur l'axe de gauche). B : analyse des premiers nanomètres de la couche de phases précipitées (en noir). Le rapport $^{29}Si/^{28}Si$ est constant et le nombre de coups pour le Na est proche de zéro. C : l'analyse se poursuit (la zone analysée est représentée en rouge). À cause de la rugosité initiale, un peu de verre sain est analysé en même temps que des phases : on a une zone de mélange. Le rapport$^{29}Si/^{28}Si$ diminue (car le silicium du verre est à l'abondance naturelle $^{29}Si/^{28}Si = 0.05$) et le nombre de coups associés au Na augmente. D : la zone de mélange analysée (en vert) intègre encore des phases secondaires, mais de plus en plus de verre sain : les profils du Na et du rapport $^{29}Si/^{28}Si$ évoluent lentement jusqu'à rejoindre la valeur du verre sain. L'interface plane verre/phases secondaires, qui devrait se présenter sous forme d'une marche abrupte sur les profils ToF-SIMS, apparaît alors comme un gradient.

Le ToF-SIMS ne nous permet donc d'observer que la position relative de la zone où les différentes phases se mélangent (c'est-à-dire qu'elles sont analysées simultanément). L'apparition de cette zone est marquée par une diminution du rapport $^{29}Si/^{28}Si$ et une augmentation du signal du sodium. Les profils du Na dans le verre altéré à différentes échéances permetent de suivre l'évolution de la position de cette zone (figure 3.8). Tous les profils, réalisés dans les mêmes conditions analytiques, montrent un fort appauvrissement en surface, puis un pseudo-gradient jusqu'au plateau marquant l'entrée dans le verre sain. Si la forme de gradient est imputable à la présence de zones de mélange lors de l'analyse, on peut observer que la vitesse d'avancée de la zone de mélange ne montre pas de dépendance à la racine carrée du temps. La position du front, déterminée par le nombre de cycles d'abrasion/analyse nécessaires à l'atteinte de la moitié de la hauteur du profil, semble avoir lieu à vitesse constante (encart figure 3.8, $R^2 = 0,87$). Cette comparaison peut être faite car les différents échantillons ont été analysés dans les mêmes conditions.

Les profils du B n'ont pas pu être étudiés par cette technique car les conditions d'analyse utilisées ici ne sont pas adaptées pour mesurer cet élément. Afin de ne pas saturer le détecteur de l'appareil pour les composants majoritaires du verre, des ions de faible énergie ont été utilisés. Ces conditions compromettent alors la détection d'un élément présent en faible quantité, comme le bore.

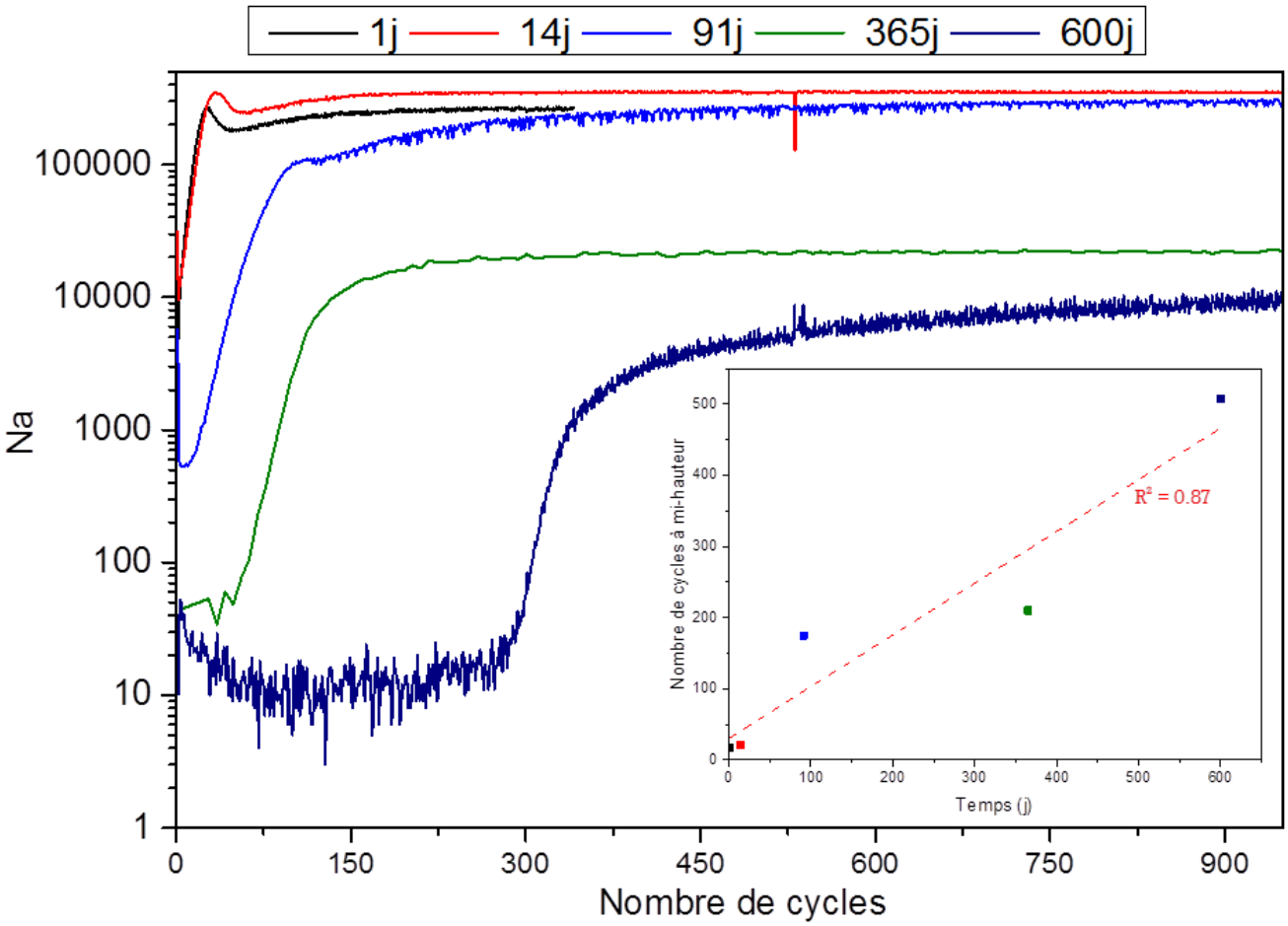


Figure 3.8 - *Profils du Na dans le verre sain et dans des monolithes altérés 1, 14, 91, 365 et 600 jours. Encart : évolution du front d'altération en fonction du temps.*

Les profils ToF-SIMS sont en accord avec l'hypothèse d'une dissolution congruente à cinétique constante par un mécanisme d'hydrolyse du réseau silicaté du verre piloté par la précipitation de phases secondaires. On observe en effet que tous les éléments sont relâchés par le verre à la même profondeur. La couche de surface apparaît essentiellement composée de silicium, probablement correspondant à la silice amorphe observée au MEB et au MET, ainsi que de titane et d'un peu d'aluminium. Les profils du fer et de l'aluminium sont cependant très proches de zéro dans la zone de phases, alors qu'ils sont clairement observés par EDX au MET. Ceci peut être dû à la faible quantité d'éléments analysés, ou à un faible rendement d'ionisation de ces éléments dans la zone de phases précipitées. Il n'est toutefois pas possible de faire coïncider l'épaisseur de phases observées en ToF-SIMS et en MET à cause de la forte variabilité d'épaisseur de cette couche et de son impact sur les profils SIMS.

3.1.3 Pourquoi, en solution saturée, la dissolution du verre apparaît-elle comme congruente ?

Tous les éléments discutés dans les sections précédentes nous permettent de proposer un schéma réactionnel applicable au système étudié et dans lequel les phénomènes s'enchaînent pour aboutir à la dissolution congruente du verre basaltique, malgré la saturation en silice.

Les premiers instants sont dominés par des réactions d'interdiffusion et d'hydrolyse de l'extrême surface, comme le montre le test à court terme réalisé à 200 cm^{-1} (annexe 2). Très rapidement, les vitesses propres de ces réactions chutent et un état stationnaire des concentrations en silicium est atteint. L'épaisseur de la zone réactive observée au MET et formée par hydratation/interdiffusion est de quelques nanomètres et le temps d'atteinte de l'état stationnaire, de quelques heures, en bon accord avec la mise en concurrence des cinétiques d'hydrolyses et d'interdiffusion illustrées par (Frugier et al. 2008) sur la base du modèle de Boksay (Boksay, Bouquet, and Dobos 1968b). Dans ces conditions, les éléments mobiles et solubles comme B, Na et Ca s'accumulent dans la solution. Les autres éléments relâchés, Fe, Ti, Mg et une partie de l'Al et du Si, très insolubles, précipitent, formant les phases secondaires que nous avons observées. La formation de ces phases contenant les principaux formateurs de réseau du verre basaltique pourrait être aidée par la présence de nickel en solution apporté par la fusion alcaline et la forte charge alcaline de la solution. Le Ni est un métal de transition connu pour s'intégrer dans les phyllosilicates et accroître la cinétique d'altération (Aréna 2016), alors que les éléments K, Na et Ca vont assurer la compensation de charges dans les argiles.

Pour mieux comprendre les processus en jeu, nous avons effectué des bilans de masses et des calculs de densité de la zone réactive résultant du départ des éléments B, Na, Ca, Fe, Ti, Mg et d'une partie de l'Al et du Si (tableau 3.3).

Pour ce faire, nous avons pris en compte la répartition des éléments entre les phases secondaires et la solution. Nous avons choisi dans nos bilans de masse de ne pas considérer les éléments mineurs suivants : Mn, Sr, K et P, car la solution est déjà très enrichie en potassium suite à la fusion alcaline et que de faibles quantités de Mn, Sr et P ont peu d'effet sur la chimie de solution. Ils sont donc laissés libres de s'accumuler en solution ou de se substituer à d'autres cations dans des phases argileuses.

Dans les calculs, les éléments B, Na, Ca s'accumulent en solution sans limitation particulière. En effet, dans nos conditions expérimentales (pH 7 et 90 °C), ces éléments sont très solubles. Les autres éléments sont immobilisés dans différentes phases

secondaires (voir tableau 3.3). La chimie du titane dans ces conditions étant mal connue, nous avons choisi de mobiliser tout le titane relâché par le verre dans une phase d'oxyde. Le magnésium et le fer relâchés par le verre sont intégralement immobilisés dans des phases de type smectite, intégrant selon la stœchiométrie de la phase choisie du silicium et de l'aluminium. Nous avons choisi pour cela une smectite magnésienne et une smectite ferreuse, toutes deux récemment caractérisées par (Aréna et al. 2017) lors d'altérations de verre nucléaire en présence de magnésium et de fer. Le verre altéré est alors composé des éléments du verre sain subsistant et on peut alors calculer sa densité, donnant ainsi une idée du degré de polymérisation relatif des différents verres traités.

Tableau 3.3 - *Répartition des éléments du verre entre la solution et les phases secondaires. La composition et la densité du verre altéré (VA) sont calculés à partir des éléments restants. La densité est calculée en supposant un maintien du volume et en appliquant la formule donnée en section 2.1.3, en considérant les espèces sous forme oxyde. *L'oxygène est obtenu par stœchiométrie en considérant les espèces SiO_2, Al_2O_3 et ZrO_2.*

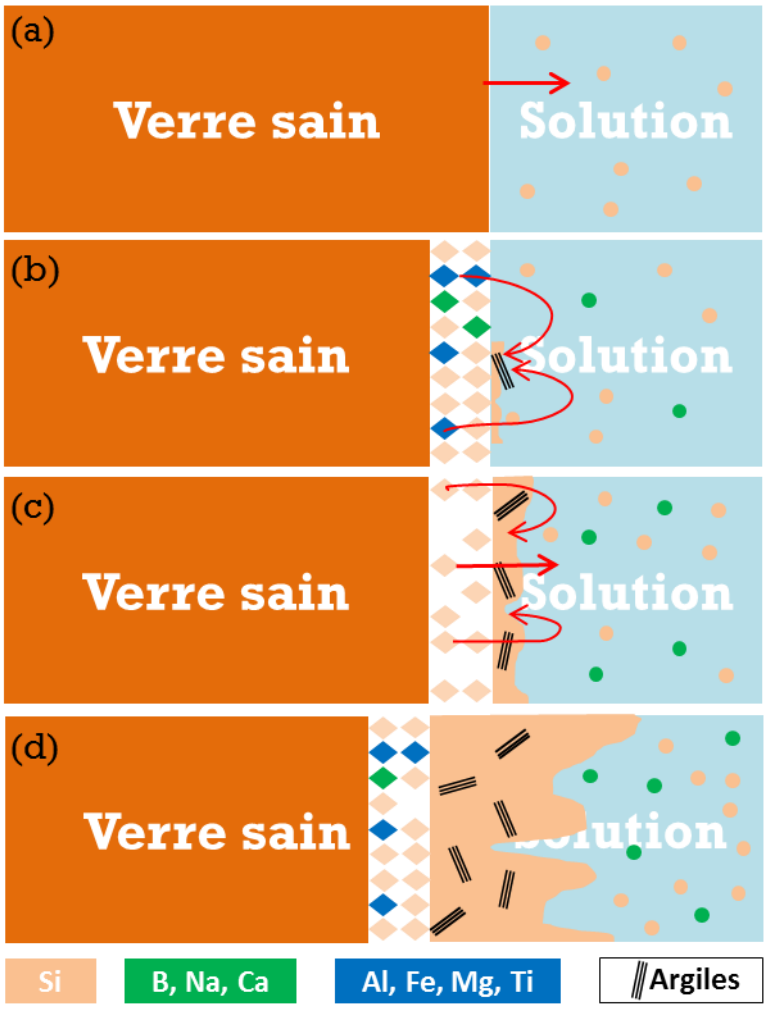
Composition du verre (% mol)	Éléments en solution	Phases secondaires	Composition du VA	d_{VA}
VBB				
$Si_{19.4}Al_{6.7}Fe_{2.6}Ca_{3.1}Mg_{3.1}Na_{1.8}B_{0.6}Ti_{0.4}Sr_{0.1}K_{0.1}Mn_{0.1}P_{0.1}O_{61.9}$	B, Na, Ca, Sr, K, P	TiO_2, $Si_{3.9}Mg_{2.9}Al_{0.2}O_{10}$ (Aréna et al. 2017) $Si_{3.8}Fe_{2.8}Al_{0.4}O_{10}$ (Aréna et al. 2017)	$Si_{10.9}Al_{6.12}O^*_{31}$	1.26
CJ1				
$Si_{20.2}B_{10.7}Na_{8.5}O_{60.6}$	B, Na	-	$Si_{20.2}O^*_{40.4}$	1.60
ISG				
$Si_{18}B_{9.6}Na_{7.6}Al_{2.3}Ca_{1.7}Zr_{0.5}O_{60.3}$	B, Na, Ca	-	$Si_{18}Al_{2.3}Zr_{0.5}O^*_{40.4}$	1.60

Nous avons ensuite comparé le verre basaltique VBB avec le verre CJ1, un verre simple (borosilicate de Na de même stœchiométrie que le verre SON68) qui montre la même capacité que le verre basaltique à se dissoudre de façon congruente dans une solution très enrichie en silicium, jusqu'à la saturation avec la silice amorphe (Gin, Beaudoux, et al. 2012; Jegou, Gin, and Larche 2000). Les éléments B et Na de ce verre, très soluble, sont relâchés rapidement en solution. Le verre altéré, composé alors uniquement de Si et d'oxygène, possède une densité (calculée de la même manière que précédemment) de 1,6, alors que la densité du verre sain est de 2,45. Ce matériau est donc très dépolymérisé et il a été montré dans ces conditions que le verre altéré devenait alors plus soluble que la silice amorphe et s'hydrolysait, malgré une solution fortement enrichie en Si.

La couche de verre basaltique altérée possède une densité calculée inférieure (1,26) à celle du verre ternaire altéré, on peut donc s'attendre à ce que, de manière analogue, il se dissolve malgré la saturation initiale en silicium de la solution. Celle-ci deviendrait alors sursaturée vis-à-vis de la silice amorphe et cette dernière précipiterait, entraînant l'altération du verre basaltique en régime stationnaire.

La figure 3.9 résume la phénoménologie proposée pour expliquer l'altération du verre basaltique en conditions de saturation en silice. Le principal moteur de l'altération en régime stationnaire est donc la précipitation des argiles qui consomment, outre du Si, des éléments du verre comme Mg, Fe, Al voire Ti. Le départ de ces éléments va affaiblir le verre altéré, favorisant son hydrolyse lorsqu'une phase de silice pure peut précipiter (c'est le cas ici, mais ce n'est pas le cas étudié par Parruzot, où les concentrations en Si étaient plus faibles). Il en résulte une dissolution totale du verre, qui voit une interface réactive de quelques nanomètres avancer dans le verre sain avec une vitesse linéaire de l'ordre du nanomètre par jour.

Les simulations Monte-Carlo de l'altération des verres (Devreux and Barboux 2001; Devreux et al. 2001) mettent en évidence le rôle de la solubilisation des modificateurs de réseau sur la dépolymérisation des siliciums de surface. Le départ de nombreux éléments laisse l'essentiel des siliciums en configuration Q^2 (un silicium Q^n signifie que n atomes d'oxygène sont pontants par tétraèdre SiO_4). Une fois condensés dans un gel, ou encore dans la silice amorphe, les atomes de silicium sont majoritairement en configuration Q^4. Il s'agit là d'un moteur cinétique pouvant contribuer à favoriser la tendance des siliciums de surface du verre à se dissoudre en faveur de phases silicatées plus stables, comme la silice amorphe.



a) L'interdiffusion et l'hydrolyse conduisent au relâchement des éléments du verre ; la solution devient très vite sursaturée par rapport à la silice amorphe et aux argiles. Ces phases précipitent.

b) Le développement des argiles entretient le relâchement des éléments Fe, Mg, Ti et une partie de l'Al.

c) Le réseau vitreux, dépourvu des éléments constitutifs des argiles, est très dépolymérisé ; il se dissout et de la silice amorphe précipite.

d) La couche de phases secondaires (SiO2 + argiles) croît, entretenant l'altération du verre.

Figure 3.9 *- Phénoménologie de l'altération du verre basaltique en conditions de saturation.*

3.2 COMPARAISON AU VERRE ISG, REFLEXION SUR L'ANALOGIE VERRE NUCLEAIRE/VERRE BASALTIQUE

La communauté scientifique continue de s'interroger sur les mécanismes de l'altération des verres silicatés au contact de l'eau. Le mécanisme responsable de la formation de la couche amorphe passivante est particulièrement débattu : la couche pourrait se former par un mécanisme de dissolution / reprécipitation ayant lieu dans une fine pellicule d'eau à la surface du verre sans nécessité d'atteindre un équilibre global en solution (Hellmann, Cotte, Cadel, Malladi, Karlsson, Lozano-Perez, Cabie, et al. 2015; Putnis 2015; Geisler et al. 2015). Une autre approche propose, pour un fort avancement de réaction, la dissolution sélective des éléments faiblement liés au réseau accompagnée d'un réarrangement de la couche de verre altéré comme mécanisme conduisant à l'établissement dune couche amporhe de surface possiblement passivante (Gin et al. 2016; Gin et al. 2017). Les verres

basaltiques étant considérés comme des analogues du comportement à long terme des verres nucléaires, la comparaison des données obtenues dans cette étude permet d'apporter de nouveaux éléments au débat.

Dans les mêmes conditions expérimentales, le verre ISG – un verre simplifié borosilicaté à 6 oxydes servant de référence pour la communauté étudiant l'altération du verre nucléaire – montre un comportement différent de celui du verre basaltique VBB (Gin, Jollivet, et al. 2015a). La vitesse d'altération de 500 nm/j durant les premiers instants chute rapidement pour atteindre 0.1 nm/j à 365 jours. Après un an, l'épaisseur équivalente altérée du verre ISG est d'environ 1,5 µm, contre 500 nm pour le verre VBB. Des caractérisations de monolithes du verre ISG altérés un an montrent que les cations peu solubles constituant le réseau du verre (Si, Al et Zr) ne sont pratiquement pas impactés par l'altération, contrairement aux éléments mobiles (B, Na et Ca), dont les profils ToF-SIMS sont anti-corrélés avec celui de l'hydrogène. Cette dernière observation est attribuée à de l'échange ionique entre les cations de la solution (H^+, H_3O^+ et K^+) et Na^+ et Ca^{2+} du verre et est accompagnée d'une rapide hydrolyse des liaisons B-O (Geneste, Bouyer, and Gin 2006). La couche laissée par le départ de ces éléments apparait comme passivante. Des tests de traçage avec des molécules de différentes tailles (environ 1 nm pour le bleu de méthylène et environ 0,3 nm pour une molécule de D_2O) ont montré que cette couche se comportait comme un « tamis moléculaire » ne laissant que les plus petites molécules libres de diffuser à travers elle. Le réarrangement de cette couche qui induit une diminution de la taille des porosités semble être responsable de ce phénomène. Enfin, le faible enrichissement de surface en ^{29}Si du verre ISG suggère un équilibre thermodynamique entre la solution porale et le réseau vitreux. Cet équilibre localisé à la surface externe montre la faible mobilité du silicium et suggère que le matériau amorphe puisse hériter en partie de la structure du verre sain.

Ces observations diffèrent de celles sur le VBB, où tous les éléments du verre sont relâchés en solution. La différence d'épaisseur altérée et de mécanisme d'altération entre les verres ISG et VBB peut s'expliquer par leur différence de composition en termes d'éléments formateurs et modificateurs de réseau et du rôle structural de ces éléments. Les modificateurs auraient tendance à former des canaux au sein du réseau vitreux, ce qui faciliterait le déplacement des cations au sein du verre (Greaves 1990). L'influence de la plus faible teneur en modificateur de réseau du verre VBB est directement observable par la mesure des coefficients de diffusion apparents de l'eau dans le verre sain sur des temps courts à 50 °C et à pH 3 (afin de limiter toute réaction d'hydrolyse) (Rébiscoul et al. 2007). Dans ces conditions, ce coefficient vaut $9.8.10^{-20}$ $m^2.s^{-1}$ pour le verre ISG et $5.3.10^{-21}$ $m^2.s^{-1}$ pour le verre basaltique VBB (Parruzot et al. 2015), qui est donc moins sujet aux

mécanismes diffusifs. Ceci explique également en partie la meilleure durabilité chimique du verre VBB en conditions de vitesse initiale. En effet, la vitesse initiale de dissolution du verre basaltique vaut 0.15 ± 0.07 $g.m^{-2}.d^{-1}$ à 90 °C pH 7 (Parruzot, 2014), alors qu'il est égal à 1.2 $g.m^{-2}.d^{-1}$ pour le verre ISG dans les mêmes conditions (Inagaki et al. 2013). Il est très probable qu'un mécanisme d'interdiffusion soit à l'œuvre dans la zone réactive et conduise à un relâchement de B, Na et Ca, préalablement à l'hydrolyse. La zone concernée est cependant trop fine pour confirmer ce mécanisme.

Le verre CJ1 peut être vu comme un verre ISG simplifié, puisqu'il est composé uniquement des trois éléments Si, B et Na ayant, tout comme le verre ISG, des rapports molaires éléments sur silicium égaux à ceux du verre nucléaire R7T7. Il est donc intéressant de discuter de la différence de comportement des verres ISG et CJ1, puisqu'elle est liée à l'ajout d'éléments améliorant la polymérisation du verre (coordinence supérieure ou égale à celle du Si et énergie de dissolution des liaisons Si-O-élément plus élevée que celle des liaisons Si-O-Si) tels que l'aluminium et le zirconium dans le réseau vitreux. L'influence de ces éléments est telle que le verre ISG altéré, pourtant d'une densité égale au verre CJ1 altéré (voir tableau 3.3), ne s'hydrolyse pas, une fois atteinte la saturation en Si de la solution. L'aluminium est connu pour être fortement retenu dans le gel (Chave 2008a; Noguès 1984a), compte tenu de sa faible solubilité à pH neutre. L'aluminium a le même rôle formateur dans un gel que dans le verre et contribue donc au caractère passivant de celui-ci. Le calcium, présent dans le verre ISG et absent dans le verre CJ1, a également un rôle important sur la diffusivité du verre sain et donc sa résistance vis-à-vis de l'hydrolyse : l'ajout d'une faible quantité de calcium (3 % massique d'oxyde) suffisait à faire chuter de deux ordres de grandeur le coefficient de diffusion de l'eau dans le verre sain (Rebiscoul et al. 2012; Chave et al. 2011).

Toutefois, la comparaison avec le verre basaltique nous montre que lorsque l'aluminium est déstabilisé et intégré dans des phases secondaires, il perd son caractère réticulant dans le gel. La bonne durabilité chimique du verre ISG vis-à-vis du mécanisme d'hydrolyse semble donc due au fait que ce verre n'intègre pas d'éléments susceptibles de former des phases secondaires (dans les conditions expérimentales retenues pour cette étude comparative, à savoir 90 °C et pH proche de la neutralité). Ainsi, contrairement au verre basaltique, rien ne vient perturber le réseau des formateurs du verre, qui peut donc se réorganiser en un gel dense et passivant, suite au départ des éléments mobiles.

3.3 CONCLUSION DU CHAPITRE 3

Le verre basaltique est communément considéré comme un analogue naturel des verres nucléaires. Pour revisiter ce postulat, une expérience clé destinée à l'étude des mécanismes de formation de la couche passivante sur le verre nucléaire ISG (Gin, Jollivet, et al. 2015a) a été répétée sur un verre basaltique synthétique à des fins de comparaison. Dans nos expériences, au-delà de l'interface en réaction épaisse de quelques nanomètres, aucun matériau analogue au gel d'altération observé sur le verre nucléaire, passivant ou non, ne se forme.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'importance de la composition du verre sur le mécanisme cinétiquement limitant l'altération du matériau à fort progrès de réaction. Dans le cas des verres basaltiques, une lente hydrolyse du réseau vitreux entretenue par la transformation de la couche hydratée en phases secondaires plus ou moins cristallisées semble être le mécanisme d'altération prépondérant en conditions de saturation (solution enrichie en Si, pH 7 et 90 °C). Aucun phénomène diffusif ne semble contrôler l'altération de ce verre dans nos conditions, contrairement à ce qui est observé pour le verre ISG.

Dans cette expérience, il est difficile de déterminer la taille et les caractéristiques de la zone réactive. Il est probable que le relâchement préférentiel des alcalins du verre constitue la première étape d'altération, mais cela ne doit concerner que quelques nanomètres. Ce processus contribue à dépolymériser le verre et à rendre plus facilement hydrolysables les différents formateurs de réseau participant aux phases secondaires. C'est la mobilisation de ces éléments dans les phases secondaires qui constitue ici le principal moteur de l'altération en déstabilisant le réseau silicaté malgré la forte concentration en silice dissoute.

Des observations de verres basaltiques anciens altérés en milieu naturel attestent bien du rôle limitant de la dissolution/précipitation pour des milieux suffisamment confinés que simulent nos conditions expérimentales. En grande majorité, ces verres présentent une couche amorphe de faible épaisseur – de l'ordre de la dizaine ou centaine de nanomètres – et une couche de phases secondaires beaucoup plus importante (Hay and Iijima 1968; Crovisier 1989; Le Gal 1999), témoignant du contrôle de l'altération par la transformation du verre en matériaux cristallisés plus stables.

Chapitre 4 : Paramétrage du modèle GRAAL pour le verre basaltique

Dans l'étude du comportement à long terme des verres, la nécessité de mettre en œuvre une modélisation est portée par deux exigences. Premièrement, l'échelle de temps à considérer, de plusieurs centaines de milliers d'années, qui prive de la possibilité de réaliser des expériences totalement représentatives des conditions réelles du stockage géologique. Il est alors nécessaire de comprendre les mécanismes mis en jeu à long terme et de les modéliser avant de les extrapoler dans le temps et dans l'espace. Deuxièmement, la modélisation est utilisé comme un outil de compréhension indispensable à l'étude des nombreuses interactions chimiques entre les éléments.

L'évolution des connaissances a conduit à la construction de différents modèles mécanistiques, dont le modèle GRAAL développé par le CEA (Frugier et al. 2008). Ce chapitre a tout d'abord pour objet de décrire précisément le modèle GRAAL et son fonctionnement.
Par l'étude des verres basaltiques simplifiés, la phénoménologie de l'altération des verres basaltiques sera alors étudiée et comparée à celle des verres nucléaires. Une fois la similitude des phénoménologies de l'altération de ces verres solidement établie, les paramètres du modèle pour les verres nucléaires pourront être utilisés dans la modélisation des verres basaltiques. Par cette approche, nous montrerons la pertinence et la robustesse de la démarche de paramétrage du modèle GRAAL pour les verres nucléaires.

4.1 Le modele GRAAL

Le modèle GRAAL (pour Glass Reactivity in Allowance for the Alteration Layer) est un modèle développé pour l'étude du comportement à long terme des verres nucléaires. Il succède à différents modèles créés depuis les années 1980 (voir section 1.3). Le modèle décrit la composition chimique et la solubilité de la pellicule d'altération (amorphe et cristallisée) en couplant simplement les processus diffusifs aux processus de dissolution/précipitation. Le modèle est implémenté dans un code géochimique (code Hytec de l'École des Mines de Paris), auquel est associée une base de données thermodynamiques (thermochimiev9 de l'Andra).

4.1.1 Hypothèses de base

Le modèle GRAAL est basé sur la mise en équation et l'unification des mécanismes prédominants d'altération des verres au travers d'hypothèses simples. Les hypothèses mécanistiques sur lesquelles repose le modèle, représentées graphiquement sur la figure 4.1, sont les suivantes :

- Les réactions d'échange et d'hydrolyse des éléments mobiles du verre (alcalins, bore…) sont rapides aux instants initiaux et supérieures à la vitesse d'hydrolyse des liaisons des éléments formateurs du verre, telles que les liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al.
- La différence entre les cinétiques des deux mécanismes précédents conduit à la création d'une couche amorphe et hydratée à l'interface verre/solution, quelles que soient les conditions d'altération.
- La cinétique de dissolution de cette couche, contrôlée par l'hydrolyse de ses liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al, correspond à la vitesse initiale de dissolution du verre.
- À l'interface avec la solution, cette couche amorphe se dissout tant que la solution n'est pas saturée vis-à-vis des phases mobilisant les éléments qui la constituent (Si, Zr, Al, Ca…). Ainsi, le renouvellement d'une solution d'eau pure entretient sa dissolution.
- La dissolution de la couche amorphe dépourvue des éléments mobiles du verre est décrite par une loi d'affinité, c'est-à-dire que l'on suppose un équilibre thermodynamique possible entre cette couche et la solution.
- Cette couche amorphe constitue une barrière au transport concomitant de l'eau vers le verre et des ions solvatés issus du verre vers la solution. L'existence de ce frein au transport conduit rapidement cette couche à contrôler l'altération du verre. En ce sens, cette couche est passivante. Cette couche est composé d'un gel riche en silice et passivant, on l'appellera interphase réactive passivante (IRP), et d'un gel appauvri considéré comme non passivant (figure 4.1).
- Certains éléments du verre précipitent sous forme de phases amorphes et/ou cristallisées. La précipitation de ces phases sur la surface externe du verre ou dans la solution déplace les équilibres en solution et ainsi, rétroagit sur la formation de la couche amorphe passivante.

Afin d'éviter toute confusion sur les objets discutés tout au long de ce chapitre, nous adopterons la terminologie suivante : la pellicule d'altération regroupe les phases secondaires, ainsi que la couche amorphe (ou gel), qui est elle-même composée d'une couche de gel appauvri non passivant (phases amorphes) et d'une couche de gel passivant (IRP).

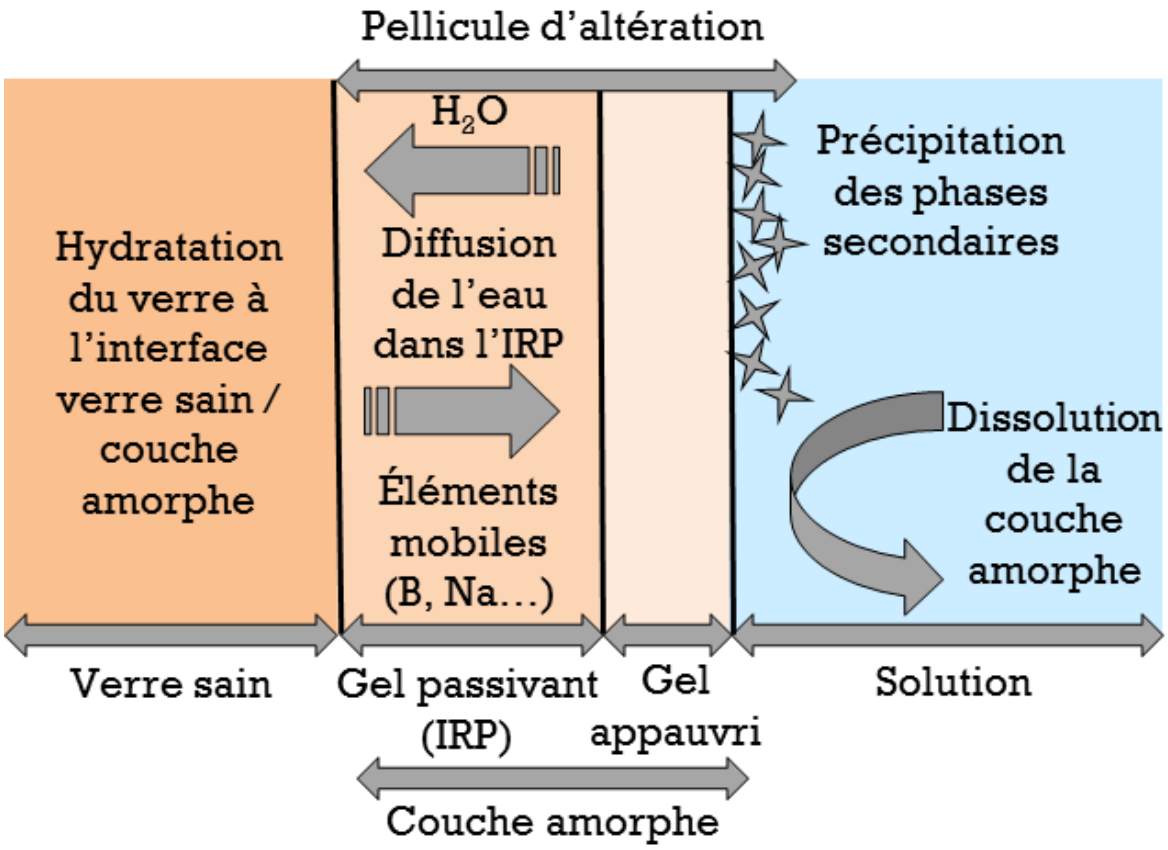


Figure 4.1 *- Représentation schématique des mécanismes prédominants lors de l'altération des verres, tels que pris en compte dans le modèle GRAAL*

4.1.2 Description de la pellicule d'altération et loi de vitesse

4.1.2.1 Les phases secondaires cristallisées

Dans la base de données utilisée, il est important d'exclure les espèces minérales dont la précipitation est cinétiquement trop lente pour se former dans nos conditions d'étude. En effet, la majeure partie des minéraux contenus dans les bases de données présentent une très faible cinétique de précipitation à basse température et sont donc à écarter. À basse température se forment des minéraux dont la structure et leur degré d'hydratation sont tels que leur solubilité est plus élevée, à l'image de la silice amorphe, comparée au quartz. Les minéraux retenus sont donc ceux dont la précipitation est considérée comme rapide devant les cinétiques d'apport des éléments en solution, comme par exemple, les hydroxydes ou les carbonates.

4.1.2.2 La couche amorphe

Les bases de données des codes géochimiques ne comportent pas les phases amorphes constitutives du gel. En effet, ces matériaux amorphes présentent une grande variabilité de composition et de structure et par là même, de solubilité. La nature de ces phases dépend de la composition du verre, de celle de la solution, mais aussi de la cinétique de précipitation de certaines phases cristallines, moins solubles, qui peuvent mobiliser des éléments et faire varier dans le temps la composition de la couche amorphe, changeant, par là même, ses propriétés. Dans l'absolu, la modélisation de ces phases nécessiterait de définir les solubilités de chacune des compositions possibles de la couche amorphe et de connaître la dépendance de chacun de ces équilibres à la température. Pour un matériau à plus de trente oxydes comme le verre nucléaire, on conçoit aisément que cette démarche n'est pas réaliste.

Dans la littérature, cette difficulté a été contournée par l'utilisation de phases modèles, ou la combinaison de différentes phases cristallines issues de bases de données correctement renseignées. Ainsi, (Daux et al. 1997) ont utilisé un « verre basaltique hydraté » pour écrire l'équilibre de dissolution du verre basaltique. Ce « verre basaltique hydraté » est simulé par un aluminosilicate de fer hydraté ($SiAl_{0,36}Fe_{0,18}(OH)_{5,62}$, log $K_{90°C}$ = -4) contenant les mêmes proportions élémentaires que le verre initial. La solubilité de cette phase a été calculée à partir de la composition de la solution à l'état stationnaire. Pour intégrer les variations de composition de la couche amorphe formée sur les verres nucléaires, Munier *et al.* (Munier et al. 2004) ont construit plusieurs solutions solides intégrant Al, Na, Ca, Zr et Si en combinant des pôles purs, oxydes, hydroxydes ou métasilicates de la base de données (tableau 4.1). Ces différents pôles étaient intégrés au sein de la solution solide selon une fraction x_i dépendant de leur indice de saturation I, calculé lui-même en fonction de la composition de la solution à chaque instant. L'indice de saturation I est défini comme le rapport du produit d'activité Q pour le minéral i au produit de solubilité K du même minéral. Les fractions x_i sont alors calculées de telle sorte que :

$$\sum_{i=1}^{i=p} x_i = \sum_{i=1}^{i=p} \frac{Q_i}{K_i} = 1$$

Tableau 4. 1 *- Pôles purs de la solution solide dans les simulations de Munier* et al.*(2004). SiO_2 = silice amorphe, calcédoine ou quartz.*

	Si	Al	Na	Ca	Zr
Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	ZrO_2
Hydroxydes	SiO_2	$Al(OH)_3$	NaOH	$Ca(OH)_2$	$Zr(OH)_4$
Métasilicates	SiO_2	Al_2O_3	Na_2SiO_3	$CaSiO_3$	$ZrSiO_4$

Par construction, ces approches permettent de décrire correctement l'évolution de la composition de la solution dans le temps : les solubilités des différentes phases sont, en effet, calculées via les teneurs élémentaires en solution. Cependant, ces modèles ne rendent pas compte d'interactions entre éléments formateurs (ex : l'effet d'une petite quantité d'Al sur l'activité du silicium en solution), ou bien de la distribution des éléments au sein de la pellicule d'altération. Par exemple, le silicium, selon qu'il s'intègre dans la couche amorphe ou dans des phases cristallisées, aura un impact tout à fait différent sur l'altération du verre : il pourra en faire chuter la vitesse en contribuant à l'établissement d'un gel dense et passivant dans le premier cas, ou, au contraire, l'entretenir en s'intégrant à des phases secondaires non passivantes, appauvrissant ainsi le gel passivant.

Dans le paramétrage du modèle GRAAL pour les verres nucléaires, on considère la composition chimique de la couche amorphe qui se forme à l'état stationnaire, c'est-à-dire quand la solution est suffisamment chargée en éléments du verre pour permettre une chute de sa vitesse de dissolution de plusieurs ordres de grandeur. Dans un premier temps, la description de la couche amorphe a consisté à combiner, à la manière décrite par Munier *et al.* (2004), les phases SiO_2, AlO(OH), $Ca(OH)_2$ et ZrO_2 (Frugier et al. 2009). Un tel modèle n'était alors applicable qu'à un seul type de verre et dans un domaine de pH très restreint.

Afin d'étendre le champ d'application du modèle GRAAL, une description plus détaillée de la couche amorphe a ensuite été entreprise. Celle couche est alors décrite à travers un ensemble de pôles purs (figure 4.2) constitués des différents éléments de la couche de gel (appauvri et passivant). Dans le modèle, la couche amorphe se forme par précipitation de ces pôles, selon leur indice de saturation. La réactivité des éléments précipitant dans la couche amorphe est supposée dépendre majoritairement de leur comportement en solution, ce qui permet de négliger l'influence de la structure du verre sain. Les stœchiométries et constantes de solubilité des pôles ont donc été ajustées pour reproduire correctement les concentrations en éléments mesurées en solution, ainsi que les compositions des pellicules d'altération observées. Pour contraindre ces paramètres, la phénoménologie de l'altération de verres simplifiés a été étudiée (Rajmohan, Frugier, and

Gin 2010). Les données obtenues sur ces verres, contenant les éléments majoritaires de la couche amorphe Si, B, Na, Al, Ca et Zr, et dont la stœchiométrie est basée sur celle du verre nucléaire SON68, ainsi que des données de la littérature, ont permis de retenir les hypothèses suivantes :

- Le B n'est pas retenu dans la couche amorphe. Il est utilisé comme traceur de la dissolution du verre.
- Le Na est retenu sous forme d'ion Na^+ au sein du gel pour compenser les charges des entités AlO_4^- et ZrO_6^{2-} (Angeli, Boscarino, and J-C 2001; Angeli et al. 2001; Angeli et al. 2008; Ledieu et al. 2005). Cette rétention se fait donc dans une stœchiométrie bien précise de 1 Na pour 1 Al et 2 Na pour 1 Zr.
- Le Ca est également retenu sous forme d'ion Ca^{2+} pour compenser les charges des espèces AlO_4^- et ZrO_6^{2-} au sein du gel (Chave et al. 2011). Cette rétention se fait donc dans une stœchiométrie bien précise de 1 Ca pour 2 Al et 1 Ca pour 1 Zr.
- Lorsque les deux éléments Ca et Na sont présents simultanément, le Ca est retenu préférentiellement au sodium (Chave et al. 2011). Si la quantité de Ca est suffisante pour compenser toutes les charges au sein du gel, le Na n'est pas retenu dans la couche amorphe.
- À $pH_{90\,°C} \geq 9$, le Si en solution interagit avec le Ca, imposant une activité en Ca quatre ordres de grandeur en dessous de la portlandite (hydroxyde de calcium très soluble) (Frugier et al. 2009).
- L'Al diminue significativement l'activité du Si en solution à l'état stationnaire (Iler 1973; Oelkers and Schott 1994; Rajmohan, Frugier, and Gin 2010).
- Le Zr n'impacte pas l'activité du Si en solution à l'état stationnaire pour des rapports Zr/Si typiques des verres nucléaires (Rajmohan, Frugier, and Gin 2010).
- Lorsque l'activité du Si en solution atteint celle de la solubilité de la silice amorphe, un gel de silice pur se forme.
- On suppose enfin que les différentes phases constitutives de la couche amorphe, ainsi que les phases secondaires cristallisées réagissent (précipitent ou se dissolvent) en fonction de la composition chimique de la solution homogène. En d'autres termes, on néglige l'effet de conditions chimiques locales.

À l'aide de ces principes, un ensemble de pôles, dont les compositions reflètent les interactions entre éléments (Rajmohan, Frugier, and Gin 2010), a pu être isolé (figure 4.2).

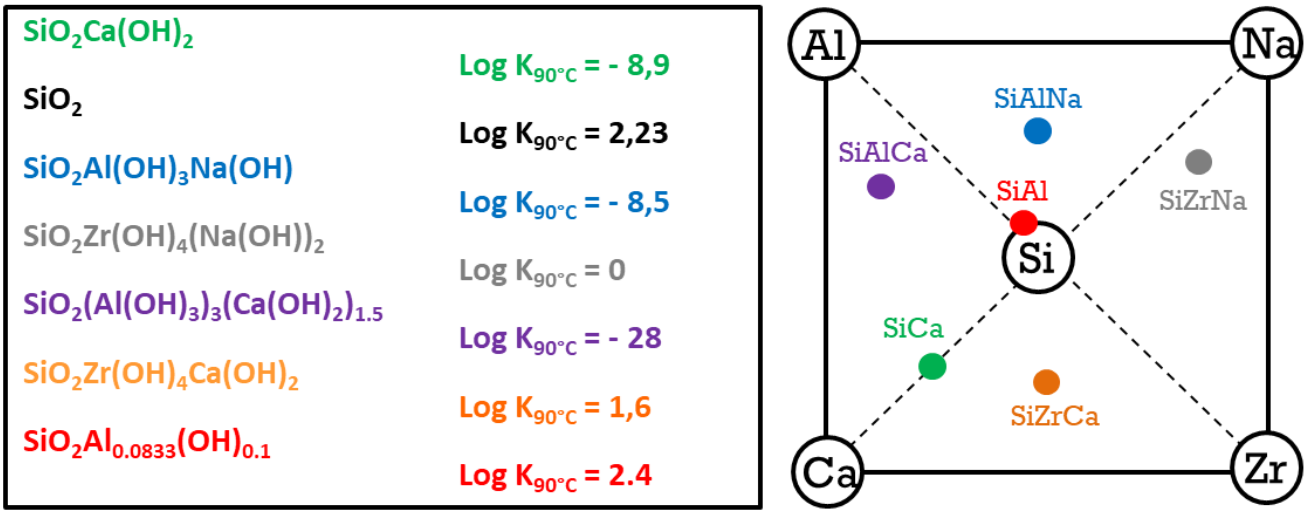


Figure 4.2 *- Pôles purs décrivant la formation de la couche amorphe dans le modèle GRAAL pour les verres nucléaires*

Les compositions et solubilités de ces pôles ont été ajoutés à la base de données thermodynamiques utilisée pour les calculs. Le modèle peut alors, en principe, être utilisé pour toutes les compositions de verres contenant tout ou partie des éléments considérés dans les pôles à 90 °C et pour des pH compris entre 7 et 9,5 à 90 °C, mais il n'a été appliqué qu'à des verres proches de la composition du verre nucléaire SON68. La méthodologie par laquelle ces pôles sont obtenus est détaillée dans la partie consacrée aux pôles du verre basaltique.

4.1.2.3 Loi de vitesse

La composition chimique de la couche amorphe étant décrite, il a fallu lier cette description chimique et thermodynamique au caractère passivant d'une partie de cette couche. Pour cela, le choix a été fait de n'attribuer qu'à un seul pôle les phénomènes de transport diffusifs (Frugier et al. 2008). Les propriétés de transport de ce pôle, baptisé IRP pour Interphase Réactive Passivante, sont modélisées par un coefficient de diffusion apparent constant et appliqué à tous les éléments du verre. Les autres pôles sont considérés comme non passivants. On peut alors représenter la pellicule d'altération de la manière suivante :

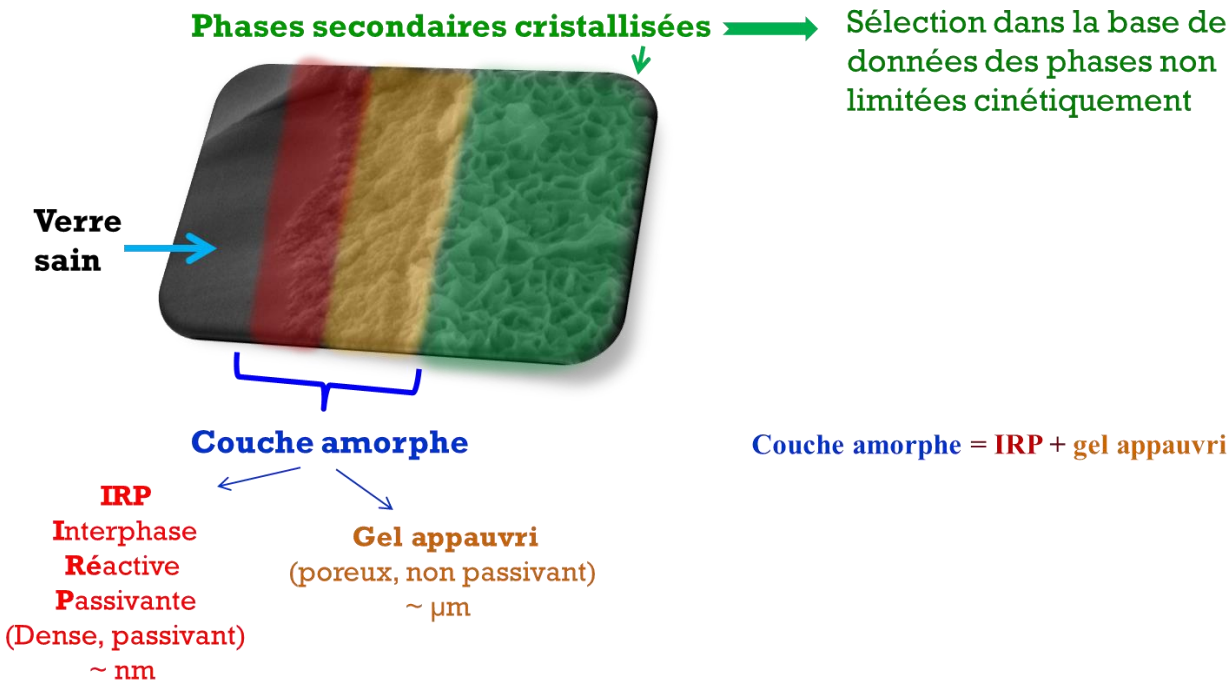


***Figure 4.3** - Représentation de la pellicule d'altération telle que définie dans le modèle GRAAL*

Pour le verre SON68, l'IRP est constitué uniquement du pôle SiAl, tandis que le gel appauvri est formé de tous les autres pôles. Le contrôle du phénomène de passivation par le pôle SiAl résulte du constat phénoménologique suivant : une forte rétention du silicium est nécessaire à l'atteinte de l'état stationnaire et à l'observation d'une chute de vitesse. Or le pôle SiAl est le plus riche en silicium, c'est donc, dans le modèle, sa solubilité qui contrôle en premier lieu la concentration en Si. De plus, la stœchiométrie de ce pôle $Si_1Al_{0.033}$ traduit l'effet qu'une petite quantité d'Al peut avoir sur la condensation du silicium. La réactivité de l'IRP avec la solution est décrite par un équilibre thermodynamique. La chute de la vitesse de dissolution du verre est alors décrite uniquement par la diminution d'affinité du mécanisme d'hydrolyse.

Deux cinétiques sont considérées dans le modèle GRAAL, regroupées en une seule équation. Tout d'abord, celle conduisant à la création de l'IRP à l'interface verre/IRP par hydrolyse du verre, phénomène limité cinétiquement par la diffusion de l'eau à travers l'IRP déjà formée. Cette vitesse est donc inversement proportionnelle à l'épaisseur d'IRP et proportionnelle à son coefficient de diffusion. Ensuite, la dissolution de l'IRP se fait par hydrolyse à l'interface IRP/solution. Une loi d'affinité classique est appliquée pour modéliser la dissolution de l'IRP. Ainsi, les variations globales de l'épaisseur de l'IRP s'écrivent comme suit :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_{IRP}}{x} - r_0\left(1 - \frac{Q_{IRP}}{K_{IRP}}\right)$$

Avec x l'épaisseur de l'IRP, D_{IRP} le coefficient de diffusion apparent dans l'IRP, r_0 la vitesse initiale de dissolution de l'IRP à T et pH donnés, Q_{IRP} le produit d'activité ionique des différents constituants de l'IRP et K_{IRP}, la constante de solubilité de l'IRP.
La vitesse de dissolution initiale r_0 et le coefficient de diffusion D_{IRP} sont tous deux dépendants du pH et de la température. Ils peuvent être mesurés expérimentalement et interpolés par une loi de puissance pour le pH et une loi d'Arrhénius pour la température.

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

$$r_0 = k[H^+]^{-n'} e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Les coefficients n et n' étant positifs, les effets du pH sur r_0 et D_{IRP} sont opposés.
Dans le code Hytec, il n'est pas possible d'écrire la transformation d'un solide en un autre solide. Ainsi, toute réaction chimique est écrite vis-à-vis des espèces de base, c'est-à-dire chacune des formes dissoutes choisies pour référence pour chaque élément chimique (voir exemple ci-dessous).

Exemple d'écriture de la réaction de dissolution du verre TD 5 en espèce de base :

$Si_1Na_{0.6411}Al_{0.3225}B_{0.011}$ → 1 H_4SiO_4 + 0,3225 Al^{3+} + 0,6411 Na^+ + 0,011 $B(OH_4^-)$ - 1,5976 H^+ - 1,2232 H_2O

Ainsi, la transformation du verre en IRP est formellement décrite dans le code via deux équations à bilan nul sur le silicium : une pour mettre en solution les éléments du verre et une autre pour les faire précipiter et former ainsi l'IRP. Cette transformation du verre en IRP est limitée cinétiquement par le transport diffusif de l'eau et des ions solvatés. Pratiquement, dans le code, trois cinétiques sont utilisées pour mettre en œuvre l'équation de variation de l'épaisseur de l'IRP :

- Une première équation appliquée au verre, qui exprime la chute de vitesse d'interdiffusion avec l'épaisseur d'IRP à traverser (Interdiffusion 1 dans figure 4.4).

- Une équation de dissolution de l'IRP en fonction de l'écart à l'équilibre vis-à-vis de l'IRP (Hydrolyse dans figure 4.4). Cette affinité à dissoudre l'IRP, calculée grâce au produit d'activité ionique des ions en solution, permet de reproduire la chute de vitesse à l'approche de la saturation de la solution.

- Une équation dite de rétrodiffusion, appliquée à l'IRP, permet la formation de cette dernière par précipitation des éléments disponibles en solution (Interdiffusion 2 dans figure 4.4). Une hypothèse de base du modèle est de considérer que le silicium ne provient que de la dissolution de l'IRP. Afin de satisfaire cette hypothèse, il est nécessaire que la transformation du verre en IRP se fasse à bilan nul sur le silicium, du point de vue de la solution.

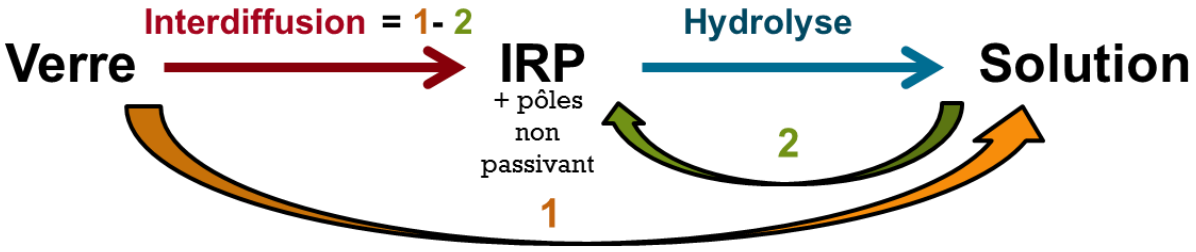


***Figure 4.4** - Représentation de l'implémentation de la loi de vitesse du modèle GRAAL dans le code Hytec*

4.1.3 Forces et limites du modèle

Le modèle GRAAL, intégré au code de transport réactif HYTEC, décrit de manière simplifiée l'altération des verres nucléaires dans des environnements chimiques variés et sur des échelles de temps et des géométries pouvant varier de celles de l'expérience de laboratoire à celles du stockage géologique.

Le modèle est en premier lieu un « outil de laboratoire ». Il est indispensable au dimensionnement et à l'interprétation de nombreuses expériences, en particulier lorsque le couplage entre le transport des espèces chimiques et leur réactivité est important. La modélisation permet de réaliser des bilans de matière précis et de tester des hypothèses sur les mécanismes contrôlant l'altération du verre dans diverses configurations.

Pour les verres de type SON68 ou ISG, la démonstration a été faite de la capacité du modèle à expliquer des effets liés au rapport S/V, à la composition chimique du fluide altérant, notamment l'effet de l'eau du Callovo-Oxfordien chargée en Mg, au taux de renouvellement du fluide, ou encore à la présence de produits de corrosion comme la magnétite (Debure et al. 2013; Minet et al. 2010; Frugier et al. 2009; Jollivet et al. 2012).
Tous les paramètres thermodynamiques et cinétiques du modèle sont relatifs à la couche amorphe et à sa partie passivante, l'IRP. La composition et les propriétés de cette phase devraient dépendre des éléments constitutifs du verre et de ceux apportés par la solution.

Cependant, à ce jour, faute de connaissances suffisantes sur la composition, le degré d'ordre et la stabilité des amorphes, la couche amorphe dans son ensemble (l'IRP et les autres pôles décrivant un gel appauvri non passivant) ne prend en compte qu'un nombre limité d'éléments constitutifs des couches d'altération des verres nucléaires (Si, Al, Ca, Zr, Na). Dans le modèle, tout autre élément ne peut participer à la cinétique globale d'altération du verre qu'au travers des réactions de précipitation et de dissolution des phases secondaires. Ces réactions, en modifiant la composition chimique du fluide, influencent la stabilité des pôles de la couche amorphe. C'est par le biais de ces réactions couplées que l'on peut par exemple décrire l'influence du Mg, présent dans l'eau du COx, sur la cinétique d'altération du verre (Fleury et al. 2013; Debure et al. 2013; Debure et al. 2016).

Il convient de souligner le caractère non univoque du système de pôles choisis pour simuler la couche amorphe. Il est vraisemblable que plusieurs jeux de pôles pourraient convenir pour modéliser cette dernière. Ce constat implique que le jeu sélectionné dans le modèle actuel ne résulte pas d'une caractérisation directe des couches, mais d'un choix fait *a priori* sur la base d'observations phénoménologiques, dont la pertinence est éprouvée *a posteriori* par la capacité de la simulation à rendre compte de l'équilibre thermodynamique entre les couches et la solution.

Concernant l'influence de l'IRP sur le phénomène de passivation, c'est-à-dire sur le frein au transport des espèces réactives, le modèle décrit le flux diffusif arrivant en solution et son effet sur la dissolution/précipitation des minéraux par le biais de coefficient de diffusion apparent. La cause première de la passivation fait encore l'objet de nombreux travaux. Les liens entre la diffusivité de l'IRP, sa composition et sa densité restent à construire. Dans le modèle actuel, D_{IRP} est une donnée empirique d'entrée du modèle, fonction de la composition du verre, du pH et de la température, au même titre que la vitesse initiale de dissolution. Modéliser la diffusion à travers l'IRP par un coefficient de diffusion constant dans le temps et l'espace est incompatible avec la dépendance de la composition de l'IRP à la composition du verre et à son environnement chimique. Par exemple, dans le cas des verres AVM dépourvus de calcium, le calcium disponible en quantité dans l'eau du COx peut, avec le temps, s'incorporer à l'IRP et améliorer considérablement ses propriétés de passivation. Pour améliorer le modèle, il faut tout d'abord mieux décrire le phénomène de passivation et notamment établir des liens entre la diffusivité de l'eau et des caractéristiques physico-chimiques de la zone de frein.

Décrire un changement de composition de l'IRP et un changement de ses propriétés de passivation avec le milieu d'altération a été identifié ces dernières années comme un enjeu important pour décrire l'évolution de la couche amorphe (mécanisme non décrit explicitement par le modèle). Dans la dernière version du modèle, l'IRP est constituée de plusieurs pôles passivants de composition et de diffusivité différentes. Ce nouvel outil mathématique offre des degrés de liberté supplémentaires à la modélisation et permet de rendre compte d'interactions chimiques complexes entre le verre et son environnement.

Citons, à titre d'illustration, le cas des reprises d'altération (Fournier, Gin, and Frugier 2014). Au-dessus de pH 10, les reprises d'altération sont possibles suite à la précipitation d'aluminosilicates de type zéolithes. Concernant le gel appauvri, la consommation de silicium par les zéolithes, mais aussi par des silicates de calcium hydratés, conduit à un gel amorphe zircono-silicaté non passivant. L'altération du verre à cœur et la disparition de l'IRP font que ce gel zircono-silicaté contrôle dans ces conditions la concentration en silicium dissous. Or celle-ci est significativement inférieure à la solubilité de la silice amorphe. Ainsi, ce gel amorphe, dont le rapport Zr/Si est supérieur à celui du verre, contient suffisamment de zirconium pour que celui-ci modifie la solubilité du silicium. Un pôle supplémentaire doit être ajouté au modèle pour rendre compte de cette observation. Concernant l'IRP, les conditions très alcalines ne permettent pas sa formation telle que définie jusqu'à présent sur la base des expériences à pH inférieur. En effet, à pH 10, avant la reprise d'altération, une chute de vitesse très marquée est observée pour des solutions largement sous-saturées par rapport à la solubilité du pôle SiAl déterminée sur la base de données expérimentales obtenues à des pH inférieurs. L'explication proposée par les auteurs, pour justifier qu'une concentration en silicium plus faible qu'attendue permette la passivation, est la contribution du calcium et d'une plus grande proportion d'aluminium à la composition de l'IRP dans cette gamme de pH. De ce fait, du calcium et une plus grande quantité d'aluminium ont donc été ajoutés au pôle décrivant l'IRP, afin de rendre compte de ces observations.

4.2 ÉTUDE DE LA PHENOMENOLOGIE DE L'ALTERATION DE VERRES BASALTIQUES SIMPLIFIES

De manière identique au verre nucléaire, le paramétrage du modèle GRAAL pour la composition du verre basaltique de référence nécessite une bonne compréhension de la phénoménologie de l'altération de ce dernier sur un domaine de pH neutre à légèrement basique. Pour étudier l'influence de chaque élément majeur du verre basaltique ou l'effet de couplage entre éléments, des verres simplifiés sont utilisés. Au nombre de sept, ces verres simples baptisés TD1 à TD7 (composition dans le tableau 2.2) contiennent tour à tour ou conjointement les principaux éléments du verre basaltique. L'étude de l'altération de ces verres à différents pH (7 ; 8,5 et 10) va permettre l'identification de phénomènes afin d'établir un lien solide avec ceux régissant l'altération des verres nucléaires. Ainsi, le paramétrage du modèle GRAAL pour les verres nucléaires pourra être conservé pour simuler l'altération des verres basaltiques.

4.2.1 Résultats expérimentaux

Sont rapportés ici les résultats des expériences d'altération en conditions statiques des verres TD1 à TD7 à 90 °C, sous atmosphère normale. Le tableau 4.2 résume les conditions expérimentales des expériences présentées dans ce chapitre.

***Tableau 4.2** - Conditions expérimentales des altérations de verres basaltiques simplifiés*

Expérience	Granulométrie Surface BET/géométrique	Masse de verre	Volume de solution S/V
TD1 pH7	20-40 µm 0,144 / 0,603 $m^2.g^{-1}$	3,44 g	79,8 mL 33,8 cm^{-1}
TD2 pH7	20-40 µm 0,124 / 0,057 $m^2.g^{-1}$	3,43 g	80,4 mL 31,6 cm^{-1}
TD3 pH7	20-40 µm 0,138 / 0,0604 $m^2.g^{-1}$	3,46 g	80,0 mL 33,9 cm^{-1}
TD4 pH7	20-40 µm 0,130 / 0,058 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	79,9 mL 32,5 cm^{-1}
TD5 pH7	20-40 µm 0,092 / 0,058 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	80,0 mL 32,6 cm^{-1}
TD6 pH7	20-40 µm 0,130 / 0,062 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	80,0 mL 34,7 cm^{-1}
TD7 pH7	20-40 µm 0,144 / 0,071 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	79,9 mL 39,9 cm^{-1}
TD1 pH8,5	20-40 µm	3,43 g	78,7 mL

	0,144 / 0,603 $m^2.g^{-1}$		34,2 cm^{-1}
TD2 pH8,5	20-40 µm 0,124 / 0,057 $m^2.g^{-1}$	3,43 g	80,1 mL 31,7 cm^{-1}
TD3 pH8,5	20-40 µm 0,138 / 0,0604 $m^2.g^{-1}$	3,43 g	80,3 mL 3,5 cm^{-1}
TD4 pH8,5	20-40 µm 0,130 / 0,058 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	79,1 mL 32,8 cm^{-1}
TD5 pH8,5	20-40 µm 0,092 / 0,058 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	80,0 mL 32,7 cm^{-1}
TD6 pH8,5	20-40 µm 0,130 / 0,062 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	80,0 mL 34,7 cm^{-1}
TD7 pH8,5	20-40 µm 0,144 / 0,071 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	79,9 mL 39,9 cm^{-1}
TD1 pH10	20-40 µm 0,144 / 0,603 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	80,0 mL 33,8 cm^{-1}
TD2 pH10	20-40 µm 0,124 / 0,057 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	79,8 mL 32,0 cm^{-1}
TD3 pH10	20-40 µm 0,138 / 0,0604 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	79,6 mL 34,0 cm^{-1}
TD4 pH10	20-40 µm 0,130 / 0,058 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	79,8 mL 32,5 cm^{-1}
TD5 pH10	20-40 µm 0,092 / 0,058 $m^2.g^{-1}$	3,44 g	79,3 mL 32,9 cm^{-1}
TD6 pH10	20-40 µm 0,130 / 0,062 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	80,0 mL 34,7 cm^{-1}
TD7 pH10	20-40 µm 0,144 / 0,071 $m^2.g^{-1}$	3,45 g	79,9 mL 39,9 cm^{-1}

Le pH de chaque expérience est initialement fixé, puis maintenu à la valeur de consigne par des ajouts réguliers d'acide nitrique 0,5 N ou de soude 0,5 N, ou l'utilisation d'un tampon NH4OH (0.1M)/NH4Cl (0.63M) pour les expériences à pH 7. En dehors de ces faibles quantités de liquide (quelques dizaines de µL), aucun renouvellement de solution n'a été opéré. Les figures 4.5, 4.6 et 4.7 présentent les évolutions des épaisseurs équivalentes de verre altéré calculées à partir des concentrations en solutions des éléments constitutifs de chaque verre, respectivement aux $pH_{90\,°C}$ 7 ; 8,5 et 10.

Est également présentée dans les figures suivantes l'évolution de la composition de la pellicule d'altération en fonction du temps. Ce sont ces compositions, particulièrement celles à l'état stationnaire, que l'on va chercher à reproduire avec le modèle GRAAL par le choix de pôles appropriés. Cette composition est calculée à partir des analyses de solutions à chaque échéance de temps de la manière suivante :

$$quantité\ d'élément\ i\ retenu\ dans\ la\ pellicule\ d'altération\ à\ l'instant\ (t) = \frac{\left(e_{B(t)} - e_{i(t)}\right) \times x_i \times S_r \times m_v \times \rho_v}{M_i \times V_{sol(t)}}$$

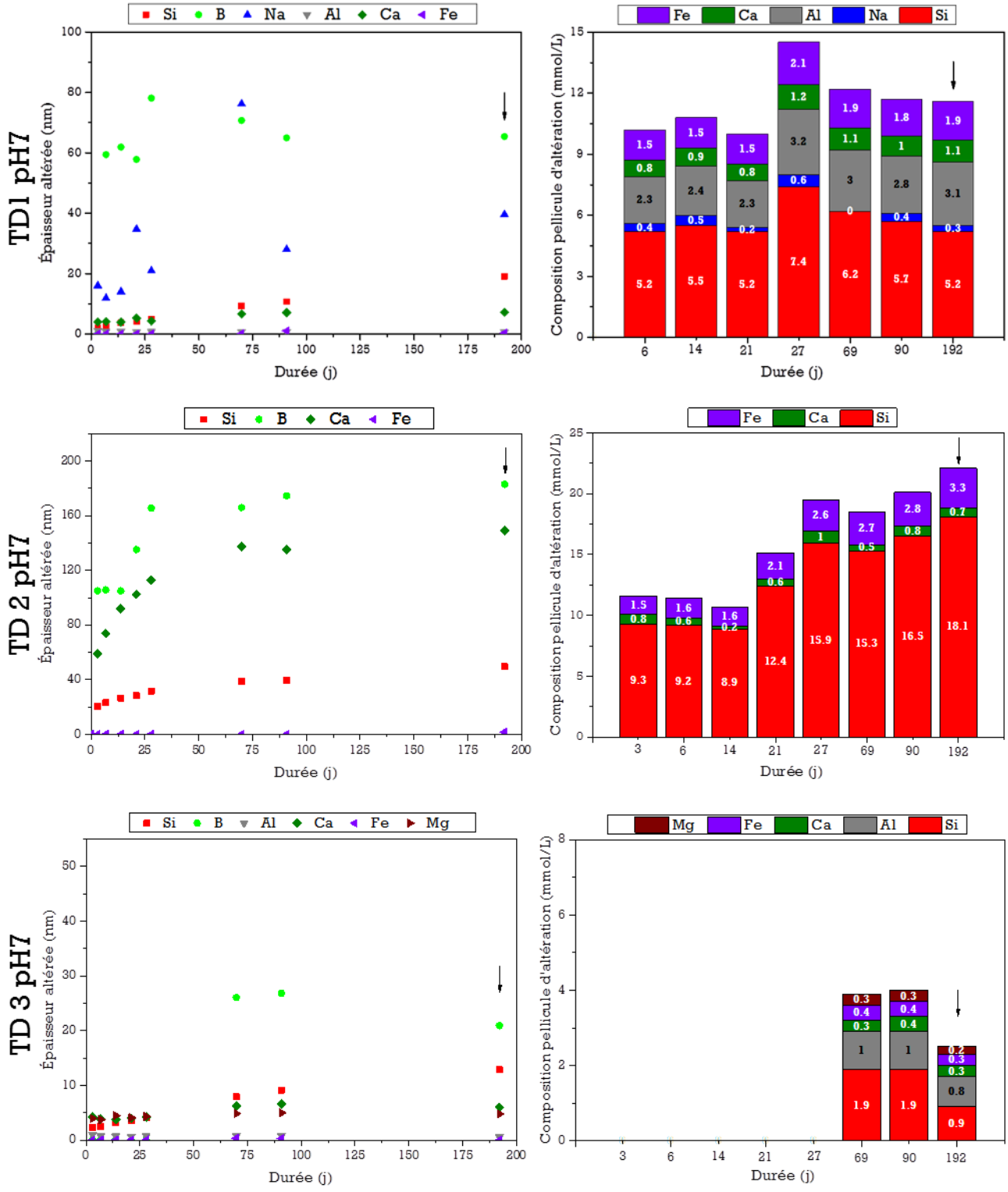
Avec e_i l'épaisseur équivalente de verre altéré pour l'élément i (m), x_i la fraction de l'élément *i* dans le verre (s.u), S_r la surface réactive du verre ($m^2.g^{-1}$), m_v la masse de verre (g), ρ_v la masse volumique du verre ($g.m^{-3}$), M_i la masse molaire de l'élément i ($g.mmol^{-1}$) et $V_{sol(t)}$ le volume de solution à l'instant *t*. Ce calcul faisant intervenir l'épaisseur équivalente de verre altéré en bore, il n'est donc pas possible de déterminer la composition de la pellicule d'altération lorsque la concentration en bore en solution est inférieure à la limite de quantification de l'appareil. L'utilisation du sodium comme autre traceur de l'altération est ici inenvisageable, car les ajouts pour réguler le pH ont induit une contamination en sodium qui fausse les calculs. Pour cette même raison, le sodium est absent de la majorité des graphiques présentés. Seules deux expériences où le pH variait très peu et qui n'ont donc nécessité que peu d'ajouts (TD1 pH7 et TD1 pH 8,5) permettent d'exploiter l'évolution de la teneur en sodium.

Le bore étant traceur de l'altération, c'est-à-dire qu'il n'est aucunement retenu au sein de la pellicule d'altération, la différence entre l'épaisseur altérée équivalente en bore et celle de l'élément *i* correspond à l'épaisseur équivalente d'élément *i* retenu dans la couche d'altération. Le résultat est ensuite exprimé en mmol d'élément retenu par litre de solution afin de pouvoir comparer entre elles des expériences ne possédant pas tout à fait le même volume de solution.

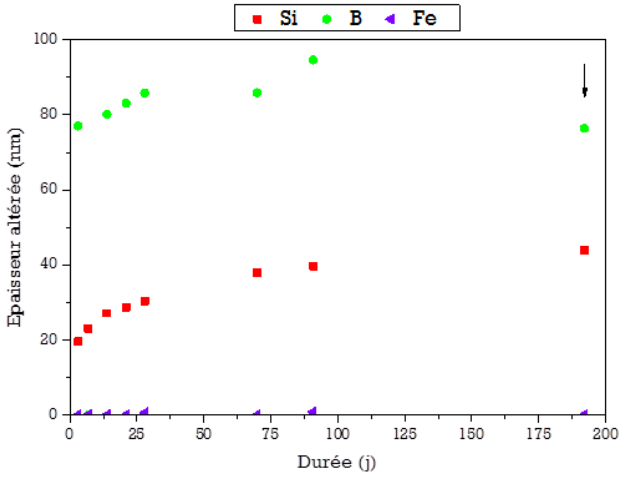
On peut observer que dans chaque expérience, les éléments constitutifs de la couche d'altération atteignent un état stationnaire (indiqué par une flèche sur les figures 4.5, 4.6 et 4.7). L'état stationnaire correspond à la phase de vitesse résiduelle décrite dans la section 1.1.2. Dans ce régime, la chimie de la solution ainsi que la composition de la pellicule d'altération entraînent une chute de la vitesse d'altération de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la vitesse initiale. C'est donc cet état qu'il est le plus intéressant de modéliser afin de justifier des cinétiques d'altération à très long terme.

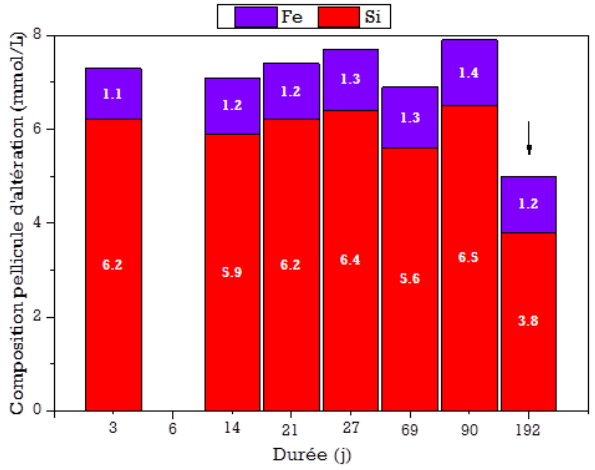
En toute rigueur l'état stationnaire, qui sera modélisé par un équilibre thermodynamique, n'est jamais atteint lors de l'altération d'un verre : les concentrations élémentaires en solution mais aussi l'activité de la silice, continuent d'augmenter après la phase de chute de vitesse. Cette augmentation observée sur des verres nucléaires simplifiés résulte de

l'instabilité du gel qui se réorganise ou se dissout lentement au profit de phases secondaires stables (Gin, Beaudoux, et al. 2012). Cette cinétique de réorganisation du gel n'est pas implémentée dans le modèle GRAAL. Ainsi le modèle n'est pas capable de rendre compte de l'évolution des concentrations en solution une fois le régime de chute de vitesse atteint. Cependant dans nos conditions de faible rapport S/V l'épaisseur et la composition de la couche varient très peu, les quantités de matières mises en jeu étant très faibles. Ceci justifie de se focaliser principalement sur l'échéance où l'état stationnaire est atteint, c'est-à-dire où la vitesse d'altération est minimale.

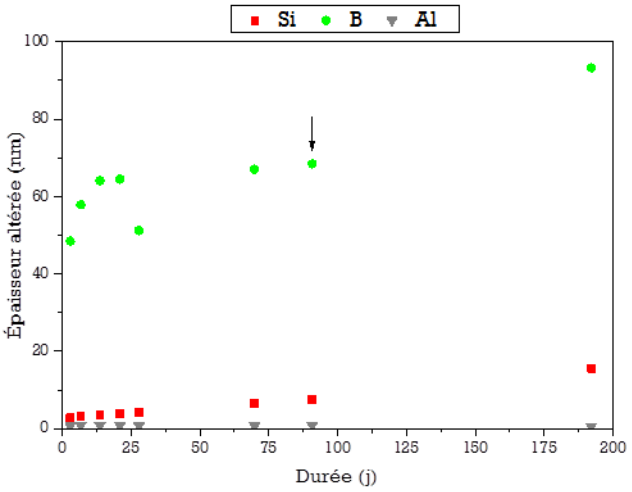

TD1 pH7
Si B Na Al Ca Fe
Épaisseur altérée (nm)
Durée (j)
Fe Ca Al Na Si
Composition pellicule d'altération (mmol/L)
Durée (j)
TD 2 pH7
Si B Ca Fe
Épaisseur altérée (nm)
Durée (j)
Fe Ca Si
Composition pellicule d'altération (mmol/L)
Durée (j)
TD 3 pH7
Si B Al Ca Fe Mg
Épaisseur altérée (nm)
Durée (j)
Mg Fe Ca Al Si
Composition pellicule d'altération (mmol/L)
Durée (j)

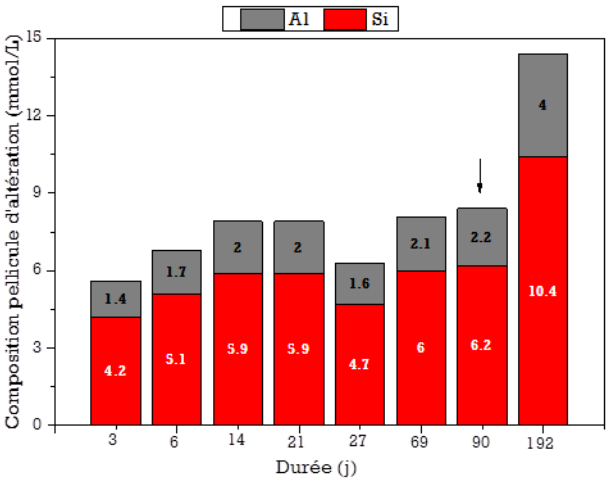
TD4 pH7



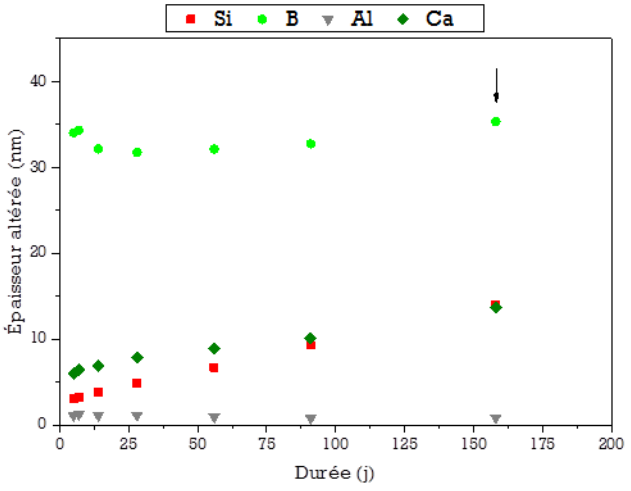


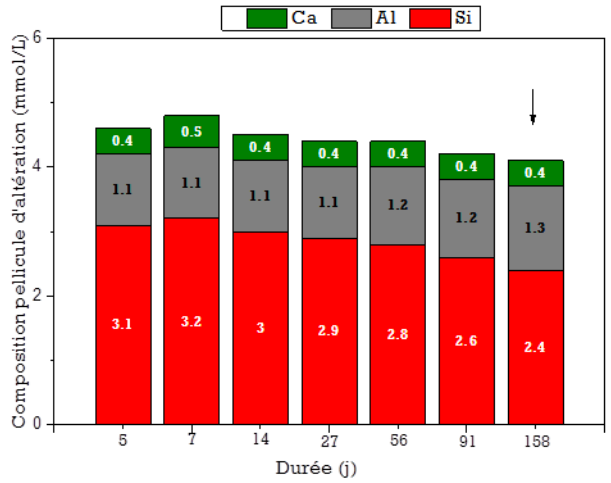
TD5 pH7





TD6 pH 7





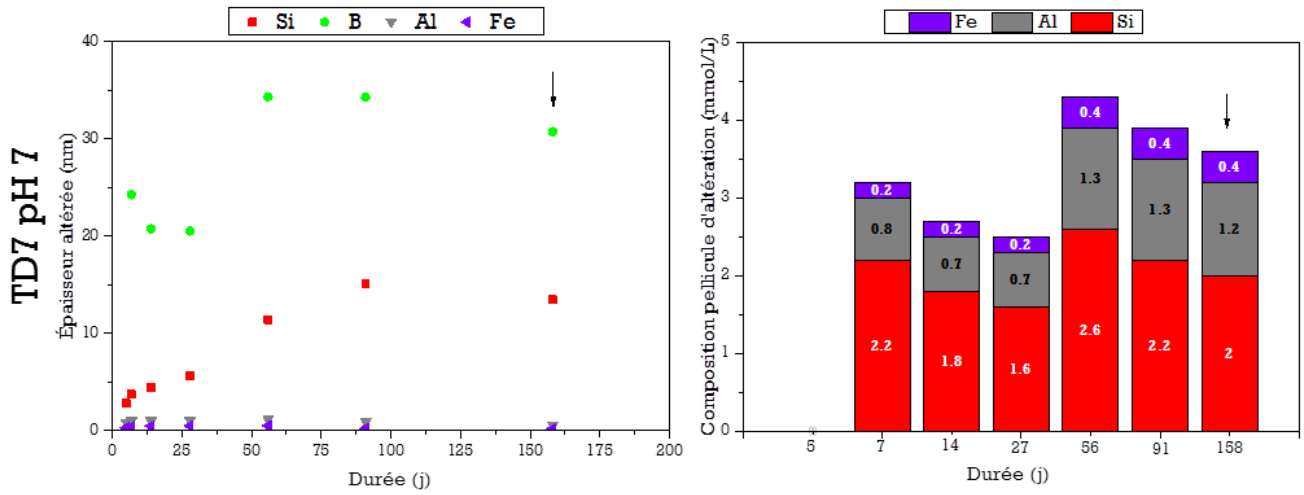
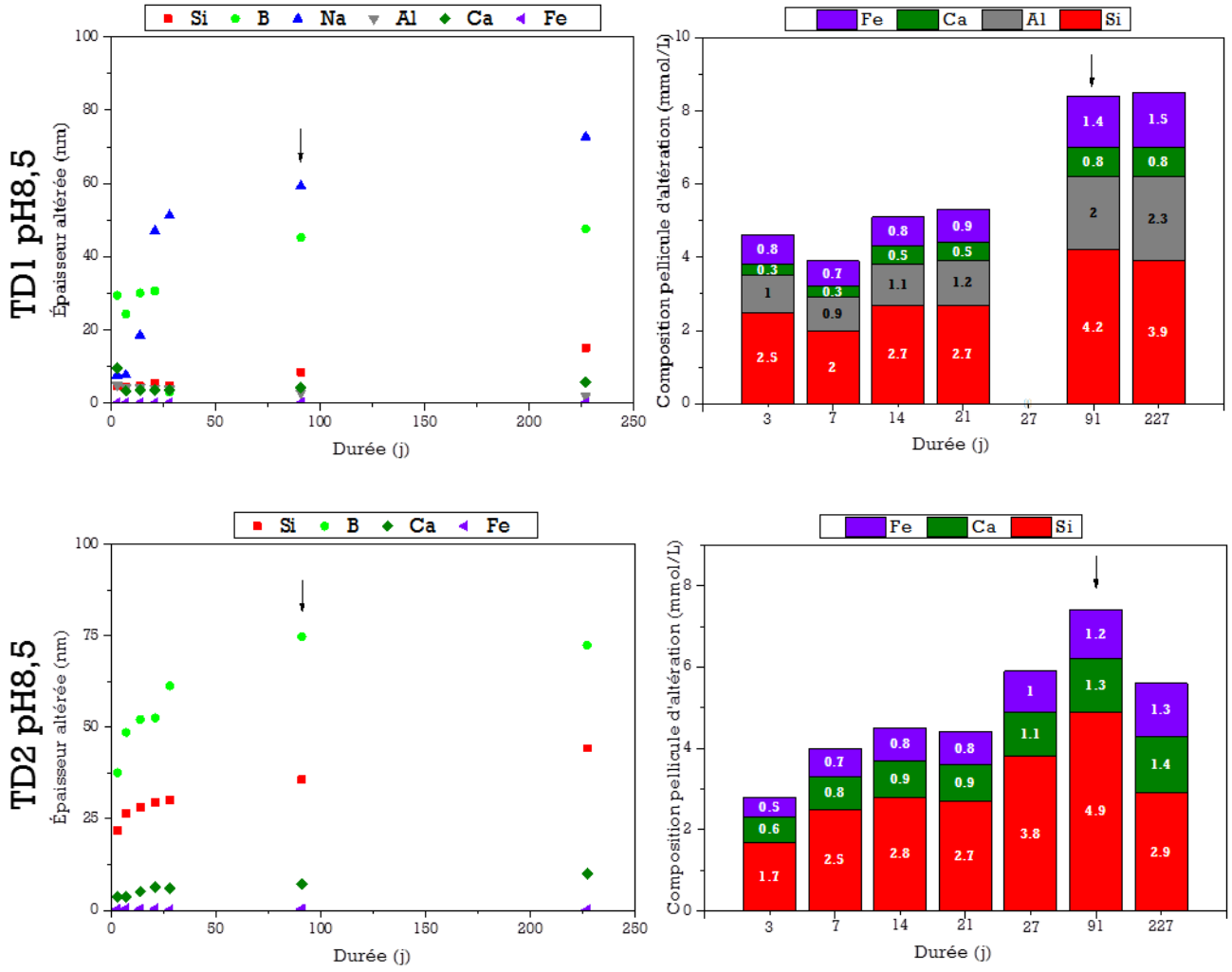
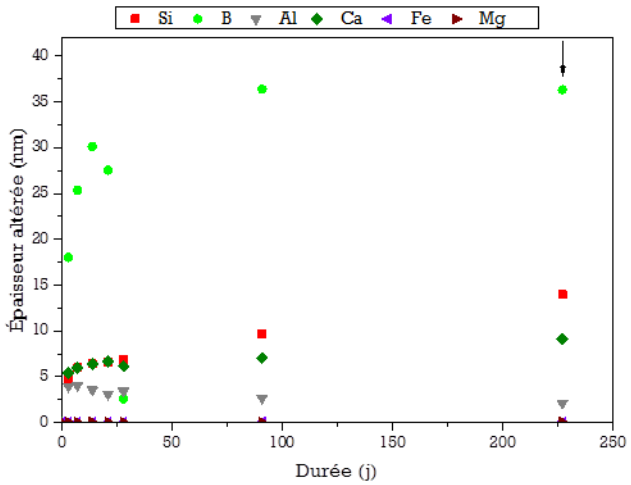
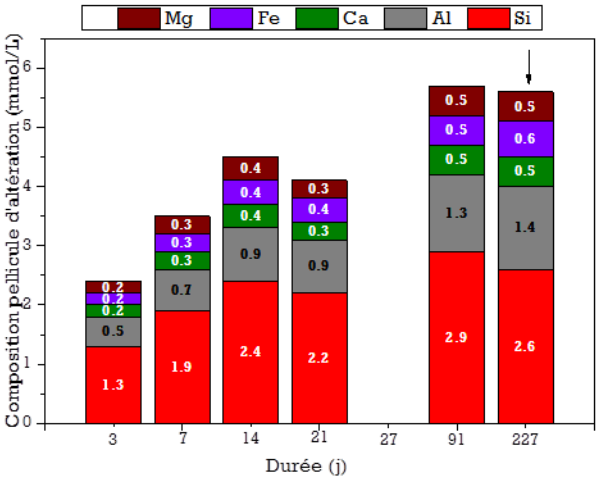


***Figure 4.5** - Évolution de l'épaisseur équivalente de verre altéré à $pH_{90\,°C}$ 7 pour chaque élément (gauche) et de la composition de la pellicule d'altération (droite) des verres TD1 à TD7. La flèche désigne l'établissement de l'état stationnaire.*

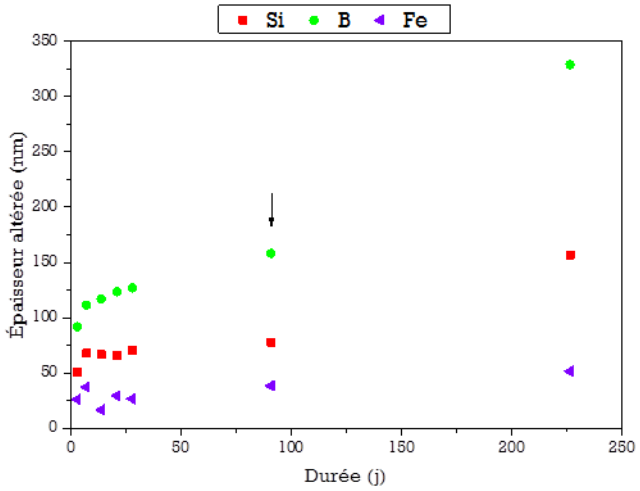


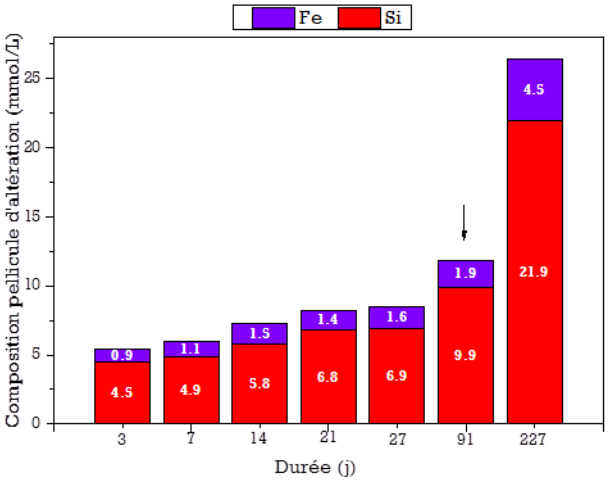
TD3 pH8,5



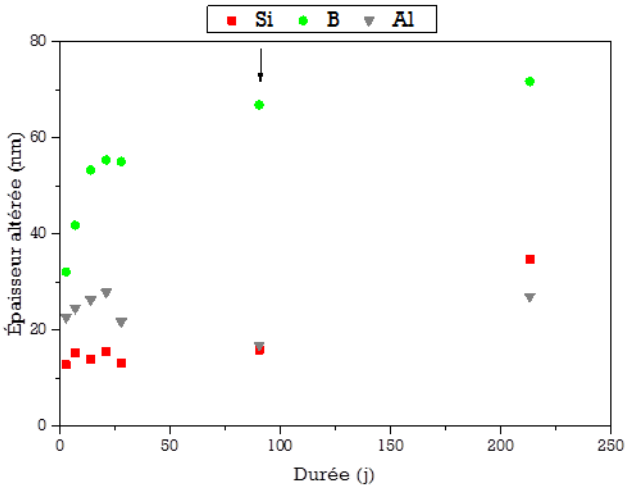


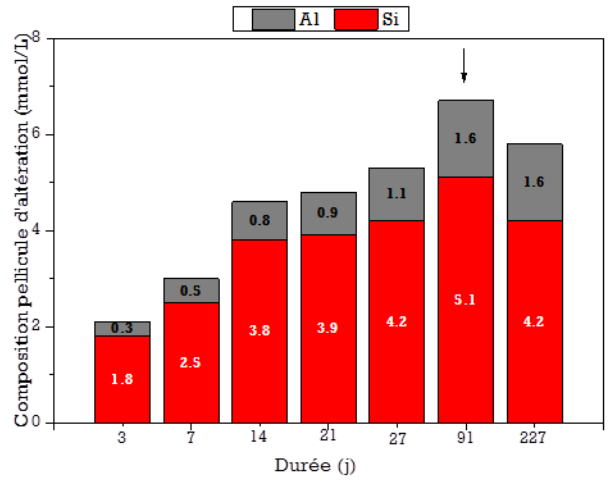
TD4 pH8,5





TD5 pH8,5





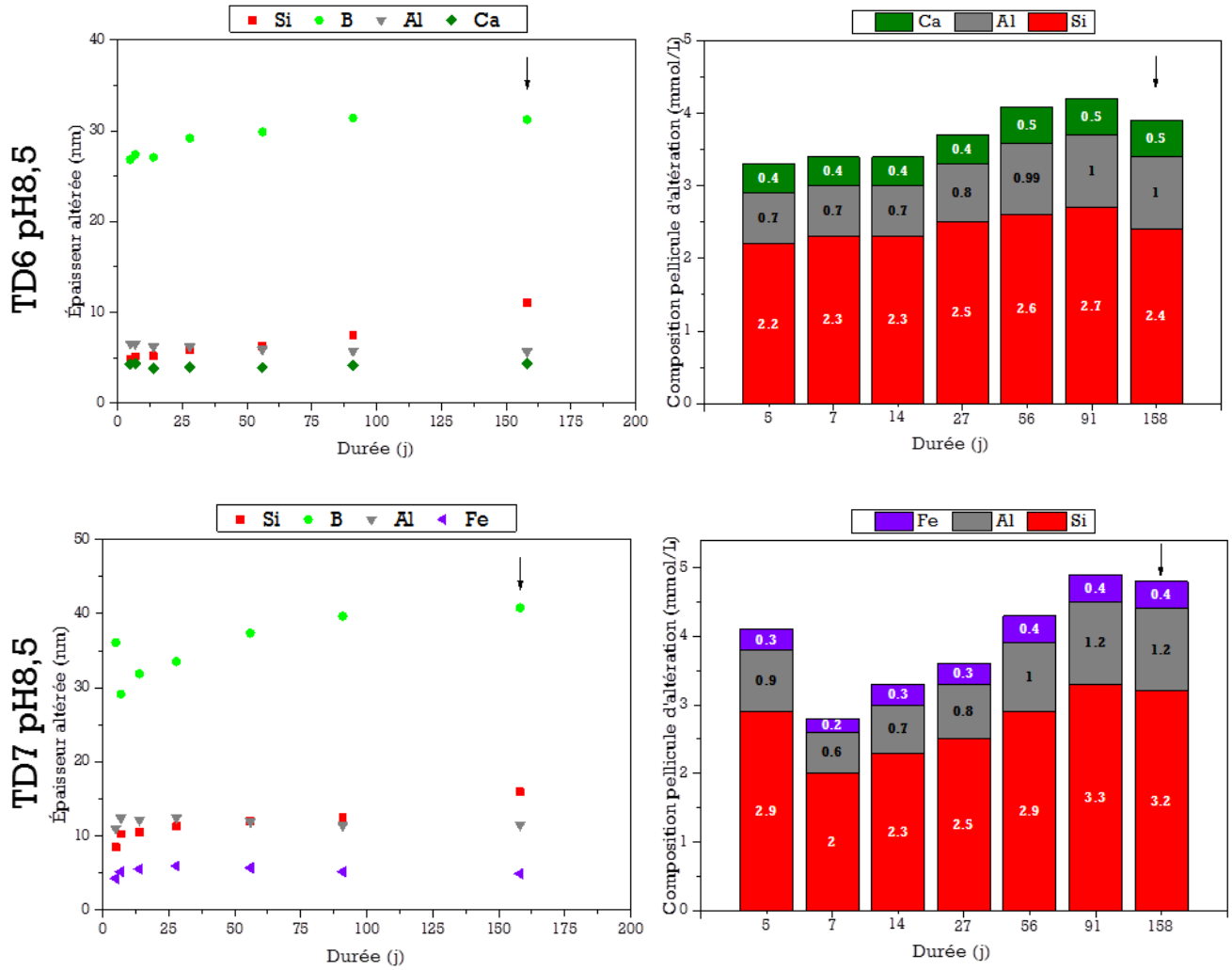
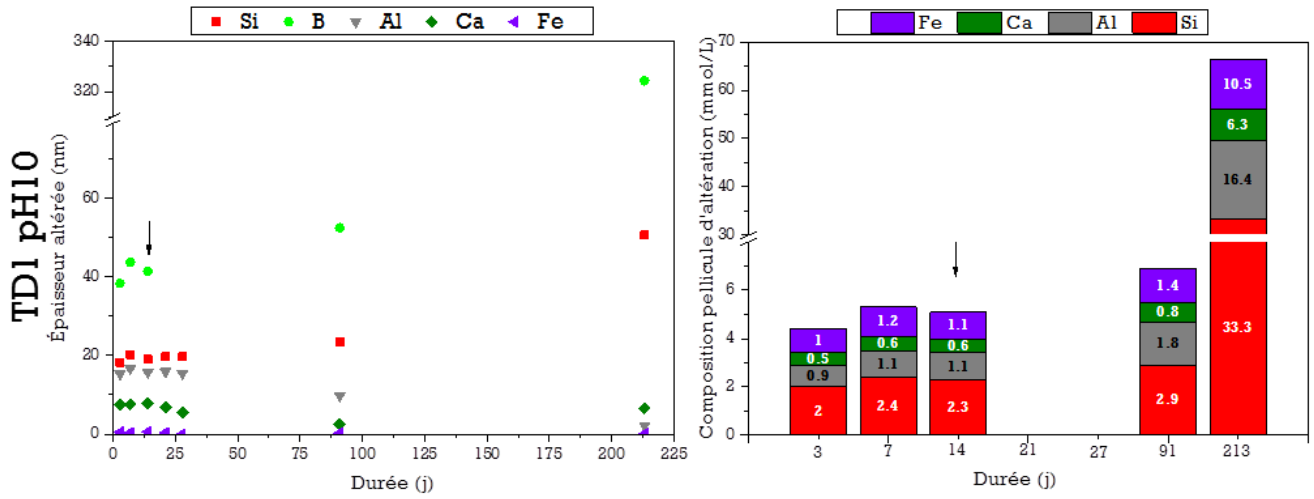
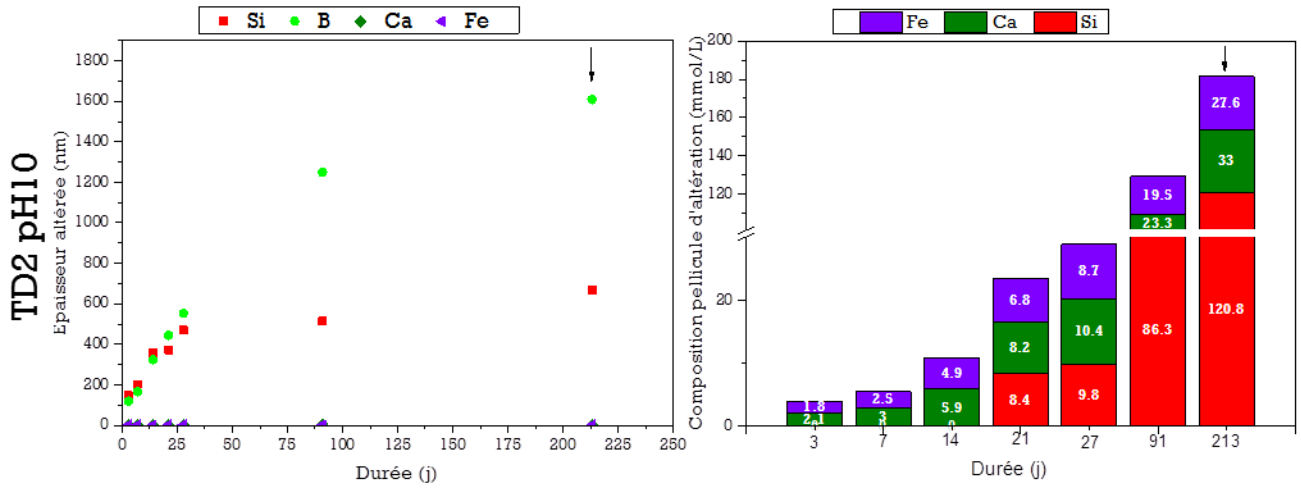
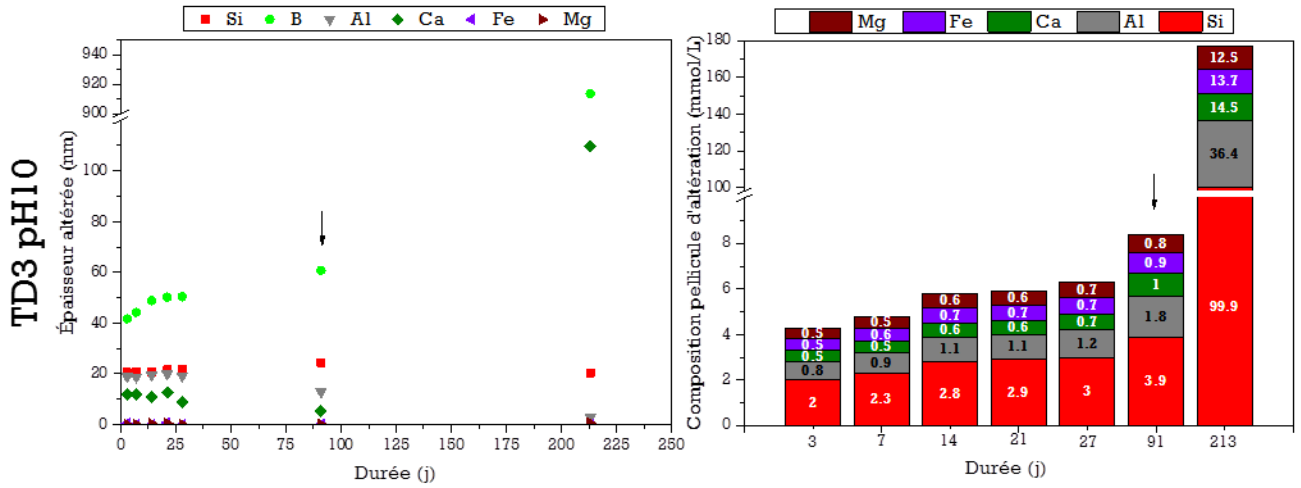
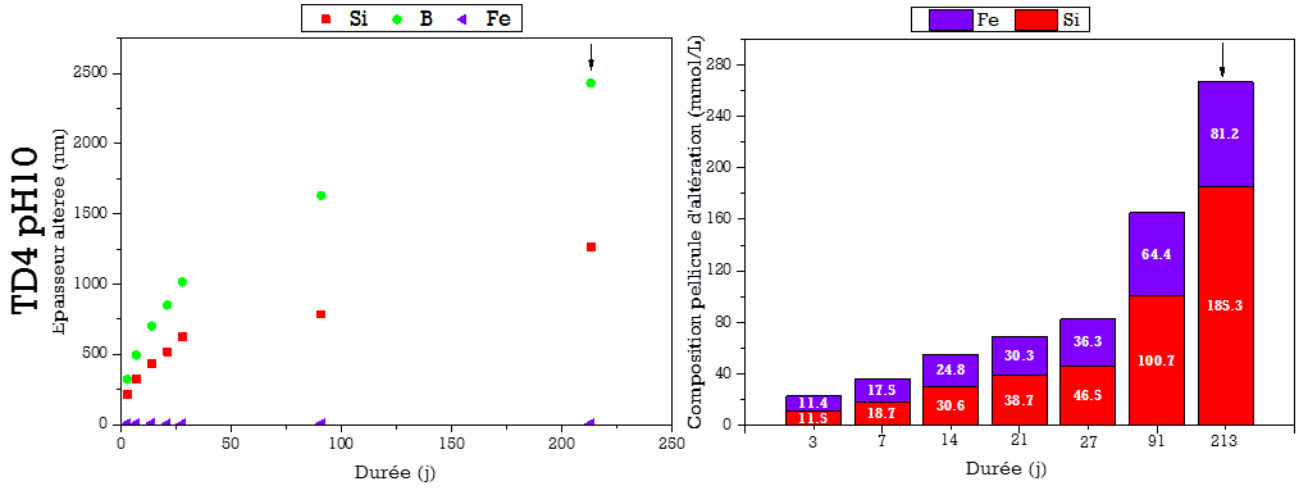


***Figure 4.6** - Évolution de l'épaisseur équivalente de verre altéré à $pH_{90\,°C}$ 8,5 pour chaque élément (gauche) et de la composition de la pellicule d'altération (droite) des verres TD1 à TD7. La flèche désigne l'établissement de l'état stationnaire.*




TD2 pH10
Si B Ca Fe
Epaisseur altérée (nm)
Durée (j)
Fe Ca Si
Composition pellicule d'altération (mmol/L)
Durée (j)
1.8
2.1
2.5
3
4.9
5.9
6.8
8.2
8.4
8.7
10.4
9.8
19.5
23.3
86.3
27.6
33
120.8


TD3 pH10
Si B Al Ca Fe Mg
Epaisseur altérée (nm)
Durée (j)
Mg Fe Ca Al Si
Composition pellicule d'altération (mmol/L)
Durée (j)
0.5
0.5
0.5
0.8
2
0.5
0.6
0.5
0.9
2.3
0.6
0.7
0.6
1.1
2.8
0.6
0.7
0.6
1.1
2.9
0.7
0.7
0.7
1.2
3
0.8
0.9
1
1.8
3.9
12.5
13.7
14.5
36.4
99.9


Si B Fe
Epaisseur altérée (nm)
Durée (j)
Fe Si
Composition pellicule d'altération (mmol/L)
Durée (j)
11.4
11.5
17.5
18.7
24.8
30.6
30.3
38.7
36.3
46.5
64.4
100.7
81.2
185.3

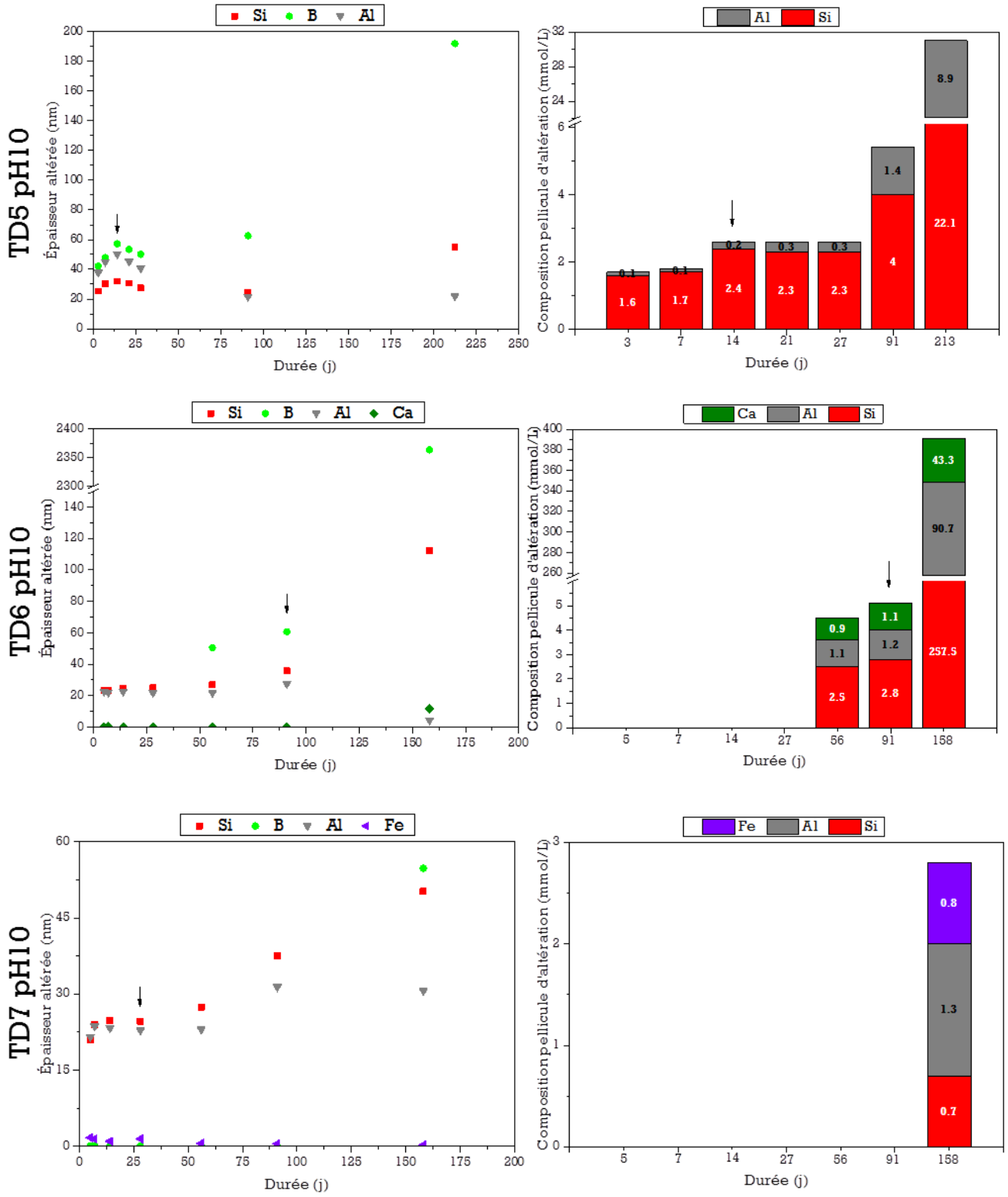


Figure 4.7- *Évolution de l'épaisseur équivalente de verre altéré à $pH_{90\,°C}$ 10 pour chaque élément (gauche) et de la composition de la pellicule d'altération (droite) des verres TD1 à TD7. La flèche désigne l'établissement de l'état stationnaire.*

Pour les expériences à pH 7 et 8,5, l'état stationnaire correspond généralement à l'échéance la plus longue sauf pour le verre TD4 à pH 8,5 où une reprise d'altération semble

survenir à 220 jours après l'établissement de l'état stationnaire à 91j. Cette observation pourrait être la conséquence de la formation d'un silicate de fer, le verre TD4 étant très riche en fer. On remarque que l'état stationnaire survient très tôt à pH 10 (entre 21 et 91j), mais que par la suite, les épaisseurs équivalentes augmentent de nouveau. Ces observations sont la conséquence de reprises d'altération consécutives à la précipitation massive de phases secondaires. Cette précipitation a été mis en évidence au microscope électronique à balayage (figure 4.8) : après environ 200 jours d'altérations les grains de verre altérés sont recouverts de phases secondaires ayant une morphologie semblable aux zéolites observées par (Fournier, 2015) et identifiées comme la cause de l'occurrence d'une reprise d'altération après atteinte du régime cinétique de vitesse résiduelle.

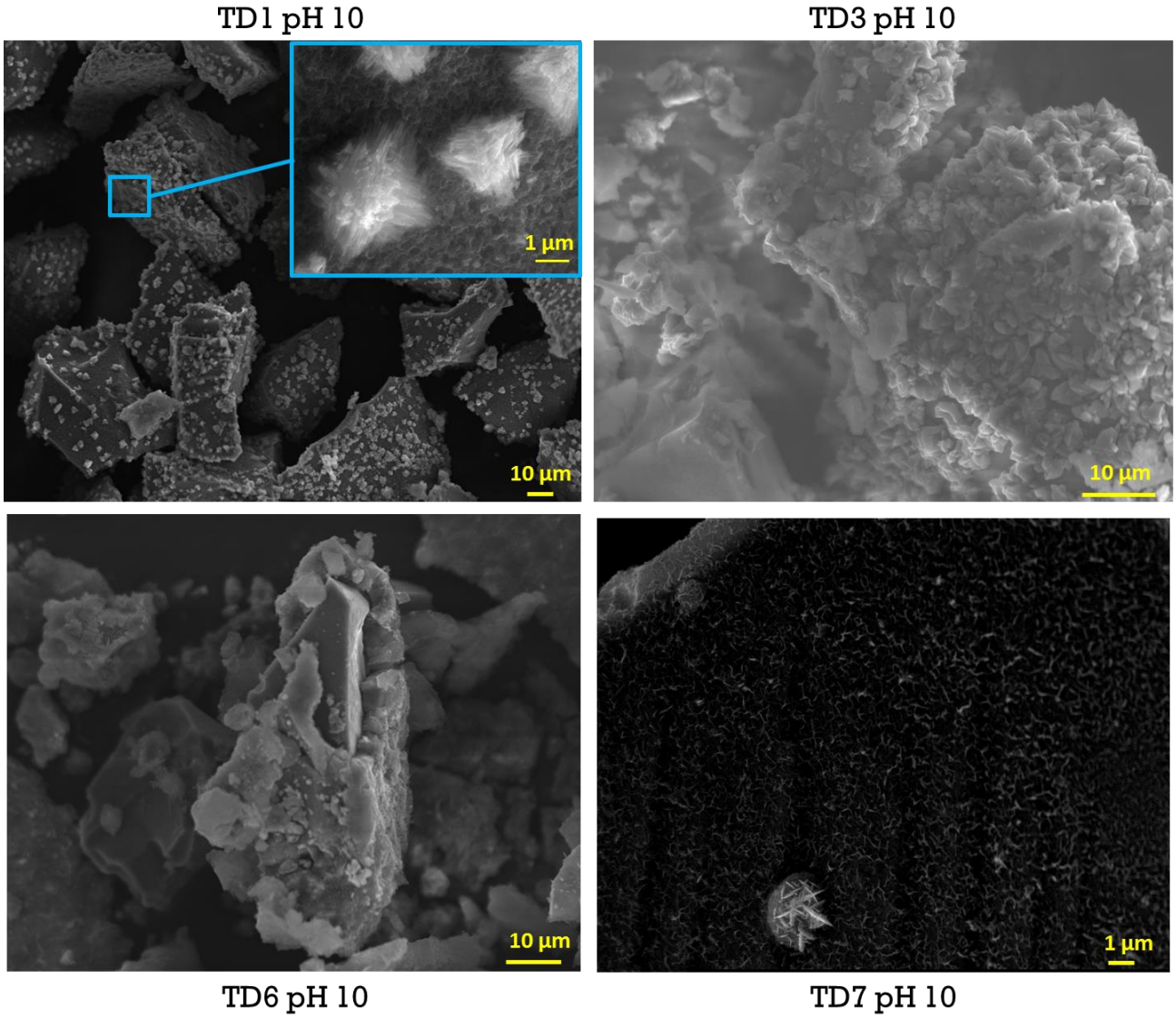


Figure 4.8 - *Observations au MEB des phases secondaires formées lors de l'altération des verres TD1, TD3, TD6 et TD7 à* $pH_{90\,°C}$ *10.*

4.2.2 Phénoménologie de l'altération des verres basaltiques simplifiés

Dans cette partie, nous allons étudier, élément par élément, la phénoménologie de l'altération des verres basaltiques simplifiés. L'effet des interactions chimiques entre ces éléments sera également regardé. Chaque expérience permet de formuler une ou plusieurs hypothèses quant à la stœchiométrie ou la solubilité de la couche amorphe et des phases secondaires susceptibles de se former en système fermé et à l'état stationnaire. Chaque hypothèse est alors testée sur les autres verres et les différents pH afin d'obtenir un système d'hypothèses le plus robuste possible. Cette démarche itérative, associée à de la bibliographie sur le rôle connu des éléments sur le comportement à long terme des verres, va permettre d'isoler les phénomènes à modéliser et aider au choix d'un système de pôles permettant de reproduire les différentes chimies de solutions et composition de pellicules d'altération.
Le bore n'est retenu dans aucune phase solide. Sa concentration en solution trace ainsi la cinétique de dissolution du verre. Le comportement de cet élément ne sera donc pas discuté ici.

4.2.2.1 Le magnésium

Quel rôle est attribué au magnésium sur le comportement à long terme des verres, dans la littérature ?

L'impact du magnésium sur le comportement à long terme des verres a été étudié ces dernières années, qu'il provienne du verre (les verres AVM, issus du traitement des combustibles UNGG, sont riches en Mg, (Thien et al. 2010; Thien et al. 2012a) ou qu'il soit apporté par la solution (l'eau du Callovo-Oxfordien est riche en Mg, (Tournassat 2008). Dans un verre, le magnésium se comporte comme un modificateur de réseau, créant deux liaisons non pontantes.

L'enrichissement du gel en magnésium ralentit l'altération du verre en renforçant son effet passivant (Barkatt et al. 1989; Thien 2010; Thien et al. 2012b; Malow 1981). Cependant, cet enrichissement n'est visible qu'en absence de calcium en solution car sinon cet élément se substitue au magnésium en tant que compensateur de charge dans la couche amorphe. Le verre basaltique étant riche en calcium, ce cas n'est donc pas à considérer.
Lorsqu'il est apporté par la solution, le magnésium est disponible pour former des phases secondaires consommant le silicium du gel (Thien et al. 2012b; Strachan 1983; Grambow

and Müller 1989; Abdelouas et al. 1997; Curti et al. 2006; Debure et al. 2013; Fleury 2013a; Fleury et al. 2013), le rendant moins passivant. Ces phases sont généralement des smectites, comme la sépiolite ou la saponite (rapport Si/Mg variant entre 1,2 et 1,5), formées lors de l'altération du verre SON68 à 90 °C en eau du COx ((Jollivet et al. 2012). Fleury et al. (2013) montrent que si le magnésium est suffisamment disponible, c'est l'hydrolyse même du verre qui peut être limitante (conditions de l'étude : S/V = 200 cm^{-1}, T = 50 °C). La formation des phases secondaires silico-magnésiennes est très dépendante du pH de la solution : aucune précipitation n'est observée en dessous de pH = 8,4 à 50 °C (pH ≈ 7 à 90 °C) lors de l'altération du verre SON68 (Jollivet, Frémy, and Parisot 2011) et pH ≈ 8 à 50 °C lors de l'altération du verre ISG (Aréna 2016). Au-dessus de ces pH, l'augmentation de la cinétique d'altération du verre due à la précipitation de phases secondaires est proportionnelle à la quantité de magnésium présente dans le milieu.

Qu'observe-t-on dans les expériences ?

Seul le verre TD3 contient du magnésium. Il s'agit du verre le plus complexe (SiBNaAlFeCaMg) et donc le plus proche du verre basaltique de référence. D'après les figures 4.5 à 4.7 présentant les épaisseurs équivalentes (EE) de verre altéré, on observe une forte incongruence bore/magnésium en solution, les EE du magnésium étant le plus souvent en dessous des limites de détection de l'ICP. Cela traduit une forte rétention du magnésium dans la pellicule d'altération.

À partir des compositions des pellicules d'altération (figures 4.5 à 4.7), on peut calculer les stœchiométries de rétention du magnésium dans la pellicule d'altération à différents pH pour le verre TD3 altéré et les comparer entre elles, ainsi qu'au verre sain (tableau 4.3).

Tableau 4.3 - *Rapport élémentaire Mg/X (X = Si, Na, Ca, Al, Fe) dans le verre sain et altéré à différents pH*

	Stœchiométrie de rétention du magnésium à l'état stationnaire				
	Mg/Si	Mg/Na	Mg/Ca	Mg/Al	Mg/Fe
Verre sain					
TD3	0,17	1,80	1,06	0,48	1,27
Verre altéré					
TD3 pH 7	0,25	-	0,82	0,27	0,70
TD3 pH 8,5	0,20	-	1,02	0,36	0,91
TD3 pH 10	0,20	-	0,83	0,44	0,91

On observe que pour les différents pH étudiés, le magnésium est totalement retenu dans la pellicule d'altération, selon une stœchiométrie qui varie peu. Ceci implique que la formation de la phase immobilisant le magnésium est permise dès $pH_{90°C}$ 7 et que cette phase est stable jusqu'à pH 10. Par rapport au silicium, élément majoritaire dans le verre

et la pellicule d'altération, le magnésium est enrichi dans la pellicule d'altération par rapport au verre sain.

On peut comparer ce verre avec le verre TD1 (SiBNaAlFeCa) afin de déterminer l'influence de la présence de magnésium dans le verre sain. À l'état stationnaire, on ne peut pas distinguer d'effet notable de la présence de magnésium sur l'épaisseur de verre altéré, quel que soit le pH (figures 4.5 à 4.7). La comparaison de la rétention du calcium dans les verres TD1 et TD3 montre que la présence de magnésium ne change pas la quantité de calcium retenue dans la pellicule d'altération. Le magnésium ne concurrence donc pas le calcium pour une éventuelle compensation de charge d'entités chargées négativement dans le gel. On peut étendre cette conclusion au sodium, puisqu'il est connu que le calcium est retenu préférentiellement au sodium pour assurer de la compensation de charge.

Les caractérisations au MEB effectuées sur des grains de verre TD3 altéré à pH 10 révèlent une répartition très inhomogène du magnésium dans la pellicule d'altération (figure 4.9). Des amas riches en magnésium, dont la localisation correspond à une phase secondaire précipitée, ont pu être observés.

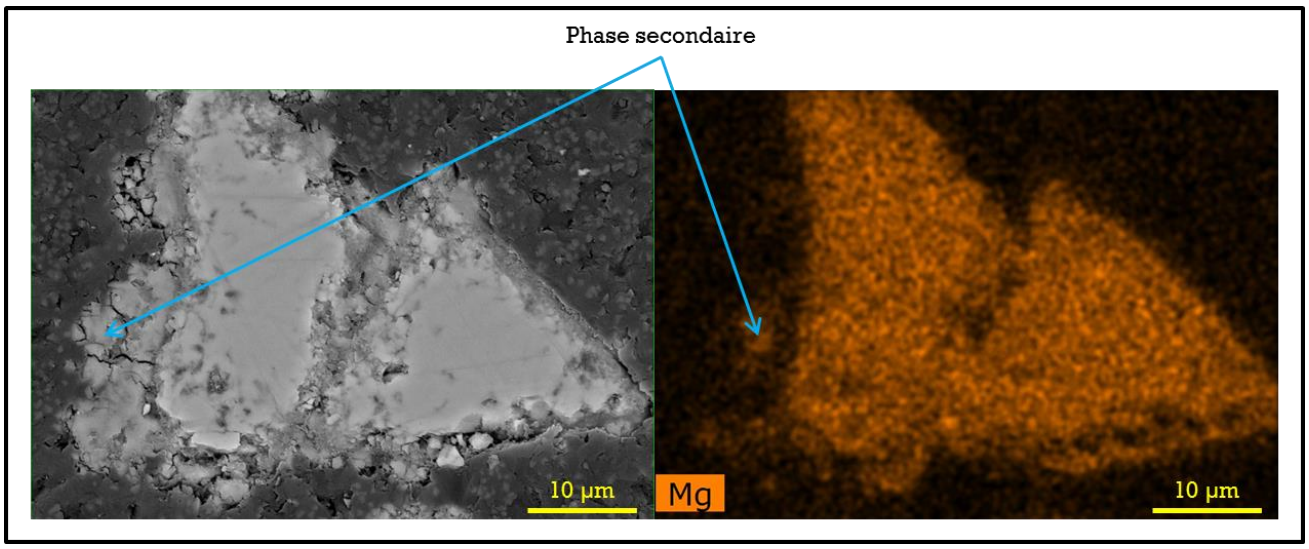


Figure 4.9 - *Observation au MEB d'une section polie du verre TD3 altéré 213j à $pH_{90\,°C}$ 10 (gauche) et cartographie EDX du magnésium (droite).*

Quelles conclusions pour la modélisation ?

Il a été observé que le magnésium était totalement retenu dans la pellicule d'altération. La présence de magnésium n'a pas d'effet favorable sur l'altération du verre, ce qui signifie que le magnésium ne s'intègre pas dans la couche amorphe passivante. Les caractérisations du solide ont montré que le magnésium est mobilisé au sein d'amas précipités qui, en milieu neutre ou basique et d'après la littérature, pourraient être des phyllosilicates (Thien 2010).

L'absence de variations de la stœchiométrie de rétention du magnésium indique qu'une seule phase magnésienne est suffisante pour rendre compte des observations expérimentales. La phase choisie pour simuler le comportement de cet élément devra être enrichie en magnésium par rapport au verre pour correspondre aux observations expérimentales et afin que sa formation ne mobilise pas tout le silicium disponible en solution, au détriment des pôles décrivant la couche amorphe. Ne pas inclure le sodium ni le calcium dans cette phase semble judicieux, car cela laissera ces éléments disponibles pour assurer la compensation de charge de l'aluminium.

4.2.2.2 Le fer

Quel rôle est attribué au fer sur le comportement à long terme des verres, dans la littérature ?

Dans les conditions anoxiques et faiblement réductrices du stockage géologique dans les argilites du COx, le fer provient essentiellement de la corrosion des enveloppes métalliques placées autour du colis de verre. Cette corrosion aboutit à la fois au relâchement de cations Fe^{2+} en solution et à la formation de produits de corrosion dont la nature est influencée par les conditions environnementales.

Dans le verre, le Fe^{2+} est connu pour être un modificateur de réseau, alors que le Fe^{3+} est généralement tétracoordonné dans les verres et les gels et agit comme formateur de réseau. Dans les verres basaltiques naturels, le fer se trouve principalement au degré d'oxydation +II, alors qu'il est majoritairement +III dans les verres de synthèse en raison des conditions d'élaboration (équilibre avec l'atmosphère) sans qu'une influence sur les cinétiques d'altération ait pu être mise en évidence (Paruzzot, 2014). Ainsi, l'incorporation d'une plus grande quantité de Fe_2O_3, donc de formateur de réseau, dans un verre nucléaire simplifié conduit à une vitesse de dissolution initiale plus faible (Gin et al. 2013).

D'après la littérature, le Fe pourrait être retenu dans le gel de deux manières. D'une part, il peut s'intégrer par un mécanisme de dissolution-reprécipitation sous forme d'oxyhydroxyde hydraté amorphe non lié au réseau de silicaté (Pélegrin et al. 2010). D'autre part, il pourrait également précipiter sous forme de nanocristaux de silicate de fer dans les pores du gel. La caractérisation des silicates de fer et des processus conduisant à leur formation est difficile. L'hypothèse émise par les auteurs est que le fer dissous diffuse au travers des pores du gel et coprécipite avec la silice relâchée à l'interface verre hydraté/gel lors de l'altération de verres basaltiques riches en Fe en milieu oxydant.

Enfin, il semble qu'à très long terme, seuls les mécanismes conduisant à la précipitation de phases secondaires, notamment les silicates de fer, puissent être la force motrice de

l'altération du verre en présence de Fe, car ce phénomène limite la saturation du milieu en Si et donc la formation d'une couche passivante à la surface du verre. Des silicates de fer peuvent également se former en dehors du gel, en équilibre avec la solution (Michelin et al. 2013). Il est important de noter qu'il existe peu de données sur la composition ou la structure des silicates de fer. Dans des conditions proches de notre étude, (Dillmann et al. 2016) ont observé des silicates de fer précipités lors de l'altération de verre SON68, avec un rapport Si/Fe proche de 1.

Qu'observe-t-on dans les expériences ?

D'après les figures 4.5 à 4.7 présentant les épaisseurs équivalentes (EE) de verres altérés pour le fer dans les verres TD1, TD2, TD3, TD4 et TD7, on observe une forte incongruence bore/fer en solution, les EE du fer étant le plus souvent en dessous des limites de détection. Cette observation traduit une forte rétention du fer dans la pellicule d'altération.
À partir des compositions des pellicules d'altération (figures 4.5 à 4.7), on peut calculer les stœchiométries de rétention du fer dans la pellicule d'altération à différents pH pour les différents verres altérés contenant du fer et les comparer entre elles, ainsi qu'aux verres sains (tableau 4.4).

Tableau 4.4 - *Rapport élémentaire Fe/X (X = Si, Na, Ca, Al, Mg) dans les verres sains et altérés à différents pH*

	Stœchiométrie de rétention du fer à l'état stationnaire				
	Fe/Si	Fe/Na	Fe/Ca	Fe/Al	Fe/Mg
Verre sain					
TD1	0,13	1,32	0,83	0,32	-
TD2	0,13	1,34	0,84	-	-
TD3	0,13	1,42	0,84	0,38	0,79
TD4	0,13	0,33	-	-	-
TD7	0,10	0,14	-	0,29	-
Verre altéré					
TD1 pH 7	0,37	6,58	1,83	0,64	-
TD1 pH 8,5	0,38	-	1,85	0,66	-
TD1 pH 10	0,48	-	1,98	1,01	-
TD2 pH 7	0,17	-	4,47	-	-
TD2 pH 8,5	0,25	-	0,92	-	-
TD2 pH 10	0,23	-	0,84	-	-
TD3 pH 7	0,35	-	1,17	0,39	1,42
TD3 pH 8,5	0,22	-	1,12	0,40	1,10

TD3 pH 10	0,22	-	0,92	0,48	1,10
TD4 pH 7	0,30	-	-	-	-
TD4 pH 8,5	0,19	-	-	-	-
TD4 pH 10	0,44	-	-	-	-
TD7 pH 7	0,17	-	-	0,30	-
TD7 pH 8,5	0,14	-	-	0,36	-
TD7 pH 10	-	-	-	-	-

On observe que pour tous les verres et à tous les pH, la pellicule d'altération est enrichie en fer par rapport aux verres sains. La stœchiométrie de rétention du fer par rapport au silicium varie entre 0,14 et 0,48 et augmente avec le pH pour tous les verres. Cette tendance s'explique par l'augmentation de la solubilité de la silice avec le pH. La présence d'autres éléments (calcium, ou aluminium, ou magnésium, ou une combinaison de ces trois éléments) fait peu varier la stœchiométrie de rétention du fer. Il n'est pas possible de dégager un couplage particulier entre le fer et l'un de ces éléments. Ces fluctuations sont plutôt à imputer à l'effet de ces éléments sur le silicium.
La comparaison des quantités de calcium retenu dans la pellicule d'altération entre les verres TD1 (SiBNaAlFeCa), TD2 (SiBNaFeCa) et TD6 (SiBNaAlCa) montre que la présence de fer n'impacte pas la rétention du calcium dans les gels (figures 4.5 à 4.7). Le fer ne retient donc pas de calcium pour une éventuelle compensation de charge d'entités négatives au sein du gel. On peut étendre cette conclusion au sodium, puisqu'il est connu que le calcium est retenu préférentiellement au sodium pour assurer de la compensation de charge.

On peut statuer sur le rôle du fer en raisonnant par comparaison : si les verres contenant du fer s'altèrent plus que les verres sans fer, alors on choisit de considérer le fer comme s'intégrant à des phases secondaires dont la précipitation entretient l'altération du verre par déplacement d'équilibres thermodynamiques et maintien de l'hydrolyse de l'IRP. Sinon, si l'on observe un effet protecteur du fer, on l'intègre aux pôles décrivant le gel. Par comparaison des épaisseurs de verres altérés à l'état stationnaire pour les verres TD4(SiBNaFe) et TD5(SiBNaAl) d'une part, ainsi que des verres TD2(SiBNaFeCa) et TD6 (SiBNaAlCa) d'autre part (figures 4.5 à 4.7), on observe que le fer a tendance à augmenter l'altération du verre, comparativement à l'aluminium, qui lui a un rôle protecteur connu.
De plus, cet effet augmente avec le pH, ce qui est peut-être attribué à une solubilité supérieure de la silice pour des pH plus alcalins et/ou à de la croissance de phases secondaires mobilisant du fer et du silicium, favorisée aux hauts pH.
Un cliché réalisé au microscope électronique à balayage sur des grains de verre TD4 altéré à pH 10 est montré en figure 4.10. On observe sur un grain de verre totalement altéré

(encadré en rouge) que le fer est concentré en surface dans des précipités contenant également du silicium, mais pas de sodium.

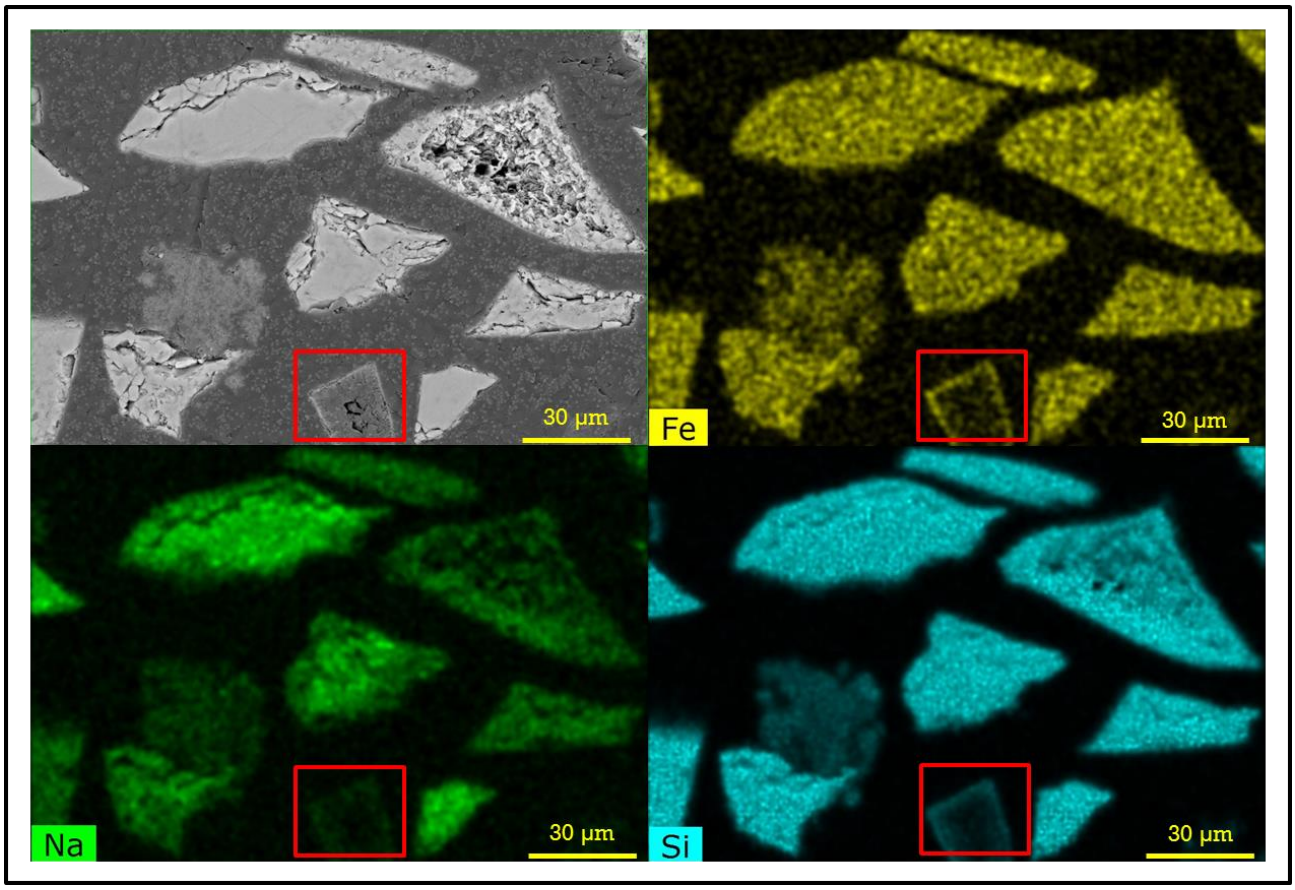


Figure 4.10 - *Observation au MEB d'une section polie du verre TD4 altéré 213j à $pH_{90\,°C}$ 10 et cartographie EDX du fer, du sodium et du silicium.*

Quelles conclusions pour la modélisation ?

Le fer peut être traité comme un élément constitutif d'une ou plusieurs phases secondaires mobilisant du silicium. Si l'on considère une phase secondaire incorporant du fer dans la modélisation, cette dernière doit être enrichie en fer par rapport au verre sain pour correspondre aux observations expérimentales et afin que sa formation ne mobilise pas tout le silicium disponible en solution, au détriment des pôles décrivant la couche amorphe. Les variations de la stœchiométrie de rétention du fer peuvent conduire à choisir plusieurs phases Si_xFe_y afin de pouvoir rendre compte de ces variations. Aucune interaction avec d'autres éléments n'a pu être identifiée, ce qui est en accord avec la bibliographie qui postule l'existence d'un gel d'oxyhydroxyde de fer hydraté métastable, puis la précipitation de silicate de fer. Ne pas inclure le sodium et le calcium dans la ou les phases intégrant le fer lixivié du

verre semble judicieux, au vu des caractérisations. Cela laissera ces éléments disponibles pour assurer la compensation de charge de l'aluminium au sein du gel.

4.2.2.3 Le sodium

Quel rôle est attribué au sodium sur le comportement à long terme des verres, dans la littérature ?

Le sodium est un alcalin présent dans la fritte de verre (7,0 % massique d'oxyde Na_2O) utilisée pour l'élaboration du verre nucléaire R7T7. Dans la matrice vitreuse comme dans le gel, le sodium joue le rôle de compensateur de charges assurant la neutralité de certains groupements $[BO_4]^-$, $[AlO_4]^-$ et $[ZrO_6]^{2-}$ et/ou de modificateurs en se plaçant en insertion dans le réseau près des oxygènes non pontants.

Lors de la mise en contact d'un verre contenant du sodium avec l'eau, le sodium est engagé dans le mécanisme d'interdiffusion (voir section 1.1.2.1.b) qui entraîne sa mise en solution, plus rapide que celle du silicium. Lorsqu'il est modificateur de réseau, le sodium dépolymérise le réseau silicaté, ce qui favorise l'hydrolyse des liaisons pontantes et entraîne une augmentation de la vitesse d'altération du verre. Cet effet est renforcé par l'augmentation du pH dûe au passage en solution des alcalins qui interdiffusent (Tovena 1995; Ramsey 1995).
En cas d'environnements très enrichis en sodium et à pH suffisamment élevé, les reprises d'altération sont favorisées (Fournier, Gin, and Frugier 2014; Fournier 2015). Ce phénomène est induit par la précipitation de zéolithes constituées de tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ ou $[AlO_4]^{5-}$ dont les charges négatives sont compensées par du sodium.

Qu'observe-t-on dans les expériences ?

En conséquence des ajouts réguliers de NaOH pour maintenir le pH des expériences à la valeur de consigne, une forte contamination en Na est apportée au milieu. Il est donc impossible de distinguer le sodium relâché par le verre de celui provenant des ajouts.

Quelles conclusions pour la modélisation ?

Devant l'impossibilité de quantifier l'impact du sodium du verre sur l'altération, la littérature disponible sur le rôle de cet élément quant à l'altération des verres sera utilisée pour la construction des pôles sodiques.

4.2.2.4 Le calcium

Quel rôle est attribué au calcium sur le comportement à long terme des verres, dans la littérature ?

Le calcium est l'un des constituants de la fritte de verre (5,2 % massique de CaO) utilisée pour l'élaboration des verres R7T7. Dans le verre, une faible teneur en calcium renforce sa durabilité. Il joue dans la structure vitreuse un rôle de modificateur et/ou de compensateur de charge, moins facilement hydrolysable que les alcalins (Angeli et al. 2001; Arab et al. 2007). Néanmoins, à partir d'une certaine quantité de calcium dans le verre (qui dépend de la composition du verre), la tendance peut s'inverser. L'augmentation de la teneur en calcium dépolymérise le réseau vitreux, des canaux de percolation peuvent se former et favoriser l'accès de l'eau, augmentant alors l'hydrolyse du réseau silicaté (Angeli et al. 2007).
L'effet du calcium sur l'hydrolyse dépend aussi du pH. Ainsi, (Mercado-Depierre et al. 2013) identifient que l'ajout de calcium en solution peut soit augmenter la vitesse initiale de dissolution du verre, soit la diminuer, en fonction du pH de la solution (pour le verre borosilicaté étudié, la valeur charnière se situe autour de 10,5-11 à 50 °C). Au-delà de ce seuil de pH et pour un faible progrès de réaction, le flux de calcium est trop faible pour permettre la nucléation de phases secondaires calciques. Le calcium pénètre alors dans le gel et la réactivité Si–Ca limite l'altération du verre (Oka, Ricker, and Tomozawa 1979; Oka and Tomozawa 1980; Chave et al. 2011). Le calcium participe à la formation de la pellicule d'altération du verre. De nombreuses études témoignent de cet effet d'incorporation/rétention du calcium dans le gel qui augmente son pouvoir passivant (Mercado-Depierre et al. 2013; Debure et al. 2012; Angeli, Boscarino, and J-C 2001) : les éléments formateurs du verre sont mieux retenus et la vitesse d'altération diminue en présence de calcium. Ce dernier n'est pas seulement un compensateur de charge des unités AlO_4^- du gel, il forme aussi des liaisons avec les groupements silanols, participant ainsi à la réticulation du gel. De façon générale, la rétention du calcium dans le gel augmente avec le pH car la solubilité des silicates de calcium en solution diminue quand le pH augmente (Cunnane et al. 1994).

À long terme, la vitesse résiduelle de verres simples altérés à pH neutre est plus faible lorsqu'ils contiennent du calcium (Jégou 1998; Gin and Jegou 2001). Pour ce qui est de la formation de phases secondaires au cours de l'altération du verre, il est à noter que de fortes concentrations en calcium en solution, associées à un pH basique, peuvent conduire à la formation de silicates de calcium hydratés (C-S-H). La précipitation de ces minéraux mène parfois à des phénomènes de reprise d'altération (Rajmohan, Frugier, and Gin 2010; Gin, Beaudoux, et al. 2012; Mercado-Depierre et al. 2013)

Qu'observe-t-on dans les expériences ?

La comparaison des épaisseurs équivalentes calculées à partir du bore des verres contenant du calcium avec les verres intégrant les mêmes éléments dans les mêmes proportions mais ne contenant pas de calcium permet de mieux connaitre le rôle de cet élément sur le comportement des verres. Ainsi, on observe sur les figures 4.5 à 4.7 que le verre TD2 (SiBNaFeCa) est moins altéré que le verre TD4 (SiBNaFe), et que le verre TD6 (SiBNaAlCa) est également moins altéré que le verre TD5 (SiBNaAl). L'intégration de calcium dans un verre, sans modifier les proportions des autres éléments, semble donc renforcer la durabilité chimique de ce verre.
Vis-à-vis de l'effet de l'augmentation du pH, les quatre verres intégrant du calcium suivent à peu près la même tendance : une diminution de l'épaisseur de verre altéré (faible pour les verres TD3 et TD6, plus marquée pour les verres TD1 et TD2) entre pH 7 et 8,5, puis une augmentation entre pH 8,5 et 10. Entre pH 7 et 8,5, la solubilité du calcium en solution chute et cet élément s'intègre alors au gel, expliquant la meilleure durabilité des verres à pH 8,5. À pH 10, la précipitation de phases secondaires silicatées augmente l'altération des verres, sans qu'il soit possible de tirer une conclusion quant au rôle du calcium à ce pH.

D'après les figures 4.5 à 4.7 présentant les épaisseurs équivalentes (EE) de verres altérés pour l'élément calcium dans les verres TD1, TD2, TD3 et TD6, on observe une forte incongruence bore/calcium en solution. Ce résultat est la conséquence d'une forte rétention du calcium dans la pellicule d'altération. À partir des compositions des pellicules d'altération (figures 4.5 à 4.7), on peut calculer les stœchiométries de rétention du calcium dans la pellicule d'altération à différents pH pour les différents verres altérés contenant du calcium et les comparer entre elles, ainsi qu'aux verres sains (tableau 4.5).

Tableau 4.5 - *Rapport élémentaire Ca/X (X = Si, Na, Al, Fe, Mg) dans les verres sains et altérés à différents pH*

Stœchiométrie de rétention du calcium à l'état stationnaire					
	Ca/Si	Ca/Na	Ca/Al	Ca/Fe	Ca/Mg
Verre sain					
TD1	0,16	1,60	0,39	1,21	-
TD2	0,16	1,60	-	1,19	-
TD3	0,16	1,70	0,45	1,20	0,94
TD6	0,16	0,43	0,48	-	-
Verre altéré					
TD1 pH 7	0,20	3,60	0,35	0,55	-
TD1 pH 8,5	0,18	-	0,37	0,56	-
TD1 pH 10	0,24	-	0,51	0,50	-
TD2 pH 7	0,04	-	-	0,22	-
TD2 pH 8,5	0,28	-	-	1,09	-
TD2 pH10	0,27	-		1,20	-
TD3 pH 7	0,30	-	0,33	0,86	1,21
TD3 pH 8,5	0,20	-	0,36	0,90	0,98
TD3 pH 10	0,25		0,52	1,09	1,20
TD6 pH 7	0,16	-	0,30	-	-
TD6 pH 8,5	0,21	-	0,50	-	-
TD6 pH 10	0,40	-	0,89	-	-

Le rapport Ca/Si dans la pellicule d'altération (exception faite de l'expérience TD2 pH7) montre que celle-ci est enrichie en calcium, par rapport au verre sain. La stœchiométrie de rétention du calcium par rapport au silicium varie en fonction des expériences et des pH entre 0,16 et 0,40. Au vu des données du tableau 4.5, il est impossible de conclure quant au rôle d'un élément en particulier sur la rétention du calcium dans la pellicule d'altération. Le calcium assure le rôle de compensateur de charge au sein de la couche amorphe. De plus, en milieu basique, le calcium contribue à réticuler le réseau silicaté du gel. Le sodium peut aussi avoir un rôle de compensateur de charges. En cas de présence de ces deux éléments en solution en quantité similaire lors de l'altération d'un verre nucléaire, il est établi que le calcium est retenu préférentiellement au sodium. En l'absence de données en solution pour le sodium, on peut tester cette hypothèse par le biais de cartographies élémentaires au MEB sur des échantillons altérés. Sur un grain de verre TD1 (SiBNaAlFeCa)

totalement altéré à pH 10, on observe que les produits d'altération retiennent du calcium et très peu de sodium (figure 4.11).

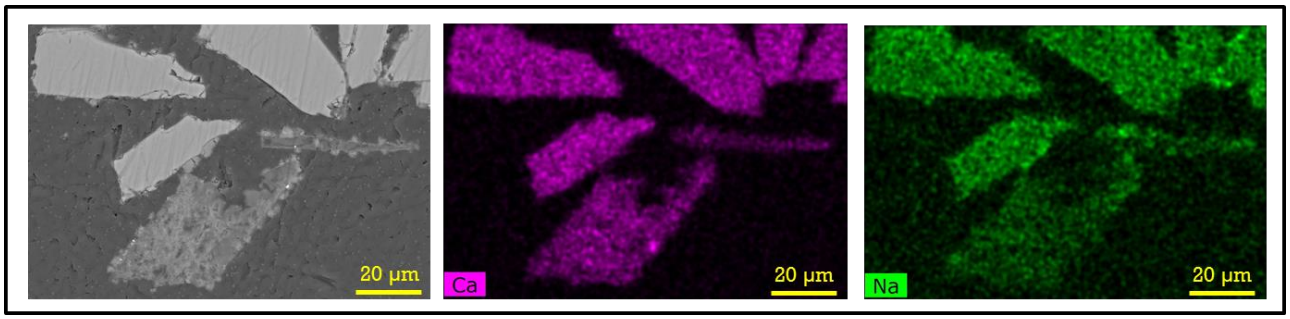


Figure 4.11 - *Observation au MEB d'une section polie du verre TD1 altéré 213j à $pH_{90\,°C}$ 10 et cartographie EDX du calcium et du sodium.*

Concernant la nature des phases secondaires formées à pH élevé, on peut observer que le calcium est très peu retenu dans ces précipités (figure 4.12). D'après ces images, les phases contiennent majoritairement du silicium, de l'aluminium et du sodium, il s'agit très probablement de zéolithes.

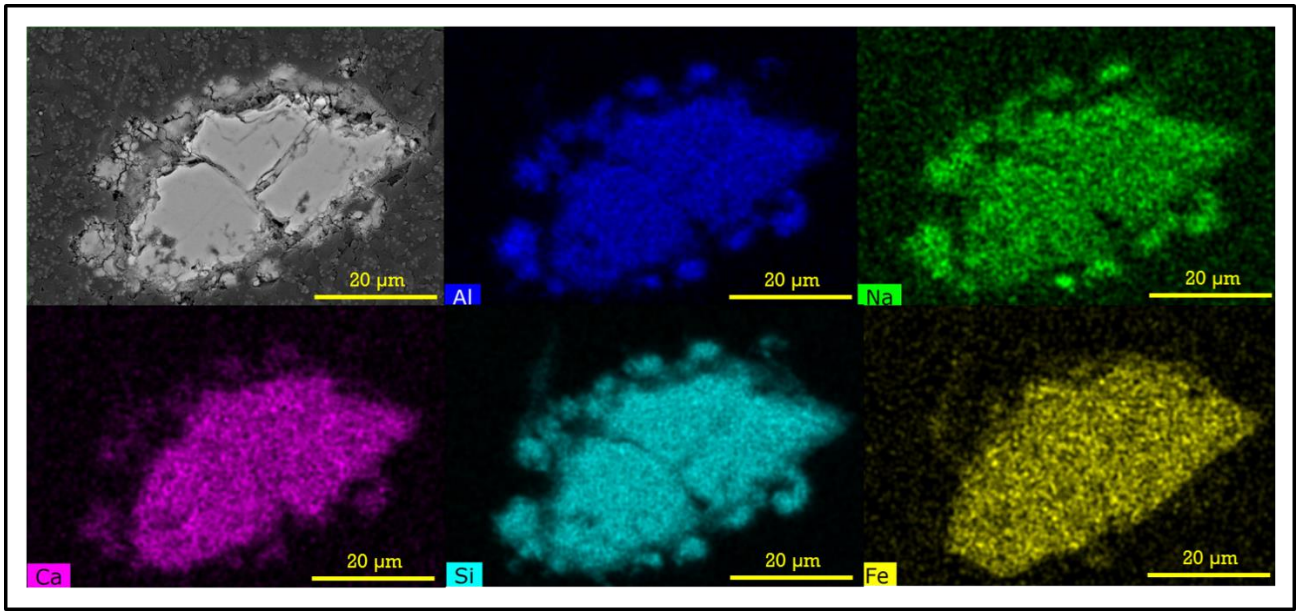


Figure 4.12 - *Observation au MEB d'une section polie du verre TD3 altéré 213j à $pH_{90\,°C}$ 10 et cartographie EDX de l'aluminium, du sodium, du calcium, du silicium et du fer.*

Quelles conclusions pour la modélisation ?

Les expériences ont montré un rôle positif du calcium sur l'altération des verres étudiés. Pour rendre compte de cette observation, il convient d'intégrer cet élément à l'un ou plusieurs pôles décrivant la formation de la couche amorphe. Dans notre domaine de pH (7-10 à 90 °C), les caractérisations du solide ont montré qu'il n'était pas nécessaire de considérer de phases secondaires contenant du calcium (type CSH).

Ceci donne également une indication sur la solubilité du/des pôles calciques : leurs solubilités doivent être inférieures à celle des CSH pour se former. Concernant les interactions possibles entre le calcium et les autres éléments, les observations amènent aux conclusions suivantes :

- **La rétention préférentielle du calcium vis-à-vis du sodium amènera à affecter aux pôles calciques une solubilité inférieure aux pôles sodiques.**

- **Il est connu que le calcium agit comme un compensateur de charge de l'aluminium dans la couche amorphe, Ca^{2+} venant compenser deux entités AlO_4^-. Or la stœchiométrie de rétention observée du calcium par rapport à l'aluminium ne reflète pas ce rapport un pour deux. De l'aluminium est donc certainement retenu avec une autre espèce. Pour rendre compte de cette observation, le système de pôles décrivant la couche amorphe devra comporter un pôle silicaté intégrant du calcium et de l'aluminium dans une stœchiométrie Ca_1Al_2, et un pôle avec de l'aluminium dépourvu de calcium.**

- **Après prise en compte des conclusions précédentes, la stœchiométrie Si_xCa_y dans les pôles calciques sera alors ajustée afin de rendre compte au mieux des observations expérimentales sur les verres sans aluminium.**

4.2.2.5 L'aluminium

Quel rôle est attribué à l'aluminium sur le comportement à long terme des verres, dans la littérature ?

Présent dans la fritte de verre utilisée pour l'élaboration des verres R7T7, l'aluminium est considéré comme un élément formateur et durcisseur du réseau vitreux car les liaisons Si–O–Al sont plus difficilement hydrolysables que les liaisons Si–O–Si.
À pH neutre ou faiblement basique, l'aluminium est fortement retenu dans le gel (Noguès 1984b; Chave 2008b) en conservant son rôle de formateur de réseau au sein d'entité AlO_4^-

. À ce titre, c'est un élément essentiel au caractère passivant du gel, car les déficits de charges dans le gel ainsi créés induisent une rétention de cations compensateurs de charge comme Na, Mg ou Ca, qui ralentissent la diffusion réactive des éléments solubles et l'augmentation du pH de la solution. La présence d'aluminium seul dans le gel ne suffit pas à lui conférer un caractère passivant qui requiert l'incorporation d'autres éléments, le calcium en particulier (Chave et al. 2011).
L'aluminium dissous ralentit l'hydrolyse du réseau vitreux par des mécanismes de sorption sur les sites silanols et par précipitation sous forme d'oxyhydroxydes à la surface du verre et diminue la solubilité de silice (Iler 1973; Gin et al. 1994; Koning et al. 2007).
A pH élevé l'aluminium peut participer à la formation de phases secondaires moins soluble que le gel. Cette précipitation se fait donc au détriment du gel, qui conserve alors des proportions de silicium et d'aluminium trop faibles pour imposer une forte chute de vitesse d'altération du verre (Ribet and Gin 2004; Fournier, Gin, and Frugier 2014).

Qu'observe-t-on dans les expériences ?

L'aluminium est présent dans 5 des 7 verres simples étudiés, c'est l'un des formateurs de réseau majoritaires des verres basaltiques (6,7 % molaire d'élément dans le verre de référence VBB et entre 6,5 et 8,6% molaire dans les verres simples).
Les figures 4.5 à 4.7 présentent les épaisseurs équivalentes (EE) de verre altéré pour les 7 verres étudiés aux différents pH. Pour tous les verres et à tous les pH, on constate que ceux contenant de l'aluminium (TD1, TD3, TD5, TD6 et TD7) sont moins altérés que ceux n'en contenant pas (TD2 et TD4). Ceci tend à confirmer le rôle connu de l'aluminium sur la résistance à l'hydrolyse des verres, mais peut également provenir de la forte quantité de fer présente dans les verres TD2 et TD4 et de la tendance de cet élément à entraîner la précipitation de phases secondaires entretenant l'altération du verre.
La comparaison du verre TD1(SiBNaAlFeCa) et TD2 (SiBNaFeCa) qui contiennent tous les deux du fer, l'un avec de l'aluminium et l'autre sans, nous permet de trancher en faveur d'un rôle bénéfique de l'aluminium sur la durabilité du verre : le verre TD1, à chaque échéance de temps, est en moyenne deux fois moins altéré que le verre TD2 (dix fois moins à pH 10).
Un effet du compensateur de charge (Na ou Ca) de l'aluminium est visible en comparant les verres TD5 (SiBNaAl) et TD6 (SiBNaAlCa). Le verre TD6, où la compensation des entités AlO_4^- de la couche amorphe est assurée majoritairement par des ions Ca^{2+}, est en moyenne deux fois moins altéré que le verre TD5, où la compensation de charge est assurée par Na^+ en l'absence de calcium. L'effet du couplage Al/Ca sur le pouvoir de passivation de la

couche amorphe vu par (Chave et al. 2011) est ici confirmé et une réflexion quant à l'incorporation de calcium dans le pôle assurant la passivation doit être entreprise.

Les épaisseurs équivalentes de verre altéré en aluminium et en bore montrent une forte incongruence bore/aluminium en solution. Ce résultat est la conséquence d'une forte rétention de l'aluminium dans la pellicule d'altération. À partir des compositions des pellicules d'altération (figures 4.5 à 4.7), on peut calculer les stœchiométries de rétention de l'aluminium dans la pellicule d'altération à différents pH pour les différents verres altérés et les comparer entre elles, ainsi qu'aux verres sains (tableau 4.6).

Tableau 4.6 - *Rapport élémentaire Al/X (X = Si, Na, Ca, Fe, Mg) dans les verres sains et altérés à différents pH*

Stœchiométrie de rétention de l'aluminium à l'état stationnaire					
	Al/Si	Al/Na	Al/Ca	Al/Fe	Al/Mg
Verre sain					
TD1	0,42	4,12	2,57	3,11	-
TD3	0,36	3,77	2,22	2,65	2,09
TD5	0,32	0,50	-	-	-
TD6	0,34	0,90	2,09	-	-
TD7	0,34	0,48	-	3,43	-
Verre altéré					
TD1 pH 7	0,58	10,33	2,87	1,57	-
TD1 pH 8,5	0,48	-	2,67	1,48	-
TD1 pH 10	0,49	-	2,61	1,57	-
TD3 pH 7	0,90	-	3,02	2,58	3,67
TD3 pH 8,5	0,55	-	2,79	2,50	2,74
TD3 pH 10	0,36	-	2,51	2,65	2,91
TD5 pH 7	0,36	-	-	-	-
TD5 pH 8,5	0,32	-	-	-	-
TD5 pH 10	0,40	-	-	-	-
TD6 pH7	0,54	-	3,33	-	-
TD6 pH 8,5	0,43	-	1,99	-	-
TD6 pH10	0,45	-	1,12	-	-
TD7 pH 7	0,59	-	-	3,39	-
TD7 pH 8,5	0,40	-	-	2,80	-
TD7 pH 10	-	-	-	-	-

Le taux de rétention de l'aluminium dans la pellicule d'altération semble peu dépendant du pH. Des caractérisations par microscopie électronique à balayage (figure 4.8) sur les verres altérés TD1, 3, 6 et 7 ont montré à pH 10 une précipitation massive de phases

secondaires. Ces phases sont identifiées par DRX comme des zéolithes (aluminosilicates de sodium hydratés). Ces phases ne sont pas observées aux pH inférieurs. Ceci signifie que l'aluminium retenu dans la couche amorphe à pH 7 et 8,5 est dissous à pH 10, puis précipite dans des phases secondaires.

Quelles conclusions pour la modélisation ?

Il est établi que l'aluminium à un rôle majeur sur le pouvoir protecteur de la couche amorphe. Le calcium, retenu comme compensateur de charge, semble renforcer l'action de l'aluminium. Il convient donc d'intégrer de l'aluminium au pôle décrivant l'IRP, possiblement accompagné de calcium.
Les pôles alumineux devront rendre compte de l'effet de l'augmentation de pH. Ces pôles devront intégrer tout l'aluminium à pH 7 et 8,5, mais pas à pH 10, où leur formation devra être défavorisée au profit des phases secondaires aluminosilicatées. La précipitation de ces phases, responsable des reprises d'altération observées, sera prise en compte par une sélection d'une ou plusieurs phases minérales appropriées dans la base de données.

4.2.2.6 Le silicium

Quel rôle est attribué au silicium sur le comportement à long terme des verres, dans la littérature ?

Le silicium est l'élément formateur majoritaire du réseau vitreux, c'est donc le plus étudié dans la littérature. Différents processus sont à l'œuvre pour expliquer l'effet du silicium sur le comportement à long terme des verres :

- Le silicium a un rôle majeur sur l'hydrolyse de la matrice vitreuse. En effet, plus un verre contient de silicium, plus le réseau est polymérisé et plus l'hydrolyse est lente.
- Lors de la mise en contact du verre avec une solution, la chute de la vitesse d'altération (voir section 1.1.2.2.c) est observée lorsque la concentration en silicium en solution est suffisamment élevée pour entraîner une diminution de l'affinité réactionnelle et permettre une recondensation d'une partie du silicium et des espèces peu solubles pour former le gel. Ce phénomène est accéléré par l'augmentation du pH au-delà de la neutralité.

- Le silicium est le principal constituant du gel : sa teneur dépend de la composition du verre et des conditions d'altération (Delage 1992). Ainsi, le gel se forme d'autant plus facilement, contient d'autant plus de silicium et est d'autant plus dense que la concentration en silicium en solution est élevée (Rébiscoul et al. 2004). Les propriétés de transport du gel formé lors de l'altération du verre sont très dépendantes de la densité en silicium du gel (Valle 2001).
- La consommation du silicium par la formation de phases secondaires (le silicium est un constituant majeur des argiles et des zéolithes) entraîne son appauvrissement au sein du gel, qui peut perdre tout ou partie de son caractère passivant.

Qu'observe-t-on dans les expériences ?

Le silicium étant présent dans l'intégralité des verres simplifiés étudiés, ses interactions avec les autres éléments ont été décrites précédemment. On peut observer que dans chaque expérience, l'atteinte de l'état stationnaire et la chute de vitesse ne surviennent que pour une concentration de plusieurs mmol/L de silicium en solution.

Les épaisseurs équivalentes de verre altéré en silicium et en bore montrent une forte incongruence bore/silicium en solution. Ce résultat est la conséquence d'une forte rétention du silicium dans la pellicule d'altération. À partir des compositions des pellicules d'altération (figures 4.5 à 4.7), on peut calculer les stœchiométries de rétention du silicium dans la pellicule d'altération à différents pH pour les différents verres altérés et les comparer entre elles, ainsi qu'aux verres sains (tableau 4.7).

Tableau 4.7 - *Rapport élémentaire Si/X (X = Al, Na, Ca, Fe, Mg) dans les verres sains et altérés à différents pH*

	Stœchiométrie de rétention du silicium à l'état stationnaire				
	Si/Al	Si/Na	Si/Ca	Si/Fe	Si/Mg
Verre sain					
TD1	2,39	9,86	6,16	7,45	-
TD2	-	10,03	6,27	7,49	-
TD3	2,79	10,52	6,19	7,41	5,84
TD4	-	2,55	-	7,75	-
TD5	3,10	1,56	-	-	-
TD6	2,98	2,67	6,21	-	-
TD7	2,98	1,44	-	10,20	-
Verre altéré					
TD1 pH 7	1,71	17,67	4,91	2,69	-

TD1 pH 8,5	2,07	-	5,53	3,07	-
TD1 pH 10	2,08	-	4,10	2,07	-
TD2 pH 7	-	-	24,67	5,51	-
TD2 pH 8,5	-	-	3,62	3,93	-
TD2 pH 10	-	-	3,67	4,39	-
TD3 pH 7	1,11	-	3,35	2,87	4,07
TD3 pH 8,5	1,83	-	5,10	4,57	5,01
TD3 pH 10	2,13	-	4,08	4,45	4,88
TD4 pH 7	-	-	-	3,30	-
TD4 pH 8,5	-	-	-	5,21	-
TD4 pH 10	-	-	-	2,29	-
TD5 pH 7	2,79	-	-	-	-
TD5 pH 8,5	3,16	-	-	-	-
TD5 pH 10	11,52	-	-	-	-
TD6 pH7	1,84	-	6,13	-	-
TD6 pH 8,5	2,35	-	4,67	-	-
TD6 pH10	2,23	-	2,51	-	-
TD7 pH 7	1,70	-	-	5,77	-
TD7 pH 8,5	2,53	-	-	7,08	-
TD7 pH 10	-	-	-	-	-

Des analyses par microscopie électronique à balayage montrent une forte rétention du silicium dans les couches amorphes, ainsi que dans les phases secondaires formées (figure 4.10 et 4.12).

Quelles conclusions pour la modélisation ?

Le silicium est indispensable à la formation d'une couche amorphe : c'est le cation principal et également l'élément soluble le plus sujet à la recondensation dans les pôles du gel, mais aussi dans les phases secondaires. Une forte concentration du silicium en solution est indispensable à la chute de la vitesse d'altération d'un verre. Les différents minéraux sélectionnés devront permettre de rendre compte des concentrations en silicium observées, ainsi que des stœchiométries de rétention figurant dans le tableau 4.7.

4.3 PARAMETRAGE DU MODELE

Pour être paramétré pour des pH variant de 7 à 10 à 90 °C, le modèle GRAAL nécessite une équation cinétique et un système de pôles permettant une description précise des produits d'altération du verre susceptibles de se former.

4.3.1 Pôles et phases secondaires pour le verre basaltique

La dissolution du verre entraîne la mise en solution d'éléments dont les concentrations sont contrôlées par la précipitation successive de différentes phases : pôles du gel et phases secondaires. La phase ayant la solubilité la plus basse précipite en premier. Si cette phase n'a pas la stœchiométrie du verre, l'un de ses éléments est alors limitant et les autres vont s'accumuler en solution jusqu'à l'atteinte de la solubilité de la deuxième phase la moins soluble, qui va alors précipiter. Ainsi, calculer la répartition des éléments issus de l'altération du verre, entre les produits d'altération et la phase aqueuse, nécessite la définition d'au moins autant de phases qu'il y a d'éléments.

L'exercice de modélisation ici proposé consiste donc à définir un système de phases (pôles et phases secondaires) dont les précipitations successives soient en accord avec la composition de la pellicule d'altération et celle de la solution à l'état stationnaire. Dans l'idéal, ce système doit être applicable à tous les verres étudiés et sur le domaine de pH 7-10 à 90 °C.

Les solubilités des éléments dont le rôle de formateur ou de compensateur de charges au sein de la couche amorphe est établi sont contrôlées par des pôles. C'est le cas ici du silicium, de l'aluminium, du calcium et du sodium. La concentration des autres éléments, ici le fer et le magnésium, est contrôlée par une phase secondaire. Il est à noter qu'un même élément peut être retenu à la fois par des pôles et des phases secondaires, c'est typiquement le cas du silicium, qui participe à l'ensemble des phases du système. L'évolution des rapports élémentaires au sein de la couche renseigne sur la stœchiométrie des pôles simulant cette couche. Une fois le nombre d'éléments du pôle et leur stœchiométrie relative déterminée, on peut accéder à sa solubilité par des calculs d'indices de saturation avec le code CHESS. Une difficulté consiste à sélectionner un nombre nécessaire et suffisant de pôles pour reproduire correctement la phénoménologie observée, sans toutefois introduire un trop grand nombre de degrés de liberté dans le modèle.

Quand deux éléments ne présentent pas d'interaction, on choisit de les faire précipiter au sein de pôles/phases différents. C'est ici le cas du fer et du magnésium, qui seront donc tous deux mobilisés dans deux phases différentes. Le calcul de spéciation avec le code CHESS à partir des compositions de solutions déterminées à chaque échéance par ICP-OES permet de suivre l'évolution des indices de saturation des différentes phases présentes dans la base de données. Quand cet indice devient positif, la phase en question précipite.

Quand l'étude de ces indices permet l'identification sans ambiguïté d'une phase, alors celle-ci est ajoutée aux phases autorisées à précipiter lors des simulations. Il faut toutefois bien choisir les phases autorisées à se former, car certaines phases de la base de données ne se forment que dans des conditions de températures et de pression très éloignées de nos expériences. La précipitation de ces phases empêche alors la formation d'une autre phase, de solubilité supérieure mais dont les conditions de précipitations sont compatibles avec nos conditions expérimentales. Il convient de remarquer ici qu'aucune cinétique liée à la précipitation des minéraux n'est implémentée dans le modèle, une fois l'équilibre atteint, la formation des phases est instantanée.

Les observations phénoménologiques discutées dans la section précédente vont maintenant permettre un choix de pôles et de phases secondaires à même de rendre compte de l'altération des verres basaltiques simplifiés. Rajmohan *et al.* (2010) ont déjà entrepris le même travail pour des verres nucléaires simplifiés pour le paramétrage du modèle GRAAL pour le verre nucléaire SON68. Les verres utilisés dans l'étude de Rajmohan *et al.* ne contenaient pas tous les mêmes éléments que ceux étudiés dans cette thèse et les proportions relatives des éléments en commun avec les verres basaltiques simplifiés étaient différentes. Afin de s'appuyer sur le travail déjà accompli, les éléments communs aux verres nucléaires et basaltiques simplifiés (Si, Al, Ca et Na) seront traités dans un premier temps. Les phases secondaires, notamment celles mobilisant les éléments fer et magnésium, seront ensuite traitées. Cette distinction peut être faite car il a été établi que le fer et le magnésium ne participent pas à la couche amorphe et, en dehors du silicium, n'interagissent pas avec d'autres éléments.

Pôles décrivant la couche amorphe : gel appauvri et IRP

La composition de la couche amorphe doit permettre de contrôler les concentrations en silicium, aluminium, calcium et sodium à l'état stationnaire.

La phénoménologie de l'altération des verres basaltiques simplifiés décrite dans la section précédente montre que, pour les compositions de verres étudiés, les éléments Si, Al, Na et Ca ont des comportements similaires à ceux décrits par Rajmohan *et al.* (2010) : les variations de composition des verres simplifiés des deux domaines étudiés ne semblent pas impacter l'action de ces éléments sur l'altération du verre, ainsi que les couplages entre éléments. Forts de ce constat, nous avons choisi de prendre les mêmes pôles (composition et solubilité) décrivant la couche amorphe pour les deux familles de verres.

Ce choix permet de tester directement l'applicabilité des paramètres du modèle GRAAL à simuler l'altération de verres de composition différente de celle des verres nucléaires.

Dans le chapitre 3, il a été démontré que l'altération du verre basaltique de référence à l'état stationnaire et en système fermé n'était pas contrôlée par la diffusion de l'eau à travers une couche d'altération, mais par l'hydrolyse d'une couche de surface de quelques nanomètres d'épaisseur, composée majoritairement de silice et d'une faible quantité d'aluminium. Ainsi, dans la version du modèle GRAAL consacrée aux verres basaltiques, il n'y a pas lieu de considérer l'épaisseur et les propriétés de transport de l'IRP. Cette phase conserve néanmoins un rôle important, car la loi cinétique contrôlant la mise en solution des éléments du verre est écrite par rapport à cette phase.
Le rôle clé du silicium et de l'aluminium sur l'atteinte de l'état stationnaire conduit à proposer une IRP composée uniquement d'oxygène, de silicium et d'aluminium. Nous testerons d'abord une stœchiométrie semblable à celle de l'IRP des verres nucléaires. Ainsi, l'atteinte de l'état stationnaire ne dépendra pas directement de la nature et de la concentration de l'alcalin en solution, comme suggéré par des données expérimentales recueillies lors de l'altération de verres nucléaires (Chave 2008b).
La composition de l'IRP (figure 4.13) reflète le fort effet que peut avoir une faible quantité d'aluminium sur la condensation du silicium. Seul le pôle le plus siliceux est considéré pour l'écriture de la loi cinétique, en accord avec l'observation qui montre que seule la rétention du Si dans la couche d'altération permet l'obtention de la chute de vitesse et l'atteinte de l'état stationnaire.
Le choix a été fait de ne pas inclure de calcium dans l'IRP en raison des fortes chutes de vitesse observées pour des verres dépourvus de calcium (verres TD4 à pH 7 et verres TD5 et TD7 aux pH 7, 8,5 et 10).
L'aluminium ne rentre pas dans la composition de tous les verres simplifiés utilisés dans ces travaux de thèse ; les verres TD2 et TD4 en sont dépourvus. Pour ces deux verres, la silice amorphe est alors choisie comme IRP car il s'agit de la phase qui, en première approximation, contrôle l'affinité de la réaction d'hydrolyse du verre.

Le système de pôles du modèle GRAAL pour les verres basaltiques est donc repris du système dédié aux verres nucléaires. Les pôles contenant les éléments communs aux deux types de verres seront utilisés sans modifications de leurs stœchiométries ni de leurs solubilités.

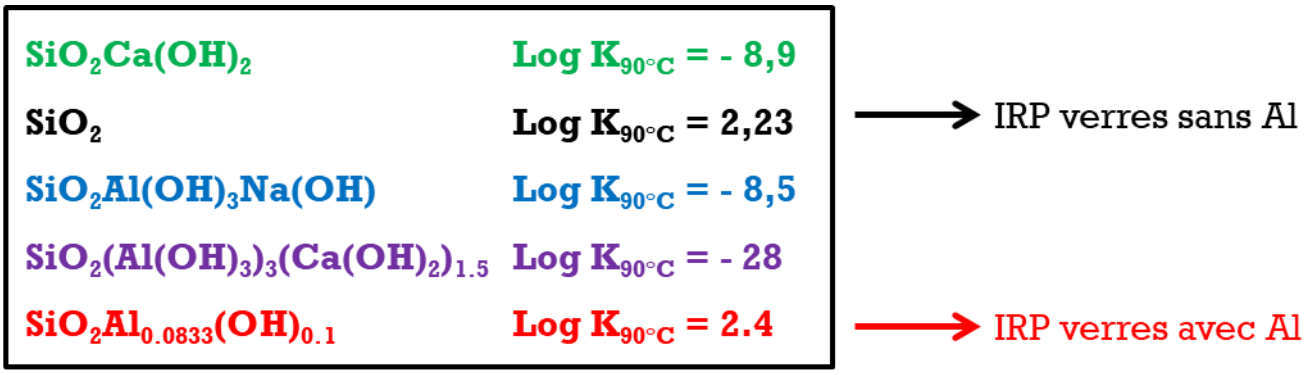


Figure 4.13 - *Pôles décrivant la formation de la couche amorphe dans le modèle GRAAL pour les verres basaltiques.*

Phases secondaires

Le fer n'entrant pas dans la composition de la couche amorphe, sa concentration en solution doit être contrôlée par un silicate de fer. Ce choix résulte de l'action négative du fer sur l'altération du verre, déterminée dans la section 4.2.2.2. Lors de l'altération de verres basaltiques, le fer a montré un comportement similaire à celui décrit pour les verres nucléaires. Ainsi, pour choisir cette phase, il a été décidé de sélectionner un silicate de fer observé et caractérisé lors de l'altération de verres nucléaires par (Aréna et al. 2017). Il s'agit d'une smectite, de formule $Si_{3.8}Fe_{2.8}Al_{0.4}O_{10}(OH)_2$. Le Log K de cette phase est de -16.97 à 50 °C. Le code CHESS permet l'extrapolation de cette solubilité à 90 °C au moyen de la relation de van't Hoff qui décrit la dépendance à la température T de la constante de solubilité K d'un minéral :

$$\frac{d(LnK)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Avec ΔH^0 l'enthalpie de réaction et R la constante des gaz parfaits. L'enthalpie de réaction est elle-même dépendante de la température, mais pour de faibles variations de température (de l'ordre de quelques dizaines de degrés), elle peut être supposée constante. L'intégration de cette équation donne alors :

$$\ln K\,(T) = \ln K(T_0) + \frac{\Delta H^0}{\mathrm{N}_A k}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

En l'absence de caractérisations témoignant de l'intégration couplée du fer et du magnésium au sein d'une même phase, nous choisissons de mobiliser ces éléments dans

des phases indépendantes. Le magnésium favorise l'altération du verre et le choix a donc été fait de l'intégrer aux phases secondaires et non aux pôles de la couche amorphe. Comme pour le fer, le comportement du magnésium dans le cas des verres basaltiques est analogue à celui observé dans le cas des verres nucléaires. La concentration du magnésium peut donc aussi être contrôlée par une smectite magnésienne observée et caractérisée lors de l'altération de verres nucléaires par (Aréna et al. 2017). Cette smectite magnésienne a pour formule $Si_{3.9}Mg_{2.9}Al_{0.2}O_{10}(OH)_2$ et un log(K) à 50 °C de -28,45, déterminé de la même manière que pour la smectite ferreuse. Cette solubilité est elle aussi extrapolée à 90 °C au moyen de la relation de van't Hoff écrite ci-dessus.

Les pôles, ou phases secondaires contrôlant les concentrations en solution des différents éléments, sont récapitulés dans le tableau 4.8. Pour les autres éléments présents dans le verre basaltique en faible quantité (Ti, Mn, Sr, K et P), des phases très solubles sont sélectionnées dans la base de données, ce qui aura pour conséquence de laisser ces éléments s'accumuler dans la solution. On ne cherchera pas à simuler le comportement de ces éléments.

Tableau 4.8 - *Pôles et phases assurant le contrôle de la concentration en solution des éléments majeurs des verres basaltiques étudiés.*

Éléments	Contrôle de la concentration à l'état stationnaire
Si	Pôle $SiO_2Al_{0.0833}(OH)_{0.1}$
Al	Pôle $SiO_2(Al(OH)_3)_3(Ca(OH)_2)_{1.5}$
Ca	Pôle $SiO_2Ca(OH)_2$
Na	Pôle $SiO_2Al(OH)_3Na(OH)$
Fe	Phase secondaire $Si_{3.8}Fe_{2.8}Al_{0.4}O_{10}(OH)_2$
Mg	Phase secondaire $Si_{3.9}Mg_{2.9}Al_{0.2}O_{10}(OH)_2$
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.

4.3.2 Cinétique de dissolution du verre basaltique

Dans le chapitre 3, il a été montré que l'altération du verre basaltique de référence dans une solution saturée vis-à-vis de la silice amorphe, donc dans des conditions reflétant l'état stationnaire sur lequel se focalise notre étude des verres simples, était cinétiquement limitée par un mécanisme d'hydrolyse du réseau silicaté du verre, entretenu par la précipitation de phases secondaires. Dans des expériences à fort rapport S/V, Parruzot *et al.* ont déterminé un coefficient de diffusion du sodium dans la pellicule d'altération de

l'ordre de 10^{-25} $m^2.s^{-1}$ à l'issue d'une expérience de 906 jours à 90°C. Un tel coefficient de diffusion indique que l'épaisseur de la couche altérée est de 3 nanomètres selon la formule :

$$épaisseur = 2\sqrt{\frac{D_{Na} \times t}{\pi}}$$

Même si les conditions différent légèrement entre les deux expériences (pH 7 pour notre expérience contre pH 9,2 pour celle de Parruzot), cette épaisseur est cohérente en ordre de grandeur avec celle de la couche observée dans l'expérience du chapitre 3 et dont l'hydrolyse est l'étape limitant cinétiquement l'altération du verre basaltique en conditions de saturation.
Cela nous a conduit à considérer que le transport diffusif des espèces réactives dans la couche formée à l'état stationnaire, phénomène important pour les verres nucléaires, pouvait être négligé pour les verres basaltiques.

Afin de prendre en compte cette observation, la loi de vitesse telle que décrite en section 4.1.2.3 doit être modifiée en supprimant le terme diffusif. Cette loi devient alors :

$$\frac{dx}{dt} = r_0\left(1 - \frac{Q_{IRP}}{K_{IRP}}\right)$$

Avec $$r_0 = k[H^+]^{-n}e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

La valeur de l'énergie d'activation est celle déterminée par (Parruzot 2014), figurant dans le tableau 1.2. Les valeurs de *k* et *n* n'ayant pas été déterminées ni pour le verre basaltique de référence ni pour les verres simplifiés, les valeurs utilisées sont celles du verre SON68. D'après la littérature ces paramètres varient peu avec la composition du verre. Par ailleurs, ces paramètres n'ont pas d'impact sur l'atteinte de l'état stationnaire.

Cette loi cinétique ainsi modifiée est proche de celle utilisé par (Daux et al. 1997) pour modéliser l'altération de verres basaltiques :

$$V = k \times [OH^-]^{0,39}\left(1 - \frac{Q_{VBH}}{K_{VBH}}\right)$$

Daux *et al.* ont fait le choix de décrire un équilibre thermodynamique par rapport à la couche de verre basaltique hydratée, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans

le chapitre 3 : les réactions de dissolution semblent siéger dans une très fine couche hydratée à l'intérieur de laquelle les éléments les plus mobiles (alcalins et bore) sont relâchés préférentiellement par rapport aux formateurs de réseau. Cette phénoménologie correspond bien à l'action de l'hydratation d'un verre décrite en section 1.1.2.1. De plus, le modèle de Daux *et al.* ne comporte pas de terme diffusif, ce qui conforte le choix fait dans cette thèse de négliger le terme diffusif du modèle GRAAL pour traiter les verres basaltiques.
Daux *et al.* ont choisi de décrire le verre basaltique hydraté (VBH) par une solution solide composée d'un aluminosilicate de fer hydraté. Par rapport à ce modèle, le choix des pôles et des phases secondaires réalisé ici permet de mieux décrire la couche amorphe et l'effet des différents éléments du verre basaltique sur l'altération, sans se limiter aux trois seuls éléments silicium, aluminium et fer.

4.4 SIMULATION DE L'ALTERATION DE VERRES BASALTIQUES

Dans cette section sont présentées les simulations de l'altération de verres simplifiés aux pH 7, 8,5 et 10, ainsi que de verres basaltiques complexes. Pour les verres simplifiés, les altérations à pH 10 sont traitées séparément des pH 7 et 8,5. Les résultats des calculs, comparés à leurs pendants expérimentaux, permettent de conclure quant à la pertinence du paramétrage du modèle GRAAL pour les verres basaltiques.

Au travers de cet exercice, nous cherchons à répondre à la question suivante : *peut-on simuler l'altération des verres basaltiques à différents pH avec le système de pôle des verres nucléaires ?*

Pour répondre à cette question, il convient d'abord de fixer un critère d'acceptabilité des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales. Ce critère doit prendre en compte les incertitudes sur les mesures expérimentales (ex : 20 % d'incertitude relative sur une mesure de vitesse). De plus, cet outil de modélisation est construit dans le but de prédire des vitesses d'altération à long terme. Par rapport à la complexité du système étudié et considérant que la vitesse peut potentiellement varier sur 3 à 5 ordres de grandeur suivant les conditions de température et de pH, un critère de 100 % d'erreur (soit un facteur 2) est jugé acceptable.

4.4.1 Simulation de l'altération des verres simplifiés à pH 7 et 8,5

Le système de pôles et de phases secondaires et l'équation cinétique précédemment décrits sont utilisés pour simuler les expériences d'altération des 7 verres simplifiés aux pH 7 et 8,5 à 90 °C. Devant le grand nombre de données à comparer entre résultats de calculs et les résultats expérimentaux, il a été choisi de discuter des écarts entre les concentrations en solution des différents éléments à l'état stationnaire, calculés de la manière suivante (valeur absolue) :

$$écart\ (\%) = 100 \times \left| \frac{[X]_{calc} - [X]_{exp}}{[X]_{exp}} \right|$$

Ces différences entre simulations et expériences, calculées pour chaque élément X et à chaque pH en pourcentage d'erreur, données en valeurs absolues, sont présentées sur la figure 4.14. Les valeurs expérimentales du sodium provenant du verre étant indisponibles, cet élément n'est pas étudié ici.

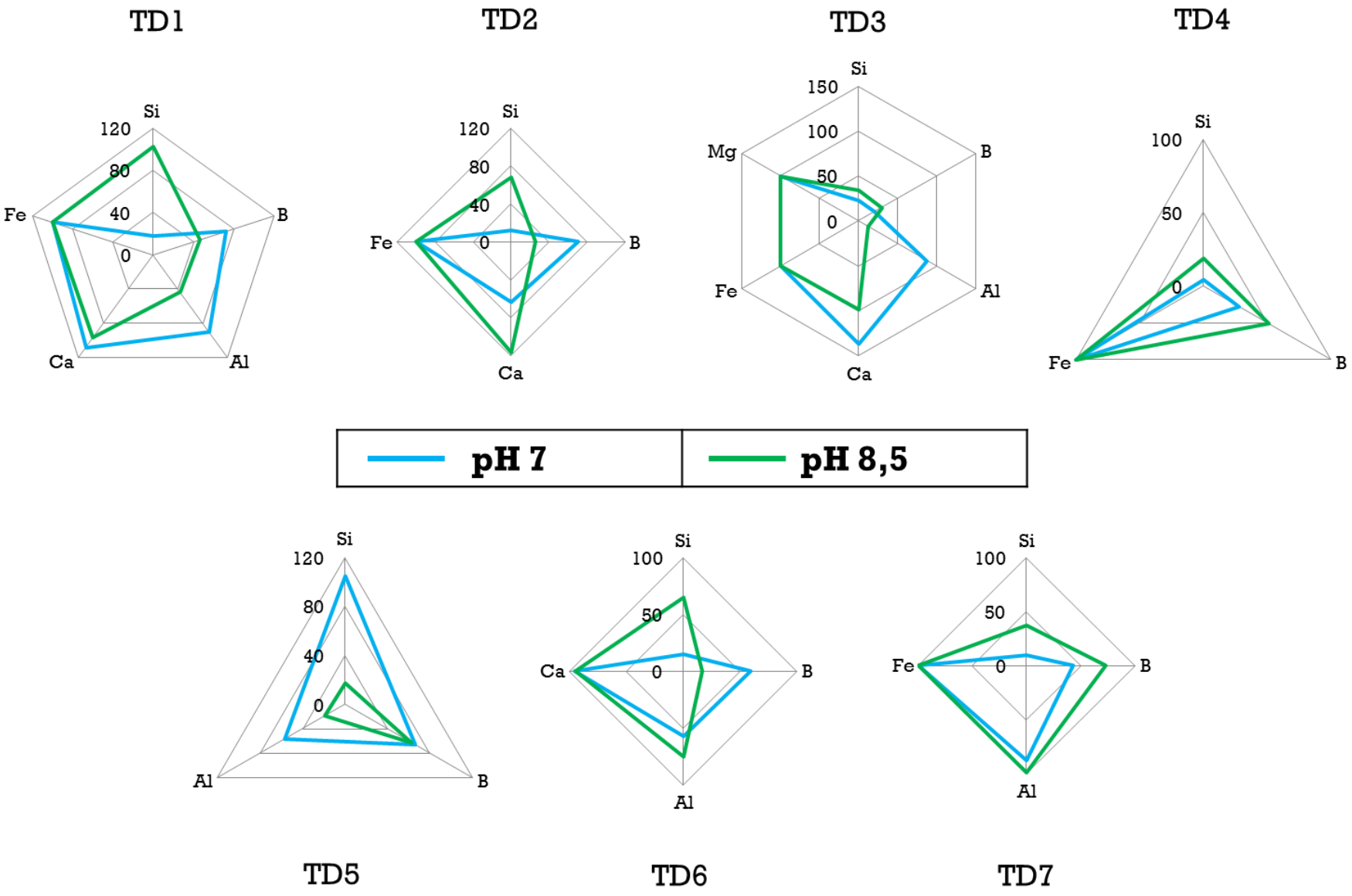


Figure 4.14 - *Écarts en pourcentage (valeur absolue) entre les résultats de modélisations et de calculs pour les verres simplifiés altérés à pH 7 et 8,5.*

L'écart entre les valeurs calculées et expérimentales de la concentration en solution des éléments Si, Al et Ca est compris entre 4 % et 100 %, ce qui correspond au critère d'acceptabilité fixé. Par ailleurs, les écarts diffèrent entre pH 7 et pH 8,5, mais sans que ne se dégage une tendance sur l'ensemble des verres étudiés.

La figure 4.15 montre, pour exemple, la comparaison entre simulation et expérience pour l'altération du verre TD4 à pH 7. On constate que la cinétique est correctement reproduite : une hydrolyse rapide, puis l'atteinte de l'état stationnaire. La simulation atteint l'état stationnaire plus tôt que l'expérience, car aucune cinétique n'est implémentée sur la formation des phases secondaires.
Ce constat, fait au plus bas des pH étudiés et donc dans les conditions les plus favorables au processus d'interdiffusion (qui est défavorisé à pH basique au profit de l'hydrolyse), valide le choix de l'hydrolyse comme mécanisme contrôlant l'altération des verres basaltiques dans l'équation cinétique du modèle GRAAL.

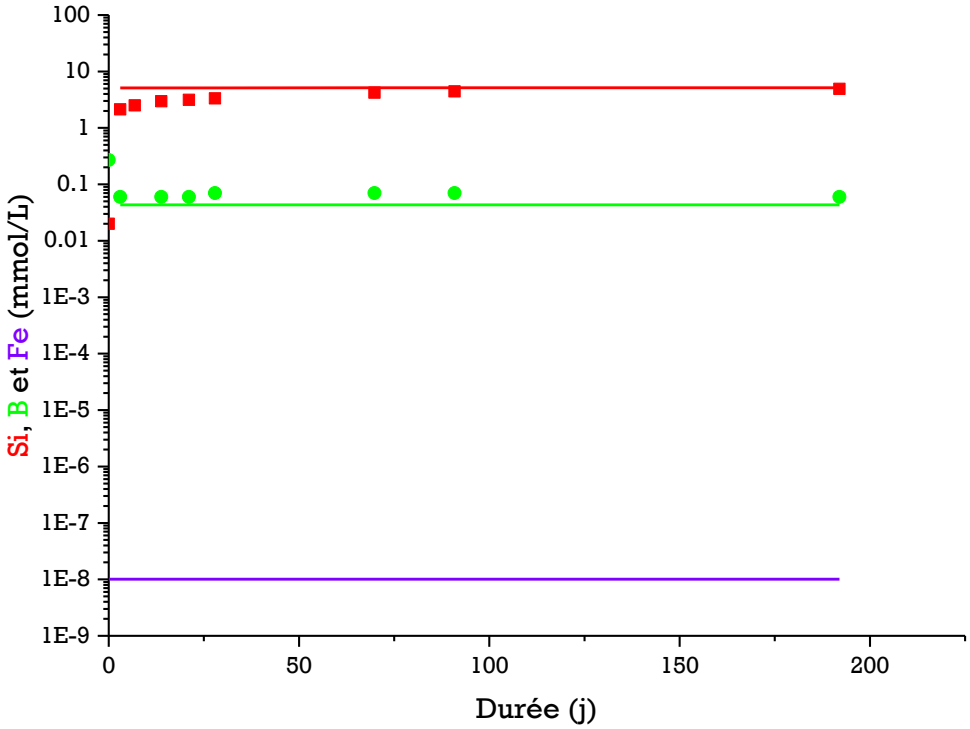


Figure 4.15 - *Évolution des concentrations en Si, B et Fe en solution lors de l'altération du verre TD4 à pH 7. La concentration expérimentale en fer en solution est < LQ et ne figure donc pas sur ce graphique. Les lignes continues correspondent aux valeurs prédites par le modèle.*

On observe un fort écart entre les concentrations calculées et mesurées en fer pour les verres TD1, 2, 3, 4 et 7 (figure 4.14). La quantité de fer en solution est bien supérieure à la concentration en fer imposée par le silicate de fer choisi (10^{-8} mmol/L, voir figure 4.15). Les solutions sont filtrées sur seringue à 0.45 µm avant analyse et non ultracentrifugées. On

peut donc faire l'hypothèse de la présence de colloïdes de fer dans les solutions, qui après acidification, peuvent conduire à une surestimation de la concentration en fer dissout. Ceci n'exclut pas une solubilité plus importante des silicates de fer formés à basse température en raison de leur microstructure ou de leur hydratation.

Pour le verre TD3, les concentrations en magnésium imposées par le silicate magnésien choisi pour les simulations ne semblent pas en accord avec les données expérimentales. En raison de la précipitation du silicate magnésien prédites par le modèle , les concentrations simulées sont très faibles et inférieures aux concentrations expérimentales. Cependant, les concentrations mesurées en solution sont très faibles (0,05 mmol/L) et donc entachées d'une forte incertitude. Ainsi, un tel écart, sur un élément présent en aussi faible quantité en solution, peut être considéré comme acceptable.

Selon le critère d'acceptabilité défini (un facteur 2 d'écart entre simulations et expériences), le paramétrage du modèle permet de reproduire correctement l'altération des verres simplifiés à pH 7 et 8,5. Les incertitudes liées à la mesure des concentrations en solution des éléments Fe et Mg, présents dans les verres basaltiques mais pas dans les verres nucléaires simplifiés utilisés pour le paramétrage du modèle pour les verres nucléaires, induisent un fort écart entre simulations et expériences. Cet écart est cependant jugé acceptable en raison des très faibles concentrations mesurées. Le choix de retirer la diffusion de l'équation cinétique du modèle donne un bon accord entre simulation et expérience. Le modèle rend également compte avec justesse des interactions entre éléments et, en cela, est utile à la simulation de l'altération des verres basaltiques à 90 °C en eau initialement pure pour des pH compris entre 7 et 8,5.

4.4.2 Simulation de l'altération des verres simplifiés à pH 10

Les écarts entre simulations et expériences sont calculés et représentés sur la figure 4.16, de la même manière que pour les pH 7 et 8,5.

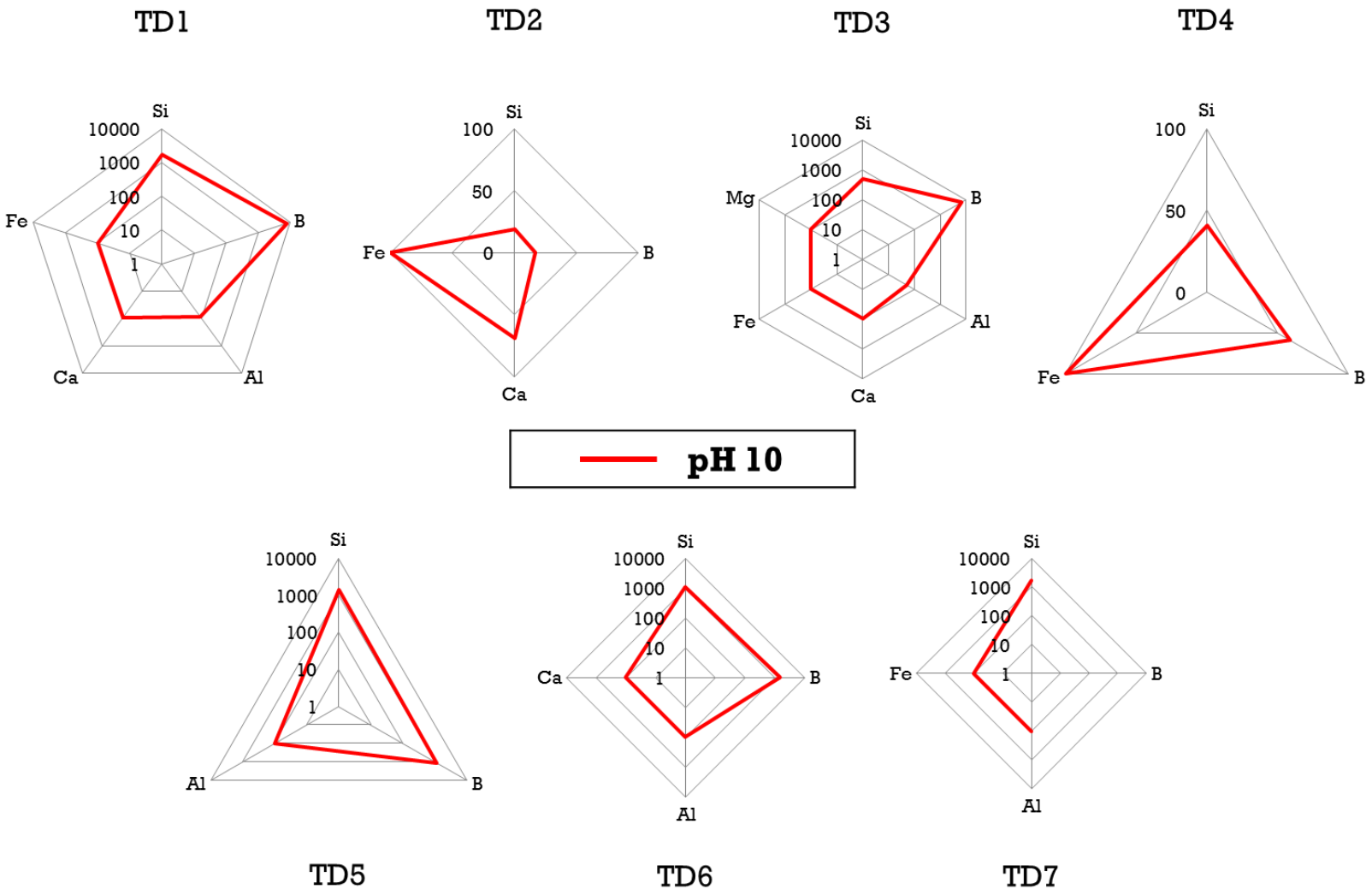


Figure 4.16 - *Écarts en pourcentage (valeur absolue) entre les résultats de modélisations et de calculs pour les verres simplifiés altérés à pH 10.*

À pH 10, le système de pôles et de phases secondaires est mis en défaut pour les verres contenant de l'aluminium (TD1, 3, 5, 6 et 7). La solubilité prédite du silicium à pH 10 est fortement surestimée par le modèle, de telle sorte que l'IRP est sous-saturée dans les simulations et ne se forme donc pas, autorisant une altération du verre bien supérieure à celle observée expérimentalement. Un pH plus alcalin entraîne des interactions entre silicium, aluminium et calcium dont les pôles ne rendent pas compte. Ces interactions diminuent considérablement la solubilité du silicium et de l'aluminium, ce qui n'est pas pris en compte par le modèle.

Un tel comportement a été observé dans des expériences d'altérations du verre ISG à pH alcalin conduites par (Fournier 2015). Fournier a fait le choix d'incorporer à l'IRP du calcium, en plus du silicium et de l'aluminium, afin de la rendre moins soluble. Le rapport Si/Al de l'IRP a également été diminué, conduisant à la composition suivante : $SiAl_{0.3}Ca_{0.15}O_{2.6}$.

Si les concentrations élémentaires en solution sont largement surestimées par le modèle, la cinétique est également mal reproduite : les reprises d'altération observées ne sont pas décrites par le modèle car le choix a été fait de ne pas implémenter la précipitation de zeolithes dans le modèle (voir figure 4.17, la reprise d'altération est clairement visible après 90 jours sur les données expérimentales, mais non décrite par la simulation).

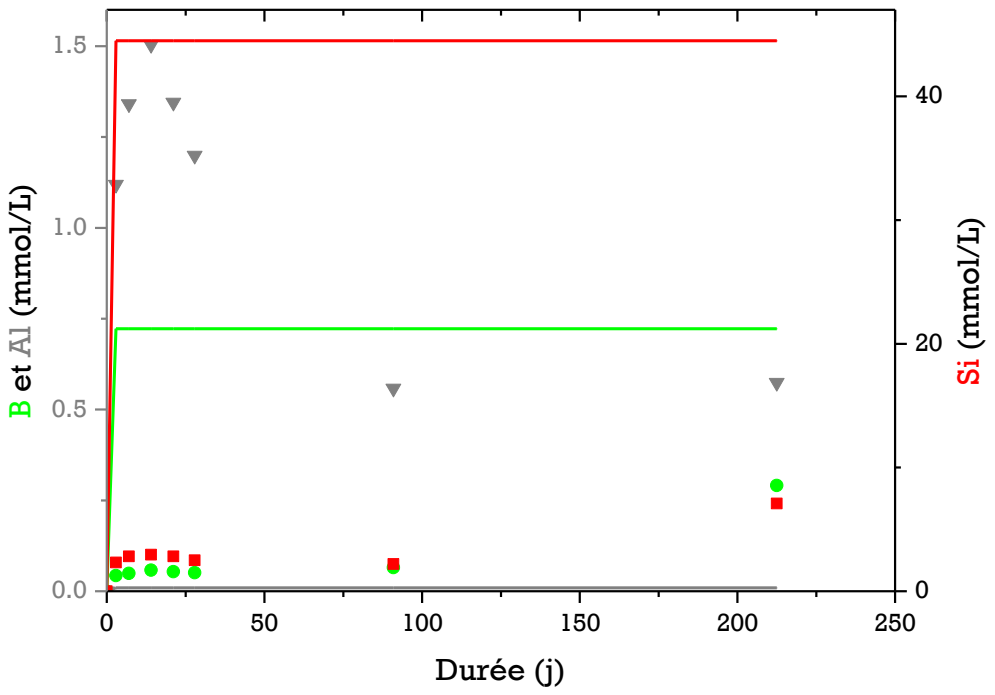


Figure 4.17 *- Évolution des concentrations en Si, B et Al en solution lors de l'altération du verre TD5 à pH 10. Les lignes continues correspondent aux valeurs prédites par le modèle.*

L'altération des verres sans aluminium (TD2 et TD4) est correctement simulée par le modèle. De la même manière qu'aux pH inférieurs, le fort écart observé sur la concentration en fer des solutions provient très probablement du dosage de colloïdes de fer lors de l'analyse élémentaire par ICP. Pour les verres ne subissant pas de reprise d'altération (TD2 et TD4), la cinétique d'altération ainsi que les concentrations en Si, B et Ca sont correctement reproduites par le modèle. Ce résultat démontre que, pour les verres sans aluminium, le système de pôle des verres nucléaires est adapté pour prédire le comportement à long terme.

L'incapacité du modèle à reproduire les expériences conduites à pH 10 pour les verres contenant de l'aluminium invalide l'hypothèse selon laquelle la stœchiométrie des pôles ne varie pas avec le pH. De plus, les reprises d'altération observées expérimentalement ne sont pas reproduites par le modèle. Un travail tel que celui conduit par (Fournier 2015) sur la détermination d'une nouvelle stœchiométrie Si/Al de l'IRP et l'implémentation d'une cinétique de précipitation des zéolithes devrait être entrepris pour permettre d'étendre le domaine d'application du modèle jusqu'à pH 10.

4.4.3 Simulation de l'altération de verres basaltiques

Le paramétrage du modèle GRAAL va maintenant être testé par la simulation d'expériences rapportées dans la littérature et réalisées sur des verres basaltiques complexes. Les expériences choisies ont été menées à 90 °C et avec un pH maximal de la solution n'atteignant pas une valeur de 10, pH auquel le paramétrage du modèle est pris en défaut. Le tableau 4.9 présente les expériences sélectionnées.

***Tableau 4.9** - Expériences de la littérature, simulées pour tester le paramétrage du modèle.*

Nom de l'expérience	S/V (cm^{-1})	Température (°C)	$pH_{90°C}$ max	Référence
5-Fe^{III} ATM	5	90	9,2	(Parruzot 2014)
BG_B 90°C	1002	90	9,2	(Parruzot et al. 2015)
VB Techer	0,5	90	8,9	(Techer 1999)
SV1	0,7	90	8,9	(Verney-Carron, Vigier, and Millot 2011)
SV2	7,4	90	9	(Verney-Carron, Vigier, and Millot 2011)

Les résultats des simulations des expériences « 5-Fe^{III} ATM », « VB Techer », « SV1 » et « SV2 » sont présentés en figure 4.18 et comparés aux résultats expérimentaux.

La simulation de l'expérience « 5-Fe^{III} ATM » (figure 4.18.b) témoigne du bon accord entre simulation et expérience. Si, dans la simulation, l'état stationnaire est atteint plus rapidement que dans l'expérience, la valeur de la concentration en sodium en solution est très proche de la valeur réelle.

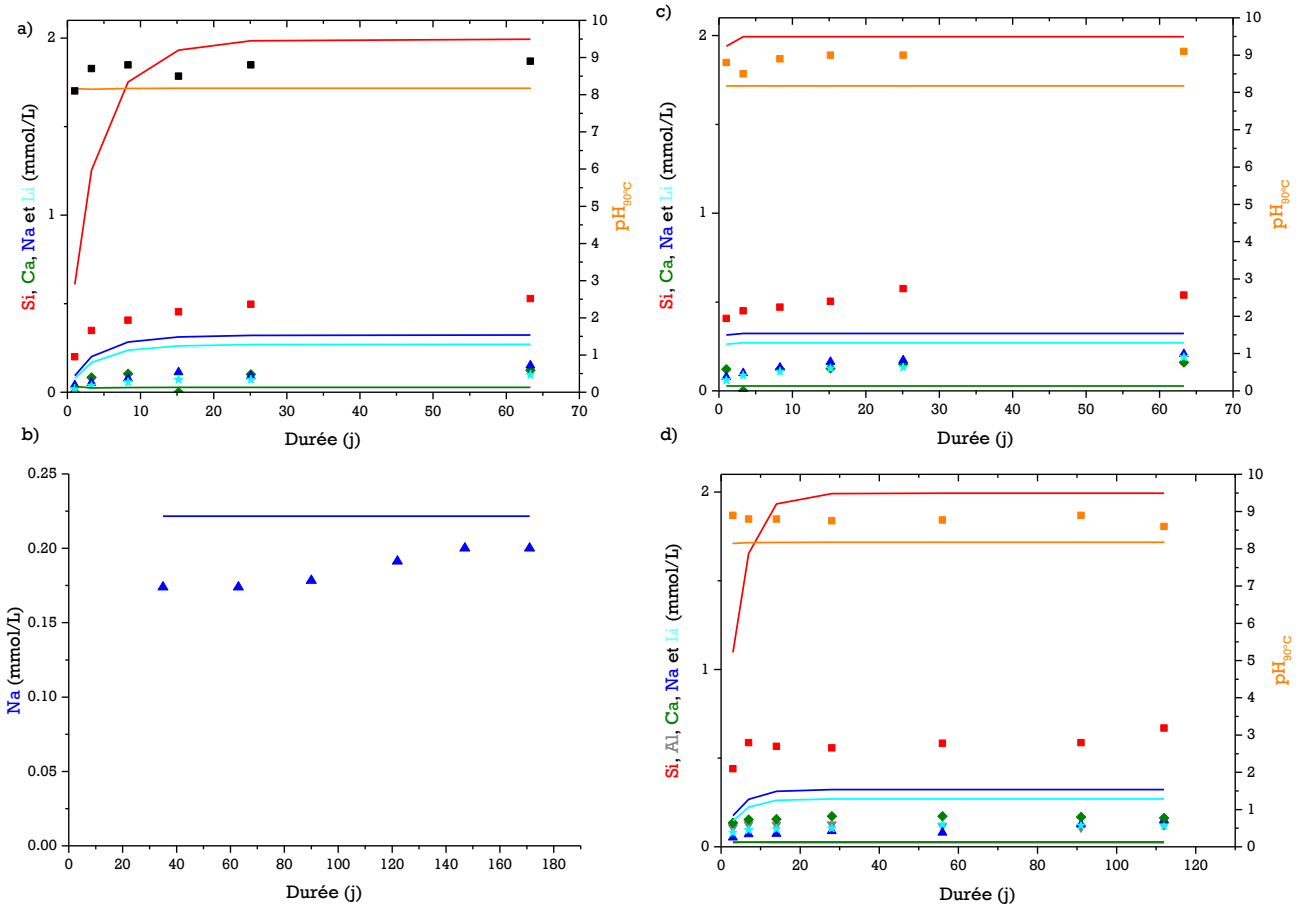


Figure 4.18 - *Comparaison simulation/expérience pour a) SV1, b) 5-FeIII ATM, c) SV2 et d) VB Techer. Les lignes continues correspondent aux valeurs prédites par le modèle.*

Dans les simulations a), c) et d) présentées en figure 4.18, le pH est sous-estimé d'environ 0,5 unité et les concentrations des éléments en solution prédites par le modèle sont plus élevées que dans les expériences. On peut l'expliquer par la faible teneur en alcalin de la solution (Na ≈ 0.05 mmol/L) qui conduit le pH à être contrôlé par le calcium en solution. La concentration du calcium étant sous-estimée par le modèle, le pH calculé est donc lui aussi sous-estimé. Un pH trop faible entraîne une sous-estimation de la concentration de l'aluminium (visible sur l'expérience d) de la figure 4.18) en solution et donc une

surestimation de la concentration en silicium. La figure 4.18 confirme que dans les simulations a), c) et d), le silicium est surestimé d'un facteur 4. Une solution pour pallier ce problème serait de rendre le pôle SiAlCa plus soluble en modifiant la valeur de son logK. Ainsi, la concentration en calcium serait mieux simulée et, avec elle, le pH.
Le bon accord simulation expérience est davantage dépendant de la solubilité du pôle SiAlCa pour les verres basaltique que pour les verres nucléaires, car la quantité d'alcalins relâchés en solution est beaucoup plus faible. Les verres nucléaires étant riches en sodium et en bore, ce sont les concentrations de ces éléments en solution qui contrôlent le pH de la solution.

Expérience BG_B 90 °C

La figure 4.19 présente la comparaison entre expérience et simulation de l'expérience BGB 90 °C.

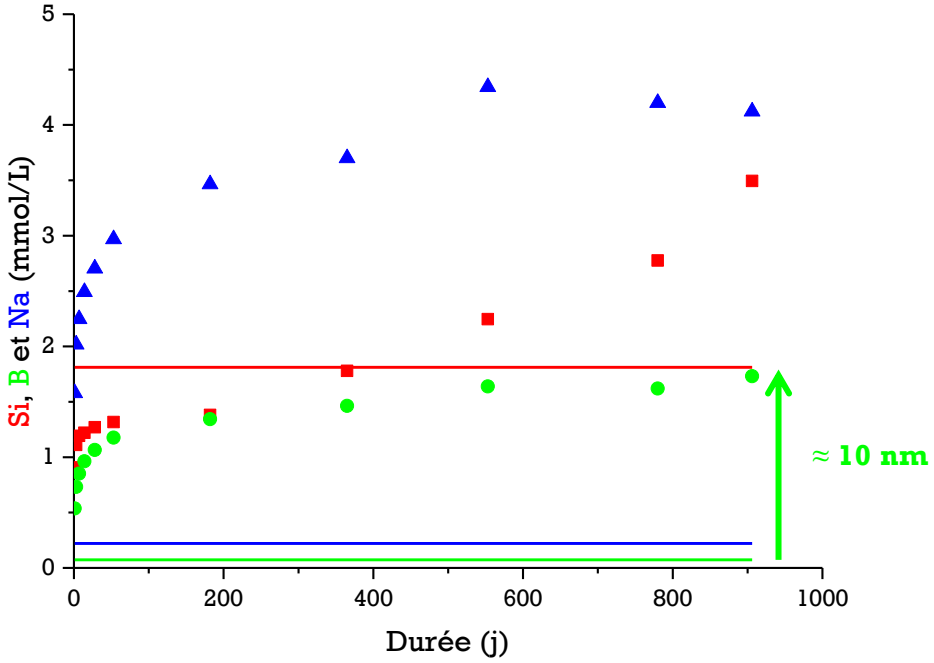


Figure 4.19 - *Évolution des concentrations en Si, B et Na en solution dans l'expérience BG_B 90 °C. Les lignes continues correspondent aux valeurs prédites par le modèle.*

La simulation de cette expérience à fort S/V est concluante pour le silicium, mais les concentrations en solutions des éléments bore et sodium dépassent le critère d'acceptabilité fixé.
L'épaisseur totale de verre altéré dans l'expérience BGB 90 °C est de 20 nm en 906 jours. L'écart entre l'expérience et la simulation sur les concentrations en solution du sodium et

du bore correspond à une couche d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Or cette couche pourrait correspondre à celle observée au chapitre 3 sur le verre basaltique altéré en conditions de saturation en silicium. Il a été observé qu'un mécanisme d'interdiffusion provoque le relâchement du bore et des alcalins du verre préalablement à la dissolution de cette couche par hydrolyse. Il a aussi été démontré que la diffusion n'exerçait pas de contrôle cinétique sur l'altération justifiant la suppression du terme diffusif de l'équation cinétique du modèle GRAAL.

En conditions de saturation et à faible S/V, la contribution de cette couche au relâchement de bore et de sodium en solution peut être négligée car elle met en jeu une très faible quantité de matière, au regard de la quantité totale de verre altéré. À plus fort S/V, comme dans l'expérience BGB 90 °C, la quantité de verre est beaucoup plus importante pour une même épaisseur de verre altéré et le relâchement par interdiffusion de bore et de sodium est important. On constate ici une limite du choix de retirer le terme diffusif de l'équation cinétique du modèle, qui ne simule alors pas correctement une altération de verre basaltique à fort S/V.

On observe que, contrairement à la valeur constante prédite par le modèle, la concentration expérimentale en silicium continue d'augmenter après la chute de vitesse et l'atteinte d'un état quasi-stationnaire. En conséquence du fort rapport S/V de cette expérience, la lente réorganisation ou la dissolution du gel instable conduit à un relâchement de silicium en solution. Négligeable à faible S/V, ce mécanisme n'est pas pris en compte dans le modèle qui simule le gel instable par des phases stables précipitant à l'équilibre thermodynamique. La réorganisation du gel et l'évolution vers un matériau plus stable devraient être observées sur les concentrations élémentaires en solution. Ces variations de concentration ne sont cependant pas observables compte tenu des limites de détection des analyses. Les faibles épaisseurs mises en jeu ne permettent pas non plus d'utiliser des analyses de solides pour mettre en évidence la réorganisation du gel.

4.5 CONCLUSION DU CHAPITRE 4

Des expériences d'altération de verres basaltiques simplifiés ont permis l'étude de la phénoménologie de l'altération des verres basaltiques. Ces observations expérimentales ont conduit à dégager des hypothèses permettant le paramétrage du modèle GRAAL pour la composition des verres basaltiques. Ce travail a conduit à la sélection d'un système de phases (pôles de la couche amorphe et phases secondaires) permettant de simuler l'altération des verres basaltiques à 90 C dans un domaine de $pH_{90\,°C}$ compris entre 7 et 10. Une forte analogie dans les comportements élémentaires a été observée entre verres basaltiques et nucléaires simplifiés. Ainsi, le paramétrage du modèle GRAAL pour les verres nucléaires a pu être en partie conservé, permettant de tester de façon directe la robustesse du modèle pour décrire l'altération dans une solution d'eau initialement pure, ainsi que la démarche de paramétrage. Une modification de la loi cinétique du modèle contrôlant la dissolution du verre a été réalisée afin de prendre en compte les conclusions du chapitre 3 : le terme diffusif de l'équation a été retiré. L'hydrolyse du verre hydraté est retenue comme mécanisme limitant la cinétique de l'altération des verres basaltiques à l'état stationnaire.

La simulation des expériences d'altération des verres simplifiés a été entreprise, démontrant un bon accord entre simulations et expériences dans un domaine de pH 7-8,5. À pH 10, les simulations ont mis en lumière l'incapacité du modèle à rendre compte des interactions entre calcium, silicium et aluminium dans une solution fortement alcaline. Une modification de la composition des pôles décrivant la couche amorphe doit être opérée et le mécanisme de précipitation des zéolithes, ajouté.

Le modèle a ensuite été confronté à différentes expériences d'altération de verres basaltiques complexes issues de la littérature. À faible rapport S/V, les résultats des simulations sont satisfaisants, bien qu'un écart soit observé. Ce désaccord semble provenir d'une erreur sur le pH modélisé. Dans ces solutions à faible charge alcaline, le pH est contrôlé par la concentration du calcium en solution.

Le paramétrage du modèle GRAAL pour les verres basaltiques a suivi la même démarche que le paramétrage pour les verres nucléaires. En raison d'une forte analogie de comportement des éléments majeurs constituants les couches amorphes de ces deux familles de verres, des paramètres obtenus pour les verres nucléaires ont pu être conservés. Le modèle a alors permis la simulation de l'altération de verres basaltiques simplifiés et complexes entre pH 7 et 8,5, démontrant l'utilité et la robustesse du paramétrage du modèle GRAAL pour les verres nucléaires.

Conclusion générale

Les déchets les plus radioactifs produits en France sont ceux de haute activité à vie longue (HA-VL) produits par l'industrie électronucléaire. Ils sont vitrifiés et devraient, à terme, être stockés en formation géologique profonde. La gestion de ces déchets radioactifs obéit à plusieurs principes, notamment celui relatif à la protection de l'homme et de l'environnement, ainsi que la volonté de ne pas reporter la charge, technique et financière, sur les générations futures. Compte-tenu des échelles de temps en jeu pour la démonstration de sûreté, l'emploi de modèles prédictifs reposant sur une solide connaissance mécanistique constitue le moyen privilégié pour calculer le terme source de ces matériaux de conditionnement. Dès lors qu'aucune vérification directe de la validité des modèles ne peut être faite, la question de la justesse et de la robustesse de ces modèles est posée.

L'idée d'utiliser les verres basaltiques comme analogues naturels des verres nucléaires dans le cadre des études de comportement à long terme a été avancée par R. Ewing en 1978. Dès lors, un grand nombre d'études se sont attachées à décrire et analyser la nature des produits d'altération des verres basaltiques naturels ou synthétiques, ainsi que les mécanismes d'altération de ces verres, en les comparant aux verres nucléaires. La littérature fait état de nombreuses ressemblances qualitatives entre verres nucléaires et basaltiques, tant du point de vue des mécanismes que des cinétiques. Des mécanismes d'hydratation, d'échanges ioniques et d'hydrolyse sont à l'œuvre dans l'altération de ces verres en régime de vitesse initiale. Les études sur les verres nucléaires ont montré qu'en milieu neutre et légèrement basique, la concomitance de la saturation de la solution en silice et la formation d'un gel passivant conduisent à une réduction de la vitesse d'altération du verre de plusieurs ordres de grandeur (de 3 à 5, suivant les conditions). Dans le cas des verres basaltiques, l'effet de la saturation de la solution sur la chute de la vitesse d'altération a clairement été établi, mais une éventuelle passivation de la surface du verre par la formation d'une couche altérée est encore discutée.

Une avancée majeure a été réalisée au cours de la thèse de B. Parruzot, qui a étudié le régime de vitesse résiduelle d'altération des verres basaltiques. En mesurant les vitesses résiduelles de verres basaltiques synthétiques à 90 °C et 30 °C, puis en la calculant à la

température d'altération des verres naturels islandais (5 °C), l'étude a permis de conclure que les échantillons naturels, altérés entre 1 000 ans et 5 millions d'années, présentent un taux d'altération compatible avec le maintien de cette vitesse calculée. Ainsi, un lien est établi entre les mesures de laboratoire et les données de terrain.

Un autre lien restait cependant à établir. En effet, sur la base des analogies rappelées plus haut, il convenait de voir si le modèle GRAAL, développé et paramétré pour les verres nucléaires, pouvait, éventuellement, en le paramétrant pour la composition du verre basaltique, rendre compte du comportement de ces verres. Le travail de thèse rapporté dans ce mémoire s'est attaché à répondre à cette question afin d'évaluer la pertinence des hypothèses fondatrices et la robustesse du modèle.

Dans un premier temps, une expérience clé destinée à l'étude des mécanismes de formation de la couche passivante sur le verre nucléaire ISG (Gin, Jollivet, et al. 2015a) a été répétée sur un verre basaltique synthétique, à des fins de comparaison. Cette étude a permis de mettre en évidence l'importance de la composition du verre sur le mécanisme cinétiquement limitant l'altération du matériau à fort progrès de réaction. Dans le cas des verres basaltiques, une lente hydrolyse du réseau vitreux entretenue par la transformation de la couche hydratée en phases secondaires plus ou moins cristallisées semble être le mécanisme d'altération prépondérant en conditions de saturation (solution enrichie en Si, pH 7 et 90 °C). Aucun phénomène diffusif ne paraît contrôler l'altération de ce verre dans nos conditions, contrairement à ce qui est observé pour le verre ISG. Ces observations ont permis une simplification de la loi cinétique du modèle GRAAL contrôlant la dissolution des verres basaltiques : le terme diffusif a été retiré du système d'équations. L'hydrolyse du verre hydraté est retenue comme mécanisme limitant la cinétique de l'altération des verres basaltiques à l'état stationnaire.

Des observations de verres basaltiques anciens altérés en milieu naturel attestent bien du rôle limitant de la dissolution/précipitation pour des milieux suffisamment confinés, que simulent nos conditions expérimentales. En grande majorité, ces verres présentent une couche amorphe de faible épaisseur – de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de nanomètres – et une couche de phases secondaires beaucoup plus importante, témoignant du contrôle de l'altération par la transformation du verre en matériaux cristallisés plus stables.

Une limite du choix de retirer le terme diffusif de l'équation cinétique du modèle a été constatée dans le cas d'altération de verres survenant à fort rapport S/V, où la contribution de la diffusion dans la couche de verre altéré ne peut plus être négligée, bien que l'épaisseur de cette couche soit très petite (quelques nanomètres). En présence d'une

grande surface de verre dans un faible volume de solution, les quantités de matière mises en jeu sont plus importantes que celles prédites par le modèle dans lequel le mécanisme d'interdiffusion n'est plus pris en compte. Dans ce cas, la simplification apportée au modèle entraîne des écarts importants avec l'expérience sur les concentrations élémentaires en solution. Cependant, la vitesse d'interdiffusion chutant avec le temps, la contribution de ce mécanisme deviendra donc négligeable devant la contribution constante de l'hydrolyse.

Il faut noter ici que dans les milieux naturels, de telles conditions de confinement (fort rapport S/V et milieu fermé) sont rarement atteintes. Les hyaloclastites sont des roches volcaniques issues du refroidissement explosif d'une lave au contact de l'eau, puis de la consolidation des éclats. Ces roches, très poreuses, peuvent contenir des grains de verres basaltiques de très petite taille. Dans le cas où ces roches sont présentes dans un milieu permettant un fort degré de confinement de l'eau (c'est-à-dire un faible renouvellement de l'eau au contact du verre), comme par exemple des couches sédimentaires, des conditions de fort S/V peuvent être atteintes et le modèle GRAAL simplifié avec le paramétrage défini dans cette thèse serait inapte à simuler correctement l'altération de ces verres. Exceptions faites de ces cas particuliers, le modèle pourrait donc être appliqué à l'étude de l'altération de verres basaltiques dans les milieux naturels peu confinés.

La démonstration faite par Parruzot de la possibilité d'utiliser des verres basaltiques synthétiques pour l'étude de la phénoménologie de l'altération des verres basaltiques naturels a conduit à employer des verres matériaux pour le paramétrage du modèle GRAAL réalisé dans ces travaux de thèse. La grande variabilité de composition des verres naturels aurait été problématique pour la compréhension du rôle des éléments et le paramétrage du modèle. L'utilisation de verres simples pour l'étude de la phénoménologie de l'altération nous semblait être la meilleure voie pour l'exercice de modélisation visé. Des expériences d'altération de verres basaltiques simplifiés ont donc été conduites pour étudier la phénoménologie de leur altération.

Les observations expérimentales ont permis de dégager des hypothèses quant au paramétrage du modèle pour la composition des verres basaltiques. Ce travail a conduit à la sélection d'un système de phases (pôles de la couche amorphe et phases secondaires), découlant des observations expérimentales et des hypothèses émises, afin de simuler l'altération des verres basaltiques à 90 °C dans un domaine de $pH_{90\,°C}$ compris entre 7 et 10. Le modèle GRAAL a recours à la précipitation d'un certain nombre de phases pour simuler la rétention des éléments dans la couche de verre altéré. La composition et la solubilité de ces phases doivent permettre de rendre compte de la composition globale du

verre altéré et des interactions entre éléments dans cette couche (compensation de charges pour assurer la neutralité du gel). Une forte analogie dans les comportements élémentaires a pu été observée entre verres basaltiques et nucléaires simplifiés pour les éléments communs : Si, Al, Na et Ca. Les éléments Fe et Mg, absents des verres nucléaires simplifiés, ne participent pas à la formation du gel. De la même manière que pour les verres nucléaires, ces éléments sont donc gérés dans le modèle par la précipitation de silicates sélectionnés dans la littérature. Ainsi, le paramétrage du modèle GRAAL pour les verres nucléaires a pu être en partie conservé, permettant de tester de façon directe la robustesse du modèle pour décrire l'altération dans une solution d'eau initialement pure, ainsi que la démarche de paramétrage.

La simulation des expériences d'altération des verres simplifiés a été entreprise, démontrant un bon accord entre simulations et expériences dans un domaine de pH faiblement alcalin (pH 7- 8,5). La simulation des expériences menées à pH 10 a montré un fort écart entre les concentrations mesurées et celles prédites par le modèle. À ce pH, le pôle (IRP) sur lequel repose la loi cinétique de dissolution du verre est sous-saturé. En conséquence, l'altération simulée est supérieure à celle observée.

Le modèle a ensuite été confronté à différentes expériences d'altération de verres basaltiques complexes issues de la littérature. À faible rapport S/V, les résultats des simulations sont satisfaisants, bien qu'un écart soit observé. Ce dernier semble provenir d'une erreur sur le pH modélisé. Dans ces solutions à faible charge alcaline, le pH est contrôlé par l'activité du calcium en solution. Une modification de la solubilité des pôles calciques permettrait d'améliorer ce résultat.

Le paramétrage du modèle GRAAL pour les verres basaltiques a suivi la même démarche que pour les verres nucléaires. En raison d'une forte analogie dans le comportement des principaux éléments constituant le gel, des paramètres obtenus pour les verres nucléaires ont pu être conservés. Le modèle a alors permis la simulation de l'altération de verres basaltiques simplifiés et complexes entre pH 7 et 8,5, démontrant l'utilité et la robustesse du paramétrage de GRAAL pour les verres nucléaires.

Certaines interactions entre éléments ne sont pas prises en compte par le modèle car leur effet est jugé de second ordre dans les conditions de l'étude pour justifier d'introduire un nombre plus important de paramètres dans le modèle. Par exemple, l'effet de l'aluminium sur la solubilité apparente du silicium n'est pris en compte que par la stœchiométrie du

pôle SiAl, or pour des pH très basiques, ce pôle est sous-saturé et le modèle surestime alors grandement la solubilité du silicium. L'étude des interactions entre Si, Al et Ca à pH élevé ouvre des perspectives en modélisation, domaine dans lequel un travail sur la stœchiométrie des pôles doit être entrepris.

La description thermodynamique par le modèle GRAAL des gels formés lors de l'altération des verres présente un fort caractère empirique, ce qui contribue à diminuer la robustesse du modèle. Une autre approche pour mieux décrire la formation d'une couche amorphe de surface pourrait être basée sur la caractérisation et la mesure des propriétés thermodynamiques de gels formés en conditions représentatives. La composition de ces gels dépend de celle du verre et des paramètres d'environnement, comme la température, la composition et le taux de renouvellement de l'eau. L'acquisition d'un nombre suffisant de données ne peut se faire que par un grand nombre d'expériences de précipitation dédiées. Avoir à disposition de nombreuses compositions et solubilités de gels, formés dans différentes conditions, permettrait d'élargir le champ d'application du modèle, d'en renforcer la robustesse et de comprendre plus quantitativement les mécanismes lents d'hydrolyse et de condensation qui préside sur le très long terme.

L'application du modèle à des verres anciens altérées dans différents environnements naturels pourrait aider à mieux comprendre le rôle des paramètres environnementaux (tels que le renouvellement de la solution, ou la composition des eaux et des sols) sur le très long terme. L'application aux verres nucléaires en conditions de stockage géologique pourrait ensuite être entreprise avec une confiance accrue dans les prédictions du modèle.

Références

Aagaard, P., and H.C. Helgeson. 1982. 'Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations', *American Journal of Science*, 282: 237-85.

Abdelouas, Abdesselam, Jean-Louis Crovisier, Werner Lutze, Bernd Grambow, Jean-Claude Dran, and Regina Müller. 1997. 'Surface layers on a borosilicate nuclear waste glass corroded in $MgCl_2$ solution', *Journal of Nuclear Materials*, 240: 100-11.

Advocat, T. 1991. 'Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique.', Doctorat, l'Université Louis Pasteur.

Advocat, T., J.L. Crovisier, E. Vernaz, G. Ehret, and H. Charpentier. 1991. 'Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media: mechanisms and rate as a function of pH.' in T.A. Abrajano, Jr. and L.H. Johnson (eds.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV* (Mater. Res. Soc.: Pittsburgh, PA).

ANDRA. 2005a. "Dossier 2005 Argile - Tome Architecture et Gestion du Stockage Géologique." In, edited by ANDRA, 1-497.

ANDRA. 2005b. "Dossier 2005 Argile - Tome Évolution Phénoménologique du Stockage Géologique." In, edited by ANDRA, 1-523.

Angeli, F., D. Boscarino, and Petit J-C. 2001. 'Influence of calcium on sodium aluminosilicate glass leaching', *Phys. Chem. Glasses*, 42: 279-86.

Angeli, F., T. Charpentier, S. Gin, and J.C. Petit. 2001. '^{17}O 3Q-MAS NMR characterization of a sodium aluminoborosilicate glass and its alteration gel', *Chemical Physics Letters*, 341: 23-28.

Angeli, F., M. Gaillard, P. Jollivet, and T. Charpentier. 2007. 'Contribution of ^{43}Ca MAS NMR for probing the structural configuration of calcium in glass.', *Chemical Physics Letters*, 440: 324-28.

Angeli, F., T. Charpentier, M. Gaillard, and P. Jollivet. 2008. 'Influence of zirconium on the structure of pristine and leached soda-lime borosilicate glasses: towards a quantitative approach by 17O MQMAS NMR', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354: 3713-22.

Arab, M., C. Cailleteau, F. Angeli, and F. Devreux. 2007. 'Experimental Study and Monte Carlo Modeling of Calcium Borosilicate Glasses Leaching.' in D. Dunn, C. Poinssot and B. Begg (eds.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Mannagement XXX* (Materials Research Society: Boston, Massachussetts, USA).

Aréna, H. 2016. 'Effets cumulatifs et compétitifs des éléments chimiques sur l'altération des verres nucléaires', Thèse de l'Université Montpellier 2.

Aréna, H., N. Godon, D. Rébiscoul, P. Frugier, R. Podor, E. Garcès, M. Cabie, and J. P. Mestre. 2017. 'Impact of iron and magnesium on glass alteration: Characterization of the secondary phases and determination of their solubility constants', *Applied Geochemistry*, 82: 119-33.

Barkatt, Aaron, E. E. Saad, R. Adiga, W. Sousanpour, Al Barkatt, M. A. Adel-Hadadi, J. A. O'Keefe, and S. Alterescu. 1989. 'Leaching of natural and nuclear waste glasses in sea water', *Applied Geochemistry*, 4: 593-603.

Barone, G., P. Mazzoleni, R.A. Corsaro, P. Costagliola, F. Di Benedetto, E. Ciliberto, D. Gimeno, C. Bongiorno, and C. Spinella. 2016. 'Nanoscale surface modification of Mt. Etna volcanic ashes', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174: 70-84.

Benzerara, K., N. Menguy, N.R. Banerjee, T. Tyliszczak, G.E. Brown, and F. Guyot. 2007. 'Alteration of submarine basaltic glass from the Ontong Java Plateau: A STXM and TEM study', *Earth and Planetary Science Letters*, 260: 187-200.

Berger, G., J. Schott, and M. LOUBET. 1987. 'Fundamental Processes controlling the 1st stage of aleration of a Basalti Glass by seawater - An experimental-study between 200-degrees-C ans 320-degrees-C .', *Earth and Planetary Science Letters*, 84: 431-45.

Berger, G., C. Claparols, C. Guy, and V. Daux. 1994a. 'Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions : implications for long term alteration.', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 4875-86.

Boksay, Z., G. Bouquet, and S. Dobos. 1968a. 'Kinetics of formation of leached layers on glass surfaces', *Physics and Chemistry of Glasses*, 9: 69-71.

Bourcier, W.L., D.W. Peiffer, K.G. Knauss, K.D. McKeegan, and D.K. Smith. 1990. 'A kinetic model for borosilicate glass dissolution based on the dissolution affinity of a surface alteration layer.' in V.M. Oversby and P.W. Brown (eds.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII* (Mater. Res. Soc.: Pittsburgh, PA).

Brookins, D.G. 1976. 'Shale As A Repository for Radioactive-Waste - Evidence from Oklo', *Environmental Geology*, 1: 255-59.

Bunker, B.C., D.R. Tallant, T.J. Headley, G.L. Turner, and R.J. Kirkpatrick. 1988. 'The structure of leached sodium borosilicate glass', *Physics and Chemistry of Glasses*, 29: 106-20.

Cailleteau, C., F. Angeli, F. Devreux, S. Gin, J. Jestin, P. Jollivet, and O. Spalla. 2008. 'Insight into silicate-glass corrosion mechanisms', *Nature Materials*, 7: 978-83.

Chave, T., P. Frugier, A. Ayral, and S. Gin. 2007a. 'Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution', *Journal of Nuclear Materials*, 362: 466-73.

Chave, T. 2008. 'Etude des mécanismes d'altéraion par l'eau du verre R7T7 en milieu confiné, compréhension et modélisation de la cinétique résiduelle', Thèse de l'Université Montpellier 2, Sciences et Techniques du Languedoc.

Chave, T., P. Frugier, S. Gin, and A. Ayral. 2011. 'Glass-water interphase reactivity with calcium rich solutions', *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 75: 4125-39.

Crovisier, J.L., B. Fritz, B. Grambow, and J.P. Eberhart. 1985. 'Dissolution of basaltic glass in seawater : experiments and thermodynamic modelling.' in Lars Werme (ed.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX* (Mater. Res. Soc.: Pittsburgh, PA).

Crovisier, J.L., J. Honnorez, and J.P. Eberhart. 1987. 'Dissolution of basaltic glass in seawater: Mechanism and rate.', *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 51: 2977-90.

Crovisier, J.L. 1989. 'Dissolution des verres basaltiques dans l'eau de mer et dans l'eau douce. Essai de modélisation', Doctorat, Université Louis Pasteur (Strasbourg).

Crovisier, J.L., T. Advocat, and J.L. Dussossoy. 2003. 'Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses)', *Journal of Nuclear Materials*, 321: 91-109.

Cunnane, J.C., J.K. Bates, C.R. Bradley, E.C. Buck, W.L. Ebert, X. Feng, J.J. Mazer, and D.J. Wronkiewicz. 1994. "High-level waste borosilicate glass : a compendium of corrosion characteristics, Volume II." In, edited by United State Department of Energy, 324.

Curti, E., J. L. Crovisier, G. Morvan, and A. M. Karpoff. 2006. 'Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study', *Applied Geochemistry*, 21: 1152-68.

Daux, V. 1992. 'Comportement du strontium des terres rares, de l'uranium et du thorium pendant l'altération de verres basaltiques d'island.', Université des Sciences de la vie et de la terre, Louis Pasteur.

Daux, V., J. L. Crovisier, C. Hemond, and J. C. Petit. 1994. 'Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering: Fate of the major elements, rare earth elements, and thorium', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 4941-54.

Daux, V., C. Guy, T. Advocat, J.L. Crovisier, and P. Stille. 1997. 'Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C : role of aqueous silicon and aluminium.', *Chemical Geology*, 142: 109-26.

de Combarieu, G. 2007. 'Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique.', Université Paris XI - UFR Scientifique d'Orsay.

Debure, M., P. Frugier, L. De Windt, and S. Gin. 2012. 'Dolomite effect on borosilicate glass alteration', *Applied Geochemistry*, submitted.

Debure, Mathieu, Pierre Frugier, Laurent De Windt, and Stéphane Gin. 2013. 'Dolomite effect on borosilicate glass alteration', *Applied Geochemistry*, 33: 237-51.

Debure, Mathieu, Laurent De Windt, Pierre Frugier, Stéphane Gin, and Philippe Vieillard. 2016. 'Mineralogy and thermodynamic properties of magnesium phyllosilicates formed during the alteration of a simplified nuclear glass', *Journal of Nuclear Materials*, 475: 255-65.

Delage, F., and J.L. Dussossoy. 1991. 'R7T7 glass initial dissolution rate measurements using a high-temperature Soxhlet device.' in T.A. Abrajano, Jr. and L.H. Johnson (eds.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV Symposium* (Mater. Res. Soc: Pittsburgh, PA, USA).

Delage, F. 1992. 'Etude de la fonction cinétique de dissolution d'un verre nucléaire ', Thèse de l'Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc.

Devreux, F., P. Barboux, and B. Sapoval. 1997. "Lixiviation et percolation." In, edited by CEA/VALRHO, 435-39. CEA/UNIVERSITE MONTPELLIER II Sciences et Techniques.

Devreux, F., and P. Barboux. 2001. 'Numerical modelling of glass dissolution : gel layer morphology', *Journal of Nuclear Materials*, 298: 145-49.

Devreux, F., P. Barboux, M. Filoche, and B. Sapoval. 2001. 'A simplified model for glass dissolution in water', *Journal of Materials Science*, 36: 1331-41.

Dillmann, P., S. Gin, D Neff, D. Rebiscoul, and L GENTAZ. 2016. 'Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration processes', *Geochimica et Cosmochimica Acta*: 287-305.

Dran, J.-C., J.-C. Petit, L. Trotignon, A. Paccagnella, and G. Delia Mea. 1988. '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., G. Della Mea, A. Paccagnella, J.C. Petit, and L. Trotignon. 1988. '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: 249-55.

Ewing, R.C. 1979. 'Natural glasses: analogues for radioactive waste forms.' in, *Scientific Basis for Nuclear Waste management I* (Materials Research Society: Boston).

Eyring, H. 1935. 'The activated complex in chemical reactions', *Journal of Chemical Physics*: 106-15.

Ferrand, K., A. Abdelouas, and B. Grambow. 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.

Fleury, B. 2013a. 'Étude de la sensibilité de la vitesse résiduelle d'altération et de ses paramètres de modélisation à la composition des verres', Thèse de l'Université Montpellier 2.

Fleury, Benjamin, Nicole Godon, André Ayral, and Stéphane Gin. 2013. 'SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation', *Journal of Nuclear Materials*, 442: 17-28.

Fournier, M., S. Gin, and P. Frugier. 2014. 'Resumption of nuclear glass alteration: State of the art', *Journal of Nuclear Materials*, 448: 348-63.

Fournier, M. 2015. 'Etude des mécanismes à l'origine des reprises d'altération. Modélisation et évaluation de l'impact sur les verres de confinement.', Université de Montpellier.

Foy, D., and M.P. Jézégou. 1997. 'Une épave chargée de lingots et de vaiselle de verre.', *Verre*, 3.3: 65-70.

Frugier, P., C. Martin, I. Ribet, T. Advocat, and S. Gin. 2005. 'The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ', *Journal of Nuclear Materials*, 346: 194-207.

Frugier, P., S. Gin, J.E. Lartigue, and E. Deloule. 2006a. 'SON68 glass dissolution kinetics at high reaction Progress : Mechanisms accounting for the residual alteration rate.' in,

Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX (Materials Research Society: Ghent, Belgique).

Frugier, P., S. Gin, Y. Minet, T. Chave, B. Bonin, N. Godon, J.E. Lartigue, P. Jollivet, A. Ayral, L. De Windt, and G. Santarini. 2008. 'SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model', *Journal of Nuclear Materials*, 380: 8-21.

Frugier, P., T. Chave, S. Gin, and J.E. Lartigue. 2009. 'Application of the GRAAL Model to Leaching Experiments with SON68 Nuclear Glass in Initially Pure Water', *Journal of Nuclear Materials*, 392: 552-67.

Geisler, Thorsten, Arne Janssen, Daniel Scheiter, Thomas Stephan, Jasper Berndt, and Andrew Putnis. 2010. 'Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: A new corrosion mechanism', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356: 1458-65.

Geisler, Thorsten, Thorsten Nagel, Matt R. Kilburn, Arne Janssen, Jonathan P. Icenhower, Raúl O. C. Fonseca, Marion Grange, and Alexander A. Nemchin. 2015. 'The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 158: 112-29.

Geneste, G., F. Bouyer, and S. Gin. 2006. 'Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles.', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352: 3147-52.

Georg, R. B., B. C. Reynolds, M. Frank, and A. N. Halliday. 2006. 'New sample preparation techniques for the determination of Si isotopic compositions using MC-ICPMS', *Chemical Geology*, 235: 95-104.

Gin, S., N. Godon, J.P. Mestre, E. Vernaz, and D. Beaufort. 1994. 'Experimental investigation of aqueous corrosion of R7T7 nuclear glass at 90°C in the presence of organic species', *Applied Geochemistry*, 9: 255-69.

Gin, S., and C. Jegou. 2001. "Limiting mechanisms of borosilicate glass alteration kinetic:effect of glass composition." In *Water-Rock Interaction*, edited by A.A. Balkema, 279-82.

Gin, S., F. Angeli, C. Jegou, and N. Godon. 2012. "New insight into long term dissolution rates of borosilicate glasses." In *Goldschmidt 2012*.

Gin, S., X. Beaudoux, F. Angeli, C. Jegou, and N. Godon. 2012. 'Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358: 2559-70.

Gin, S., P. Frugier, P. Jollivet, F. Bruguier, and E. Curti. 2013. 'New insight into the residual rate of borosilicate glasses: effect of S/V and glass composition', *submitted to International Journal of Applied Glass Science*, 4: 371-82.

Gin, S., P. Jollivet, M. Fournier, F. Angeli, P. Frugier, and T. Charpentier. 2015a. 'Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers', *Nature Communications*, 6.

Gin, S., P. Jollivet, M. Fournier, C. Berthon, Z.Y. WANG, A. Mitroshkov, Z.H. Zhu, and J.V. Ryan. 2015. '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.

Gin, Stéphane, Patrick Jollivet, Maxime Fournier, Frédéric Angeli, Pierre Frugier, and Thibault Charpentier. 2015b. 'Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers', *Nature Communications*, 6: 6360.

Gin, S., L. Neill, M. Fournier, P. Frugier, T. Ducasse, M. Tribet, A. Abdelouas, B. Parruzot, J. Neeway, and N. Wall. 2016. 'The controversial role of inter-diffusion in glass alteration', *Chemical Geology*, 440: 115-23.

Gin, S., P. Jollivet, G. Barba Rossa, M. Tribet, S. Mougnaud, M. Collin, M. Fournier, E. Cadel, M. Cabie, and L. Dupuy. 2017. 'Atom-Probe Tomography, TEM and ToF-SIMS study of borosilicate glass alteration rim: A multiscale approach to investigating rate-limiting mechanisms', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 202: 57-76.

Gislason, R., and H.P. Eugster. 1987. 'Meteoric water-basalt interactions. I: A laboratory study.', *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 51: 2827-40.

Gislason, S.R., and E.H. Oelkers. 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: 3817-32.

Gislason, S.R., E.H. Oelkers, Sigufsson B., J. Matter, M. Stute, E. Gunnlaugsson, I. Gunnarsson, E.S.P. Aradottir, H. Sigurdardottir, K. Mesfin, H. Alfredsson, D. Wolff-Boenisch, M. Arnarsson, and W.S. Broecker. 2013. 'Solubility and Mineral Storage of CO_2 in Basalt', *Mineralogical Magazine*, 77: 1178.

Gourgiotis, Alkiviadis, Thomas Ducasse, Evelyne Barker, Patrick Jollivet, Stéphane Gin, Sylvain Bassot, and Charlotte Cazala. 2017. 'Silicon isotope ratio measurements by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry for alteration studies of nuclear waste glasses', *Analytica Chimica Acta*, 954: 68-76.

Grambow, B. 1985. 'A general rate equation for nuclear waste glass corrosion.' in C.M. Jantzen, J.A. Stone and R.C. Ewing (eds.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII* (Mat. Res. Soc.: Pittsburgh, PA).

Grambow, B., and R. Müller. 1989. 'Chemistry of glass corrosion in high saline brines', *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 176: 229-40.

Grambow, B., and R. Muller. 2001. 'First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment', *Journal of Nuclear Materials*, 298: 112-24.

Greaves, G.N. 1990. 'EXAFS for studying corrosion of glass surfaces', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 120: 108-16.

Guy, C., and J. Schott. 1989. 'Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide', *Chemical Geology*, 294: 181-204.

Guyot, François, Damien Daval, Sébastien Dupraz, Isabelle Martinez, Bénédicte Ménez, and Olivier Sissmann. 2011. 'CO2 geological storage: The environmental mineralogy perspective', *Comptes Rendus Geoscience*, 343: 246-59.

Gysi, Alexander P., and Andri Stefansson. 2012. 'Experiments and geochemical modeling of CO2 sequestration during hydrothermal basalt alteration', *Chemical Geology*, 306–307: 10-28.

Hay, R.L., and A. Iijima. 1968. 'Nature and Origin of Palagonite Tuffs of the Honolulu group on Oahu, Hawaii.', *Geological Society of America*: 331-76.

Hellmann, Roland, Richard Wirth, Damien Daval, Jean-Paul Barnes, Jean-Michel Penisson, Delphine Tisserand, Thierry Epicier, Brigitte Florin, and Richard L. Hervig. 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: 203-16.

Hellmann, R., S. Cotte, E. Cadel, S. Malladi, L.S. Karlsson, S. Lozano-Perez, M. Cabie, and A. Seyeux. 2015. 'Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution-reprecipitation control of silicate glass corrosion', *Nature Materials*, 14: 307-11.

Iler, R.K. 1973. 'Effect of adsorbed alumina on the solubility of amorphous silica in water', *Journal of Colloid and Interface Science*, 43: 399-408.

Inagaki, Yaohiro, Taiki Kikunaga, Kazuya Idemitsu, and Tatsumi Arima. 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: 317-27.

Jantzen, C.M. 1992. 'Nuclear waste glass durability : I, Predicting environmental. Reponse from thermodynamic (Pourbaix) Diagrams', *Journal of American Ceramic Society*, 75: 2433-48.

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.', Doctorat, l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

Jegou, C., S. Gin, and F. Larche. 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: 216-29.

Jercinovic, M. J., K. Keil, M. R. Smith, and R. A. Schmitt. 1990a. 'Alteration of basaltic glasses from north-central British Columbia, Canada', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2679-96.

Jollivet, P., V. Frémy, and G. Parisot. 2011. "Etat d'avancement de la fiche Andra VE3." In.: CEA.

Jollivet, P., P. Frugier, G. Parisot, J. P. Mestre, E. Brackx, S. Gin, and S. Schumacher. 2012. 'Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68', *Journal of Nuclear Materials*, 420: 508-18.

Jollivet, P., S. Gin, and S. schumacher. 2012. 'Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater', *Chemical Geology*, 330: 207-17.

Kagan, Michael, Glenn K. Lockwood, and Stephen H. Garofalini. 2014. 'Reactive simulations of the activation barrier to dissolution of amorphous silica in water', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16: 9294-301.

Koning, E., M. Gehlen, A. M. Flank, G. Calas, and E. Epping. 2007. 'Rapid post-mortem incorporation of aluminum in diatom frustules: Evidence from chemical and structural analyses', *Marine Chemistry*, 106: 208-22.

Lapham, K.E., J.R. Holloway, and J.R. Delaney. 1984. 'Diffusion of H2O and D2O in Obsidian at Elevated-Temperatures and Pressures', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 67: 179-91.

Le Gal, X. 1999. 'Etude de l'altération de verres volcaniques du Vatnajökull (Islande). Mécanismes et bilans à basse température.', Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Ledieu, A., F. Devreux, P. Barboux, and Y. Minet. 2005. 'Contribution of Monte-Carlo modeling for understanding in alteration of neclear glasses by water', *Nuclear Science and Engineering*.

Libourel, G., A. Verney-Carron, A. Morlok, S. Gin, J. Sterpenich, A. Michelin, D. Neff, and P. Dillmann. 2011. 'The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses', *Comptes Rendus Geoscience*, 343: 237-45.

Lutze, W., and B. Grambow. 1992. 'The effect of glass corrosion on near-field chemistry', *Radiochimica Acta*, 58/59: 58-59.

Madé, B. 1991. 'Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions geochimiques dans les interactions eau-roche', Doctorat, Université Louis Pasteur.

Magonthier, M.C., J.C. Petit, and J.C. Dran. 1992. 'Rhyolitic Glasses As Natural Analogs of Nuclear Waste Glasses - Behavior of An Icelandic Glass Upon Natural Aqueous Corrosion', *Applied Geochemistry*, 7: 83-93.

Malow, Günter. 1981. 'The mechanisms for hydrothermal leaching of nuclear waste glasses: properties and evaluation of surface layers', *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 11: 25-36.

Menager, M.T. 1992. "Geochimie des stockages - Migration dans les stockages contribution des analogues naturels - Apport bibliographique 1991." In, edited by CEA, 1-57.

Mercado-Depierre, S., F. Angeli, F. Frizon, and S. Gin. 2013. 'Antagonist effects of calcium on borosilicate glass alteration', *Journal of Nuclear Materials*, 441: 402-10.

Michelin, A. 2011. 'Altération pluriséculaire des systèmes verre/fer en milieu anoxique : apport des analogues archéologiques à la compréhension des mécanismes', UPMC Sorbonne Universités.

Michelin, Anne, Emilien Burger, Eric Leroy, Eddy Foy, Delphine Neff, Karim Benzerara, Philippe Dillmann, and St+®phane Gin. 2013. 'Effect of iron metal and siderite on the durability of simulated archeological glassy material', *Corrosion Science*, 76: 403-14.

Michelin, A., E. Leroy, D. Neff, J.J. Dynes, P. Dillmann, and S. Gin. 2015. 'Archeological slag from Glinet: An example of silicate glass altered in an anoxic iron-rich environment', *Chemical Geology*, 413: 28-43.

Minet, Y., B. Bonin, S. Gin, and P. Frugier. 2010. 'Analytic implementation of the GRAAL model: Application to a R7T7-type glass package in a geological disposal environment', *Journal of Nuclear Materials*, 404: 178-202.

Minitti, Michelle E., Catherine M. Weitz, Melissa D. Lane, and Janice L. Bishop. 2007. 'Morphology, chemistry, and spectral properties of Hawaiian rock coatings and implications for Mars', *Journal of Geophysical Research: Planets*, 112: E05015.

Mitsui, S., and R. Aoki. 2001. 'Effect of a siliceous additive on aqueous alteration of waste glass with engineered barrier materials', *Journal of Nuclear Materials*, 298: 184-91.

Morin, G.P., N. Vigier, and A. Verney-Carron. 2015. 'Enhanced dissolution of basaltic glass in brackish waters: Impact on biogeochemical cycles', *Earth and Planetary Science Letters*, 417: 1-8.

Munier, I., B. Grambow, B. Fritz, and A. Clement. 2004. 'Modelling the alteration gel composition of simplified borosilicate glasses by precipitation of an ideal solid solution in equilibrium with the leachant', *Journal of Nuclear Materials*, 324: 97-115.

Neeway, James Joseph, Sebastien N. Kerisit, Jia Liu, Jiandong Zhang, Zihua Zhu, Brian Joseph Riley, and Joseph Vincent Ryan. 2016. 'Ion-exchange interdiffusion model with potential application to long-term nuclear waste glass performance', *The Journal of Physical Chemistry C*, 120: 9374-84.

Noguès, J.-L. 1984a. 'Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission', Thèse de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

Oelkers, Eric H., and Jacques Schott. 1994. 'The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 2011-24.

Ojovan, Michael I., Alexey Pankov, and William E. Lee. 2006. 'The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses', *Journal of Nuclear Materials*, 358: 57-68.

Oka, Y., K.S. Ricker, and H. Tomozawa. 1979. 'Calcium deposition on glass surface as an inhibitor to alkaline attack', *Journal of the American Ceramic Society*, 62: 631-32.

Oka, Y., and M. Tomozawa. 1980. 'Effect of alkaline earth ion as an inhibitor to alkaline attack on silica glass', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42: 535-43.

Parruzot, B. 2014. 'Altération des verres basaltiques dans des environnements confinés : analogie avec le stockage des verres nucléaires', Université de Montpellier.

Parruzot, B., P. Jollivet, D. Rebiscoul, and S. Gin. 2015. 'Long-term alteration of basaltic glass: Mechanisms and rates', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 154: 28-48.

Pélegrin, E., G. Calas, P. Ildefonse, P. Jollivet, and L. Galoisy. 2010. 'Structural evolution of glass surface during alteration: Application to nuclear waste glasses', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356: 2497-508.

Petit, J.C., M.C. Magonthier, J.C. Dran, and G. Della Mea. 1990. 'Long-term dissolution rate of nuclear glasses in confined environments : does a residual chemical affinity exist ?', *Journal of Materials Science*, 25: 3048-52.

Poinssot, C., and S. Gin. 2012. 'Long-term Behavior Science: The cornerstone approach for reliably assessing the long-term performance of nuclear waste', *Journal of Nuclear Materials*, 420: 182-92.

Putnis, Andrew. 2015. 'Glass corrosion: Sharpened interface', *Nature Materials*, 14: 261-62.

Rajmohan, Natarajan, Pierre Frugier, and Stephane Gin. 2010. 'Composition effects on synthetic glass alteration mechanisms: Part 1. Experiments', *Chemical Geology*, 279: 106-19.

Ramsey, W.G. 1995. 'Glass dissolution chemistry of the system Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-CaO', Thèse de Clemson University, United States.

Rebiscoul, D., A. Van der Lee, F. Rieutord, Frédéric Né, O. Spalla, A. El Mansouri, P. Frugier, A. Ayral, and S. Gin. 2004. 'Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration : new evidence of a gel as a diffusive barrier;' *Journal of Nuclear Materials*, 326: 9-18.

Rebiscoul, D., F. Rieutord, F. Né, P. Frugier, R. Cubitt, and S. Gin. 2007. 'Water penetration mechanisms in nuclear glasses by X-ray and neutron reflectrometry.', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353: 2221-30.

Rébiscoul, Diane, Florence Bruguier, V. Magnin, and S. Gin. 2011. "Glass composition impact on water reactivity at the glass surface " In *Goldschmidt Conference*. Prague, Czech Republic.

Rebiscoul, D., F. Bruguier, V. Magnin, and S. Gin. 2012. 'Impact of soda-lime borosilicate glass composition on water penetration and water structure at the first time of alteration', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358: 2951-60.

Ribet, S., and S. Gin. 2004. 'Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media.', *Journal of Nuclear Materials*, 324: 152-64.

Ruiz-Agudo, Encarnación, Christine V. Putnis, Carlos Rodriguez-Navarro, and Andrew Putnis. 2012. 'Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals', *Geology*, 40: 947-50.

Schiffman, Peter, Robert J. Watters, Nick Thompson, and Anthony W. Walton. 2006. 'Hyaloclastites and the slope stability of Hawaiian volcanoes: Insights from the Hawaiian Scientific Drilling Project's 3-km drill core', *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 151: 217-28.

Sterpenich, J., and G. Libourel. 2001. 'Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices', *Chemical Geology*, 174: 181-93.

Stockmann, Gabrielle J., Domenik Wolff-Boenisch, Sigur Gislason, and Eric H. Oelkers. 2011. 'Do carbonate precipitates affect dissolution kinetics? 1: Basaltic glass', *Chemical Geology*, 284: 306-16.

Strachan, D. M. 1983. 'Results from long-term use of the MCC-1 static leach test method', *Nuclear and Chemical Waste Management*, 4: 177-88.

Stroncik, Nicole A., and Hans-Ulrich Schmincke. 2001. 'Evolution of palagonite: Crystallization, chemical changes, and element budget', *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2: 2000GC000102.

Stroncik, N.A., and H.U. Schmincke. 2002. 'Palagonite - a review', *International Journal of Earth Sciences*, 91: 680-97.

Techer, I. 1999. 'Apports des analogues naturels vitreux à la validation des codes de prédiction du comportement à long terme des verres nucléaires', Doctorat, l'Université Montpellier II.

Techer, I., T. Advocat, J. Lancelot, and J Liotard, M. 2001. 'Dissolution kinetics of basaltic glasses : control by solution chemistry and protective effect of the alteration film', *Chemical Geology*, 176: 235-63.

Techer, I., J. Lancelot, Norbert Clauer, Jean Michel Liotard, and Thierry Advocat. 2001. 'Alteration of a basaltic glass in an argillaceous medium:: The Salagou dike of the Lod+¿ve Permian Basin (France). Analogy with an underground nuclear waste repository', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 1071-86.

Thien, B., N. Godon, F. Hubert, F. Angeli, S. Gin, and A. Ayral. 2010. 'Structural identification of a trioctahedral smectite formed by the aqueous alteration of a nuclear glass', *Applied Clay Science*, 49: 135-41.

Thien, Bruno M. J. 2010. 'Développement des bases théoriques nécessaires à la modélisation de la vitesse résiduelle d'altération en milieu aqueux des verres nucléaires AVM', Thèse de l'Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc.

Thien, Bruno M. J., Nicole Godon, Anthony Ballestero, Stéphane Gin, and André Ayral. 2012b. 'The dual effect of Mg on the long-term alteration rate of AVM nuclear waste glasses', *Journal of Nuclear Materials*, 427: 297-310.

Tournassat, C. 2008. "Estimation de la composition de l'eau porale du Callovo-oxfordien à 50, 70, 80 et 90°C." In, edited by BRGM.

Tovena, I. 1995. 'Influence de la composition des verres nucléaires sur leur altérabilité', Thèse de l'Université Montpellier 2.

Valle, N. 2001. 'Traçage isotopique (^{29}Si et ^{18}O) des mécanismes de l'altération du verre de confinement des déchets nucléaires : SON 68', l'INPL de Nancy. CNRS.

Van der Lee, J., L. De Windt, V. Lagneau, and P. Goblet. 2002. 'Presentation and application of the reactive transport code HYTEC.' in S.Majid Hassanizadeh (ed.), *Developments in Water Science*

Van der Lee, J. 2005. "Reactive transport modelling with HYTEC Users guide and tutorial." In, edited by Ecole des Mines de Paris, 1-114.

Computational Methods in Water Resources, Proceedings of the XIVth International Conference on Computational Methods in Water Resources (CMWR XIV) (Elsevier).

Vernaz, E. Y., and J. L. Dussossoy. 1992. 'Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass', *Applied Geochemistry*, 7, Supplement 1: 13-22.

Verney-Carron, A., S. Gin, and G. Libourel. 2008. 'A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 5372-85.

Verney-Carron, A. 2009. 'Etude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires', Institut national polytechnique de Lorraine.

Verney-Carron, A., N. Vigier, and R. Millot. 2011. 'Experimental determination of the role of diffusion on Li isotope fractionation during basaltic glass weathering', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 3452-68.

Wieland, E., B. Wehrli, and W. Stumm. 1988. 'The coordination chemistry of weathering : III. A generalization on the dissolution rates of minerals', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1969-81.

Wolff-Boenisch, D., S.R. Gislason, E.H. Oelkers, and C.V. Putnis. 2004. 'The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74 degrees C', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 4843-58.

Zapol, Peter, Haiying He, Kideok D. Kwon, and Louise J. Criscenti. 2013. 'First-Principles Study of Hydrolysis Reaction Barriers in a Sodium Borosilicate Glass', *International Journal of Applied Glass Science*, 4: 395-407.

Annexe 1: Alteration of Mt. Etna volcanic ashes: impact of crystallization and modified surface

1. Preliminary study

In their work, Barone et al. [1] study the formation processes of volcanic ashes. This study focuses on the characterization of ashes emitted during volcanic paroxysmal activity of Mt. Etna in 2013. After TEM and XPS analyses authors show that ashes present peculiar surface related to the interaction of solids particles with gases and aerosols. The elemental profiles in the extrem surface (10 nm) present depletion or enrichment with respect to the inner zone (fig. 7 and 8 of [1]). These modifications results of a combination of pressure increase, temperature decrease and volatile properties. This process occurring at the bubble-melt interface, which represents a proto-surface of the future ash particle, leads to depletion or enrichment in the layer close to the bubble of several elements in function of their volatility. This chemical and mineralogical surface features may influence the alteration of volcanic glasses in aqueous condition.

The products of an eruptive events occuring the in march 2013 were collected shortly after deposition in Santa Tecla (20km from the New Southeast Creater) with special care to prevent contamination of the volcanic material with other natural or anthropic particulates. Furthermore the sample, called STEC, has not been in contact with water either during deposition or after the sampling.

The X-ray diffractograms of the ash suggest the presence of amorphous volcanic glass and crystalline phases with an abundances of 10,91 wt% for clinopyroxene, 28.64 wt% for plagioclase and 60,45 wt% for glass. The crystalline part of the sample will not be considered in leaching experiments. Indeed B. Parruzot [2] studying aged basaltic glass showed that crystals do not play a role in alteration by water. The whole rock composition of major elements in STEC sample carried out by XRF (table 1) show that this material is very close to the average composition of basaltic glass. Basaltic glass is a reference material studied as an analog of the long term behavior of nuclear glass waste for the safety demonstration of the deep geological repository [3-5].

Table 1. Chemical composition (wt%) of STEC and BG_B.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	TiO_2	K_2O	MnO_2	P_2O_5
STEC	49.38	15.86	12.45	10.36	3.8	3.31	2.11	2.05	0.21	0.38
BG_B	54.1	15.9	9.6	8.1	5.8	2.6	1.5	0.2	0.4	0.3

The chemical composition (table 2) of the external layer of ash particles was measured by XPS (Barone et al. 2014). The analysis was repeated on aliquots with different granulometries (A, B and C) in order to estimate any grain size dependence on surface chemical composition. To investigate the soluble component of the ash surface, XPS analysis was performed on the < 500 µm grainsize sample after leaching experiments of 30 min (D) and 180 min (E) in MilliQ ultrapure water at room temperature.

All samples exhibit high S and F enrichment and major elements (Si, Mg, Na, Ca and K) depletion with respect to the pristine glass composition. S and F are supposed to exist as fluorides and sulfates. Nevertheless some HF can be sorbed and/or species such SiF_6^- can be formed on the grain surface.

Table 2. XPS data expressed as % atoms. n.d = not detected ; n.m = not measured.

STEC	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Cl	S	F	N	C
A	5.73	2.23	17.35	15.8	4.1	1.68	2.26	0.52	0.41	7.85	42.07	n.d	n.m
B	4.58	1.96	13.33	11.65	4.9	1.65	2.76	0.88	0.43	17.2	40.66	n.d	n.m
C	9.74	1.63	18.2	9.39	2.12	1.79	1.6	0.71	0.35	8.24	46.22	n.d	n.m
D	10.54	4.26	26.03	29.05	n.m	1.78	0.99	0.25	n. d	n.d	8.35	n.d	18.76
E	10.97	4.33	28.8	26.82	3.12	1.94	1.04	0.36	0.27	4.11	17.02	1.22	n.m

The unleached sample show a strong depletion of Si, Ca, Na and K and slight enrichment in Al and Fe (fig. 1). In the leached sample Ca, Na, K and S abundances are considerably lower with respect to unleached sample (fig. 1 and table 2) while Si, Al and Fe are not impacted. These observations are made looking the Enrichment Factor (fig. 1) :

$$EF_x = \frac{X_S/Ti_S}{X_B/Ti_B}$$

Where S is the surface and B the bulk. Ti was chosen as the normalizing element since it constitutes the least mobile element in this condition.

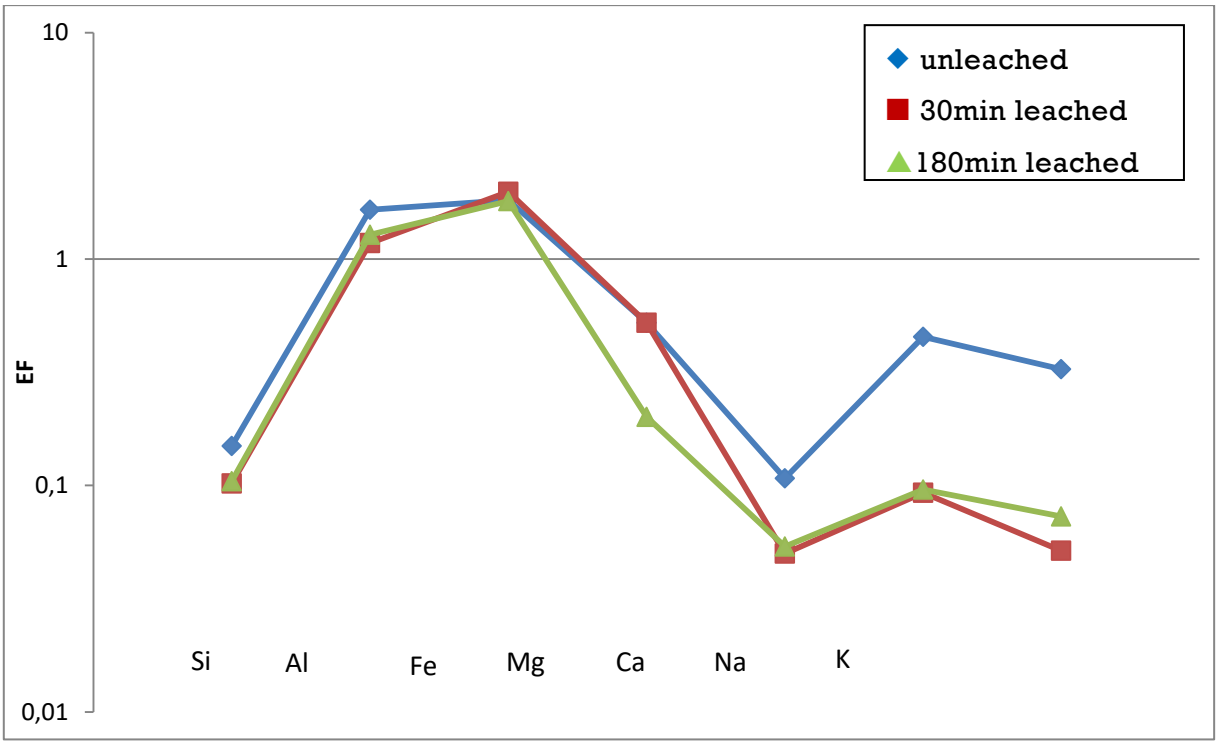


Figure 1. Enrichment Factor evolution for unleached, 30 min and 180min leached sample.

This short time weathering test and the proximity between this material and basaltic glass of nuclear interest motivate us to start new test for study in detail the alteration of volcanic ashes by water. In this context Barone et al send us 30g of STEC unleached sample.

2. Materials and methods

2.1 Reagents and samples

Samples dilutions were performed with 0.5 M or 15M nitric acid (NORMAPUR) and de-ionized water (Milli Q system, Millipore, Milford, MA, USA).

2.2 Ash preparation

The 30 g of STEC sample were sieved and only the 250-1600 µm size distribution was kept for experiments. Fine particles were removed by washing the glass powder in absolute ethanol several times and allowing the powder to settle at appropriate times calculated using the Stoke's law.

The specific surface area of the powder was measured at $S_{BET} = 360 \pm 36$ $cm^2.g^{-1}$ by krypton absorption using the BET (Brunauer, Emmett and Teller) method. Laser diffraction (Malvern Mastersizer 3000) was used to calculate particle size distribution and geometric surface

area by measuring the angular variation in the scattered light intensity produced by a laser beam passing through a dispersed particulate sample. The angular scattering intensity data was analyzed to calculate the size of the particles responsible for creating the scattering pattern, using the Mie theory and assuming a volume equivalent sphere model. Refractive indices were taken equal to 1.55 [6] for ash and 1.33 for the dispersant (water). The results were divided into 100 size fractions logarithmically distributed between 10^{-2} and $3 \cdot 10^{3}$ µm. The STEC 250-1600 µm powder has a particle size centered on 750 µm (fig. 2) and a geometric surface area of $S_{GEO} = 27 \pm 2.7$ $cm^2.g^{-1}$.

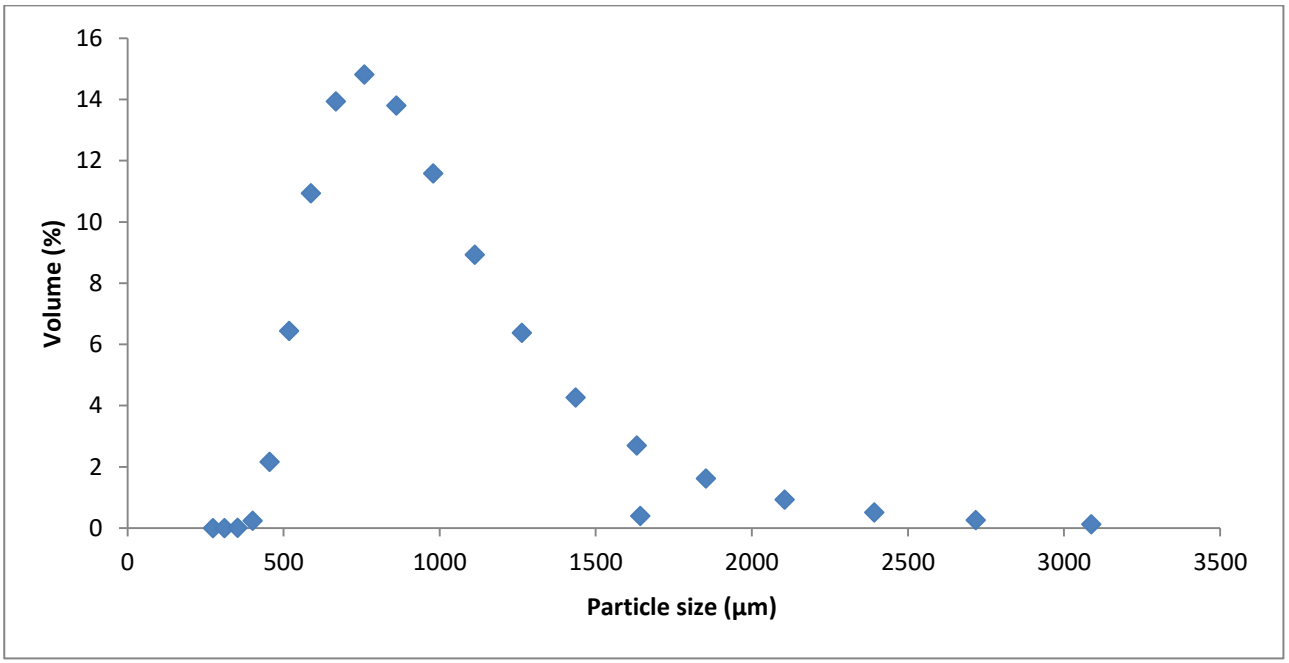


Figure 2. Statistical particle size distribution (volume distribution %V) for the 250-1600 µm STEC powder.

For crushed particles of dense (non-porous) glass, Fournier et al. showed that BET surface area significantly overestimates the reactive surface area likely due to small physical features at the atomic scale that vanish quickly during glass corrosion. [7]. Fournier et al. suggested that $S_{reactive} = 1.3\ S_{geo} = 0.53\ S_{BET}$ when considering crushed glass particles. According to SEM observations (Fig. 3), ash particles display a very different shape to crushed glass particles. Small pores and large vacuoles significantly increase the surface area of particles compared to the geometric surface calculated on the basis of spherical and dense particles. Although a precise determination of the reactive surface area of ash particle is not possible, we will consider in this study that the reactive surface area of ash particles is given by the BET method. This assumption is further discussed.

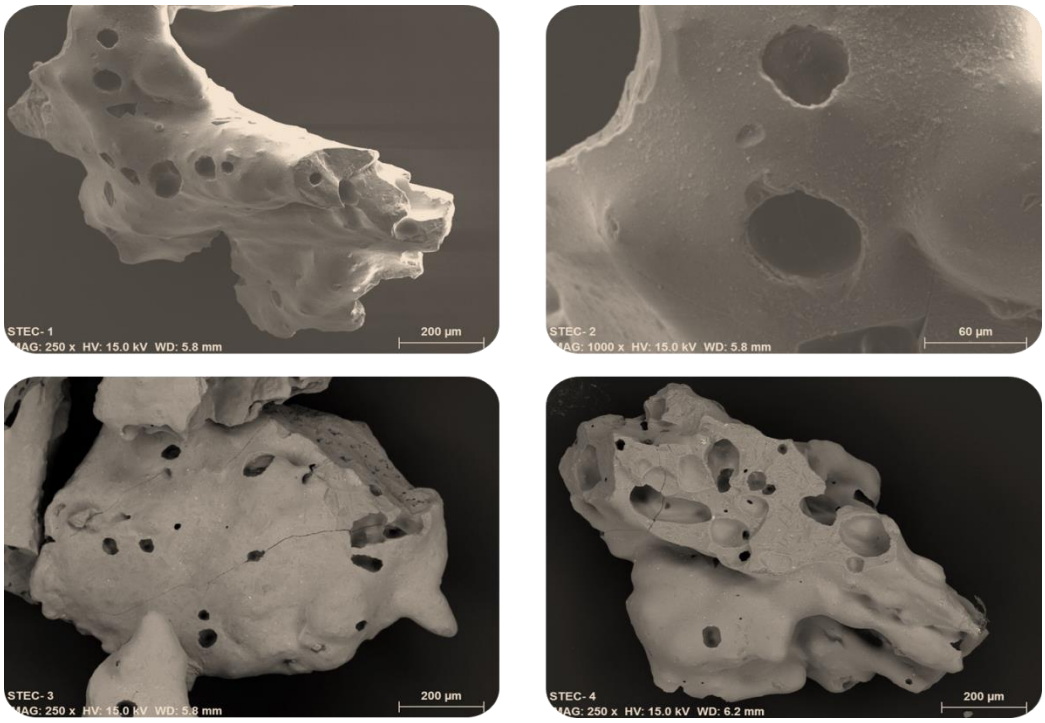


Figure 3. SEM Image of pristine STEC grains

3. Leaching experiments

Two leaching tests are performed with STEC ash particles: one in dynamic conditions and the other in static conditions. These experiments provide insight into the alteration processes of this material at low and high reaction progress. In this study issues are examined: does the external layer rich in S and F affects the dissolution of the bulk glass? Do ash particles dissolve at the same rate as bulk basaltic glass?

3.1 Dynamic test

This test indicates how long takes the dissolution of external layer enriched in S and F. It also enables determining the forward rate of the underlying bulk basaltic glass.

1.65 g of ashes particles have been leached in a "derivative Soxhlet" (Figure 4) at 90°C in continuously renewed fresh water. In this experimental device, the water present in the boiler is evaporated by heating (1) and condenses in the cooler (2). Pure water is collected at the bottom of the cooler and sent into a tubing system at a constant flow rate (4). The solution then comes into the oven (5) and the temperature of the solution is homogenized in the long tube (6) before entering the reactor containing the glass (7, 8). The excess of solution returns to the boiler (10). In this setup, elements released by the glass accumulate

in the boiler. Their concentration is measured after sampling (0), dilution, acidification and ICP analysis.

The flow rate is fixed to 3 $mL.min^{-1}$ in order to regularly renew the water in contact with the glass. the corresponding Q/S (flow-rate-of-leaching-solution-to-glass-surface-area) is 0.11 $m.d^{-1}$.

This test is carried out for one month with sampling at the following durations: 30 min, 1 h, 1 h 30, 2 h, 4 h, 8 h, 1 d, 2 d, 7 d, 14 d, 28 d and 34 d. At each duration, three aliquots are sampled:

- 2 mL acidified with 20 µL of HNO_3 15 N for ICP-OES
- 2 mL acidified with 20 µL of HNO_3 15 N for ICP-MS
- 1 mL for IC

After 34 days the solution remaining in the boiler is acidified with 10 mL of HNO_3 15 N in order to dissolve precipitated phases (if any). After 24h the sample «acidified boiler» is taken.

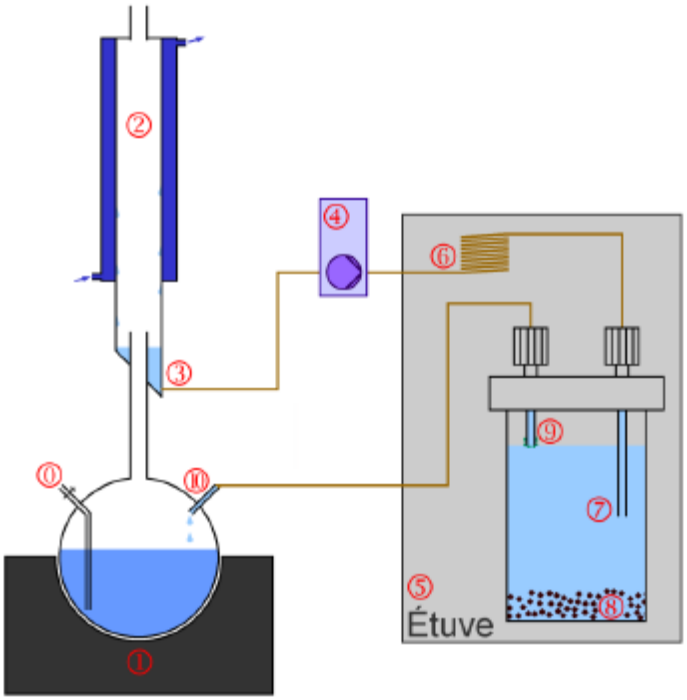


Figure 4. Schema of a derivative soxhlet device

The altered powder is cross-sectioned (epoxy, polishing) and analyzed by SEM (Figure 5). An alteration layer of ~10 µm thick is clearly visible and crystals present in the glass do not corrode, or corrode at a much lower rate than the glass, in agreement with previous studies.

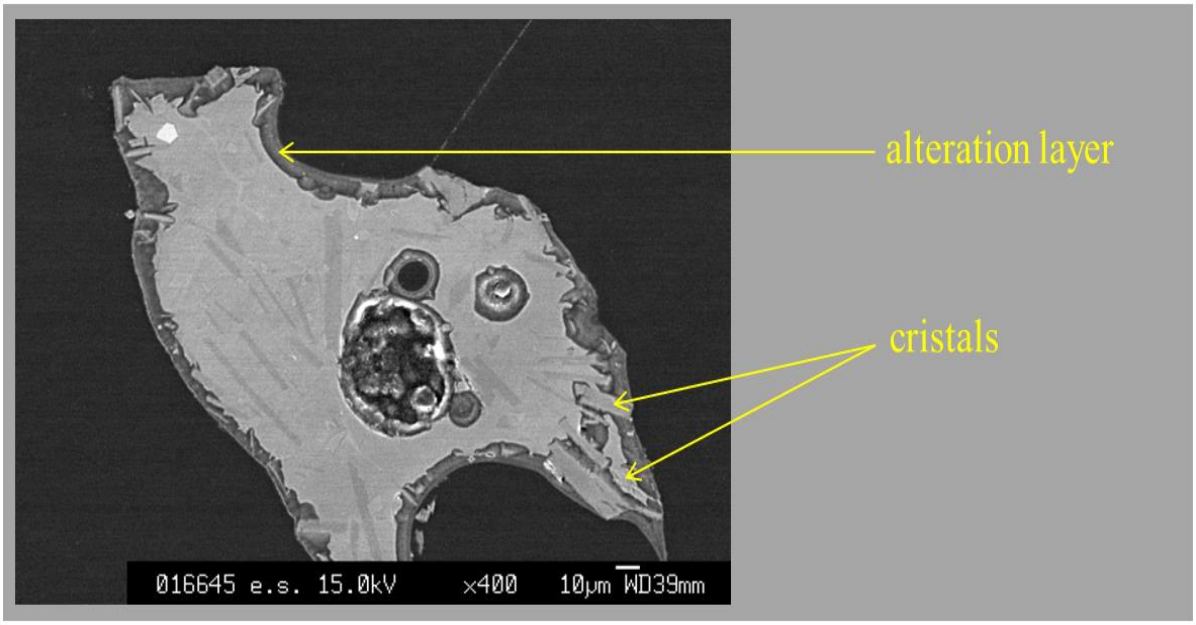


Figure 5. Representative SEM image of STEC grains altered 34 days in dynamic conditions at 90°C.

3.2 Static test

Static conditions allow accurate measurement of long term rate and evaluate the effect of the surface layer on the corrosion of the whole material.

Static mode leaching experiment is performed at 90°C with a glass-surface-area-to-leaching-solution-volume-ration (S_{BET}/V) equal to 72.8 cm^{-1}. 10g of ashes are introduced in a PTFE reactor containing 30 mL of miliQ water. The reactor is packed in a container with a few milliliters of water to minimize leaching solution evaporation. The container is stored in oven at 90 ± 1 °C throughout the duration of the experiment. At the following durations liquid samples of 0.5 mL each are taken off the reactor, then diluted and acidified with 2.5 mL of HNO_3 (Suprapur) and filtered at 0.45 µm prior to analyses : 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 8 h, 1 d, 1.5 d, 2 d, 3 d, 7 d, 14 d, 21 d et 28 d.

4. Solution analysis

In these two test, the total mass of element i released in solution at time t, $m(i,t_n)$ is given by :

$$m(i,t_n) = V(t_n) \times [i]_{t_n} + \sum_{j=1}^{n-1} V_s(t_j) \times [i]_{t_j} \quad (1)$$

Where $V(t_n)$ is the solution volume in the boiler/reactor at time t_n, $[i]_{tn}$ the concentration of element i in solution at the time t_n and V_S the solution volume sampled for solution analyses at time t_j. This formula takes account the sum of the masses of element I sampled for the previous analyses.

The normalized mass loss was calculated for each analyzed elements at each sampling time with :

$$NL(i,t) = \frac{m(i,t_n)}{T_i \times S} \quad (2)$$

Where T_i is the mass fraction of element i in the material and S the reactive surface.

From NL different parameters can be calculated such as the equivalent thickness EE or the alteration rate :

$$EE(i,t) = \frac{NL(i,t)}{\rho_v} \quad (3)$$

$$r(i) = \frac{dNL(i,t)}{dt} \quad (4)$$

Where ρ_v is the material density, supposed to be equal to the BGB density which is 2.79 $g.cm^{-3}$. The uncertainties, without taking account of uncertainties on surface measurement, are 30% for *EE* and *r* and 10% for NL(i,t). Measuring equivalent thickness of alteration, it will be possible to decrease uncertainties on glass reactive surface area determination.

5. Results

5.1 Dynamic test

Results from the solution analyses from the dynamic test at 90°C are reported in table 3. The equivalent thickness of altered glass, calculated for sodium and S_{BET} is also reported in table 3. The same calculation performed with S_{geo} lead to an EE of 55 µm which is not possible, looking to the SEM image. This confirms that the reactive surface area of ash particles is correctly estimated with the BET method.

Under very dilute conditions, glass is supposed to dissolve congruently, and its dissolution is controlled by the hydrolysis of Si-O-X (X = Si, Al, Fe) covalent bonds.

Table 3. ICP data – Element concentrations for the dynamic test conducted at 90°C.

Time (d)	Si (mg/L)	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)	S (mg/L)	F (mg/L)	EE(Na) µm
0,00	0.0	0.1	< d.l.	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.00
0.02	0.6	0.1	< d.l.	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.04
0.04	0.6	0.2	< d.l.	0.1	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.3	0.10
0.06	0.9	0.2	< d.l.	0.2	0.3	0.5	0.2	0.3	0.2	0.3	0.15
0.08	1.2	0.3	< d.l.	0.2	0.4	0.5	0.2	0.3	0.2	0.3	0.16
0.17	1.9	5.8	< d.l.	0.2	0.4	0.7	0.3	0.3	0.2	0.3	0.23
0.33	3.6	1.2	< d.l.	0.4	1.2	1.2	0.5	0.4	0.3	0.3	0.16
1.00	9.1	3.5	< d.l.	0.5	2.4	2.8	1.4	0.5	0.3	0.4	0.39
2.00	12.7	4.1	< d.l.	0.4	3.2	4.8	2.2	0.6	0.3	0.5	0.65
7.00	16.7	3.8	< d.l.	0.1	0.9	14.6	4.5	1.3	0.4	0.5	1.90
14.00	10.5	2.8	< d.l.	0.2	0.6	20.9	3.9	1.7	0.3	0.4	2.67
28.00	9.5	3.3	< d.l.	0.1	0.5	21.9	3.7	2.4	0.2	0.6	2.78
34.00	9.6	3.4	< d.l.	0.1	0.1	20.6	3.4	2.5	0.2	0.7	2.65
Acid. boiler	45.6	94.2	2.7	36.3	81.	47.7	28.1	n.d.	n.d.	n.d.	5.50

Focusing on the behavior of S and F, elements which are only present in the surface layer, one can see on Fig.6 that the external layer is totally dissolved in few hours and the corresponding rate is 0.5 $g.m^{-2}.d^{-1}$ or 180 $nm.d^{-1}$ for S and 0.35 $g.m^{-2}.d^{-1}$ or 125 $nm.d^{-1}$ for F. The equivalent thickness for these two elements is ~10 nm which corresponds to the part of the external layer the most enriched in S and F in Fig. 7 or 8 in [1]. With these data we can calculate the time needed to corrodes the external layer. In pure water the external layer corrodes in 0.05 to 0.08 day (1 to 2 hours). For this reason, before 2 hours, the mass losses are normalized to the composition of the surface and, beyond this duration, concentrations are normalized to the whole rock composition (see S and B on both sides of the dashed line in the zoom in fig 7). As we can see the release of S is a little bit higher than F as a consequence of the presence at the surface of many sulfates identified by [1] with TEM analyses.

Commonly Si is used as an alteration tracer in very dilute conditions (as said in dilute conditions dissolution is controlled by hydrolysis of the silicate network). Here Si precipitates very soon and it is not released from the glass at the same rate than Na, even in the early stages of alteration. This was unexpected. A possible explanation relies on the normalization: the composition used here is the composition of the whole rock and not the glass composition, that is not known. It also includes the crystals composition inducing an error. **It is of primary importance to determine the actual composition of the glass for making correct calculation.**

Therefore the sodium was chosen as alteration tracer because i) it is expected to be in the glass only, ii) it is highly soluble and mostly not retained in the alteration layer or

reprecipitated into the solution. Note that alkali metals (Na, Li, K) and boron, when in sufficient amount are also as good alteration tracers [4, 8]. Here we can see in fig 7 that Na precipitates in the boiler, but only after 14 days. Before this duration it is possible to calculate a forward rate of the glass. Therefore, the bulk glass dissolution rate is 0.8 $g.m^{-2}.d^{-1}$.This value is in the same order than the forward rate measured for BG_B glass by Techer (0,75 $g.m^{-2}.d^{-1}$ [3]) or Parruzot (0.42 $g.m^{-2}.d^{-1}$ [2]) at this temperature. The experiment of Parruzot was conducted with a Q/S ratio of 0.01 $m.d^{-1}$ and he showed that the alteration rate increases with increasing Q/S (fig. 6). In addition the glass present in ashes is expected to be less durable than basaltic glass due to lower Si content (due to the presence of crystals) and structural modification of the glass network caused by oxidation of Fe^{2+} in Fe^{3+} occurring during in plume transport of ash particles. All these factors could explain why our value is a little bit higher, but still very close, compared to values of the literature.

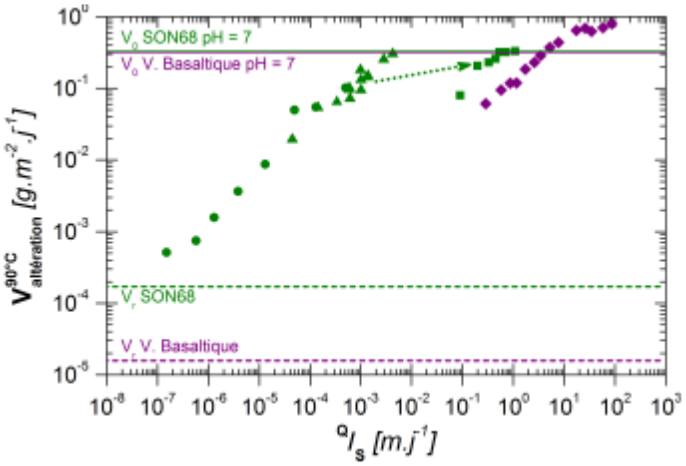


Figure 6. Alteration rate evolution versus flow-rate-of-leaching-solution-to-glass-surface-area ratio for SON68 and basaltic glass in dynamic condition. From [2].

As we can see in fig 7 during the first hours of dissolution this rate value for Na is much higher, close to 7.5 $g.m^{-2}.d^{-1}$. It is due to the dissolution of soluble Na sulfates or aggregates. The interphase between aggregates and glass is not totally sharp and a reaction zone is observed. This can explain the reactivity of Na or Si during the first stage of alteration.
There is another reason to explain why Si is not a good tracer in these conditions. Indeed, Si massively precipitate in the boiler during the test. This appears clearly by looking at the Si concentration in the sample "acidified boiler" in which secondary phases are dissolved acid by acidification. Unfortunately, the acidification was not sufficient to dissolve all secondary phases. The mass balance of Si is thus incorrect.

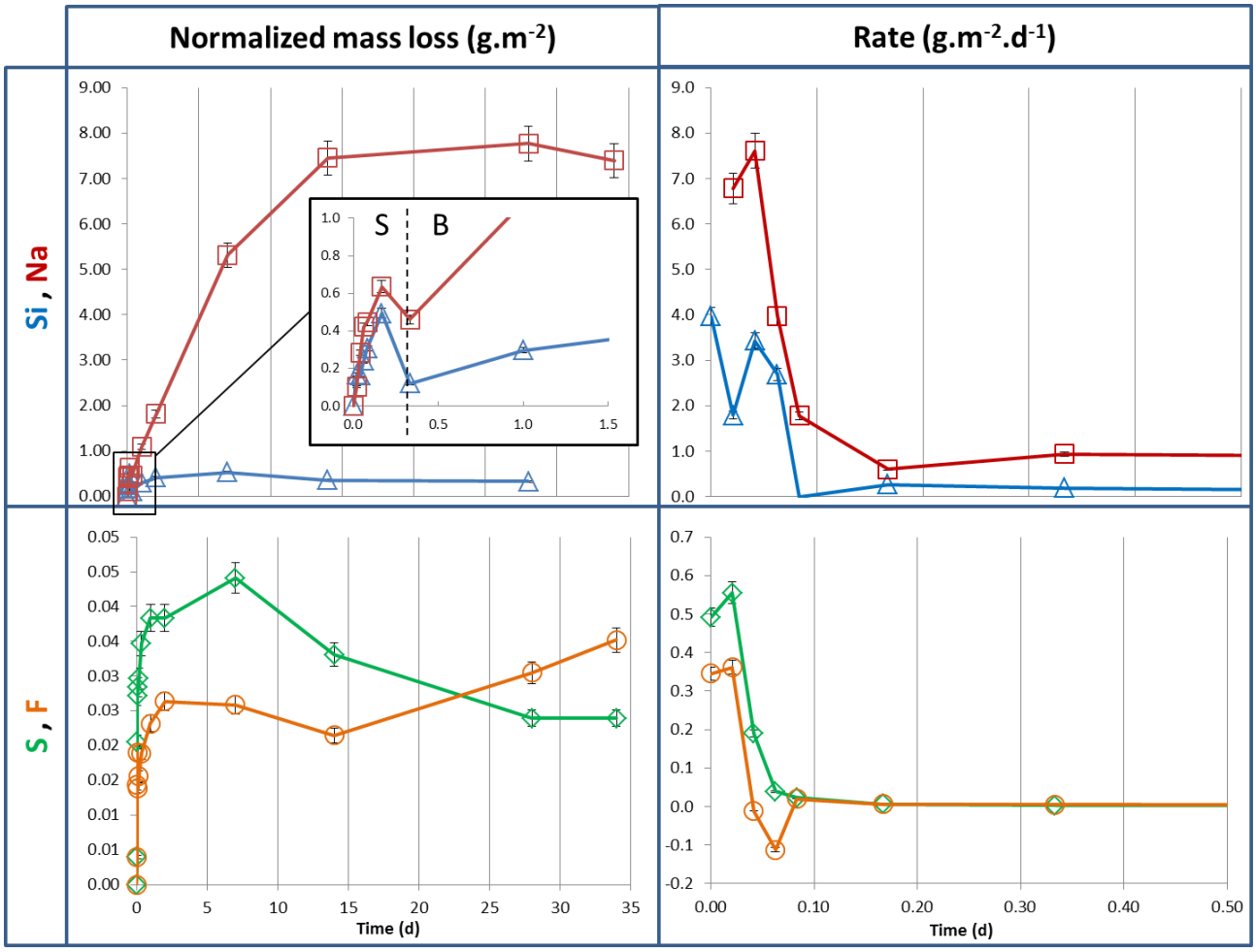


Figure 7. Normalized mass loss and rate for Si and Na in one hand and S and F in other hand, the major elements in the glass and the surface respectively.

It can be concluded from this test that (1) the external layer of ash particles is much less durable than the bulk glass and it takes approximately 2 hours to remove it, and (2) without any effect of the leached surface layer, the bulk glass seems to behave like other basaltic glass with a very close composition. If the value of the forward rate is confirmed, it might be concluded that the surface modifications occurring during ashes formation don't have strong impact on the glass chemical durability.

In natural environment the flow rate of leaching solution (meteoritic water essentially) is much lower and elements coming from the modified surface will not be removed from the solution. An impact of a confined media and/or the presence of elements belonging to the surface layer will now be evaluated by a leaching test in static conditions.

5.2 Static test

Results from solution analyses from the static test at 90°C are reported in table 4. The pH variation with time measured at 90°C is shown in fig. 8b. The pH followed two successive steps: a rapid initial increase followed by a steady state. Keep in mind that the onset pH was 6.2 (measured at 90°C). The rapid increase to $pH_{90°C}$ = 8.5-9 is due to a rapid release of alkali and alkaline earth metals like Na and Ca.

Table 4. ICP data – Element concentrations for the static weathering at 90°C.

Time (d)	Si (mg/L)	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mn (mg/L)	$pH_{90°C}$
0.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.2
0.04	26.6	2.5	0.7	2.5	11.3	18.7	20.1	0.1	6.8
0.08	26.9	2.0	0.5	2.3	10.1	13.4	19.0	0.1	7.1
0.13	38.3	2.5	0.5	2.3	10.1	13.7	28.0	0.1	7.2
0.17	39.6	2.5	0.4	2.3	9.9	13.7	36.2	0.1	7.3
0.33	44.4	3.5	0.7	2.70	16.7	15.5	41.7	0.0	7.5
1.00	85.3	4.8	0.4	2.6	10.7	17.4	51.6	0.0	8.3
1.34	94.6	4.7	0.4	2.6	10.8	18.2	56.8	0.0	8.3
2.07	106.3	5.1	0.3	2.2	12.2	21.2	69.6	0.0	8.5
2.32	100.8	4.3	0.3	2.0	11.5	18.3	75.2	< d.l	8.4
5.03	119.7	4.5	0.4	0.6	12.2	24.2	89.6	0.0	8.5
7.05	114.5	4.0	0.2	0.2	11.5	25.2	94.7	< d.l	8.6
13.02	198.0	4.6	0.3	< d.l	12.3	31.5	109.1	< d.l	8.9
21.02	151.9	4.7	0.3	< d.l	11.8	36.6	128.4	< d.l	9.0
28.04	170.5	5.0	0.3	< d.l	11.7	40.9	124.9	< d.l	9.0
34.10	n.d.	n.d.	n.d.	< d.l	7.2	52.0	131.0	n.d.	9.1

According to the test in dynamic conditions, we know that the external layer is corroded in two hours. This observation can be extrapolated, to a certain extent, to the static test assuming that, during the first time of alteration, no affinity effect slows down the alteration rate. This affirmation can be tested looking to the fig. 8C: the release of sodium in solution during the first hour of leaching lead to an alteration rate of 2.5 $g.m^{-2}.d^{-1}$ which is greater but of the same order of magnitude as the forward rate measured in dynamic conditions. Therefore we chose to normalize the mass loss to the composition of the surface layer for the first two hours of alteration and to the bulk glass composition after this time.

The glass dissolution dramatically decreases of 3 orders of magnitude during the experience (fig 8.c) from 2.5 $g.m^{-2}.d^{-1}$ in the first hour to 0.005 $g.m^{-2}.d^{-1}$ after 28 days of alteration. The latter value is higher than the residual rate classically measured for basaltic glass which is 4.10^{-5} $g.m^{-2}.d^{-1}$ for Techer and 1.10^{-5} $g.m^{-2}.d^{-1}$ for Parruzot both at 90°C, $pH_{90°C}$ close to 9 and confined media. The difference is likely due to an insufficient reaction progress achieved in our experiment rather than an effect of the surface layer on glass alteration. Indeed it is clearly visible on fig 8a. that after 28 days the steady state conditions

are not reached. The pH measured after 230 days suggests that the system evolved between 28 and 230 days, and quasi-equilibrium is reached for 230 days of alteration (see the dotted line on fig 8b.). More sampling analysis is needed here determine the value of residual rate for this material. Solution sampled at 236 days is available for analyze and, as the experiment is still running since the 26/8/2015, it is also possible to make another sampling near 300 days.

However the trend observed are very similar to a classic basaltic glass alteration. Calcium and aluminum are almost fully retained in alteration layer (RF_{Ca} and RF_{Al} are equal to ~ 5). The release of silicon, the major component of the glass, is not congruent with Na because of concomitant phenomena: precipitation of secondary phases and in situ condensation reaction (formation of a gel). The amount on Si in solution after one month of alteration is unusually high: nearly 180 ppm whereas Parruzot obtain 90 ppm after 900 days of alteration. This result remains unclear for now, it might be due to the formation of colloids. Indeed, 230 days sampling and the following samples will be ultrafiltered to 10,000 D; (cutoff threshold: approx. 2 nm) in order to analyze the dissolved silica only.

The magnitude of the rate drop is similar to that commonly observed for basaltic glass. After a few hours in very confined media (high S/V ratio), the rate has decreased by several orders of magnitude compared to the forward rate.

To be sure that the surface layer has no effect on glass alteration, a glass with exactly the same composition of the STEC glass could be elaborated and tested under the same conditions as for the reference basaltic glass. The differences between the two materials could bring information on the role of the surface layer.

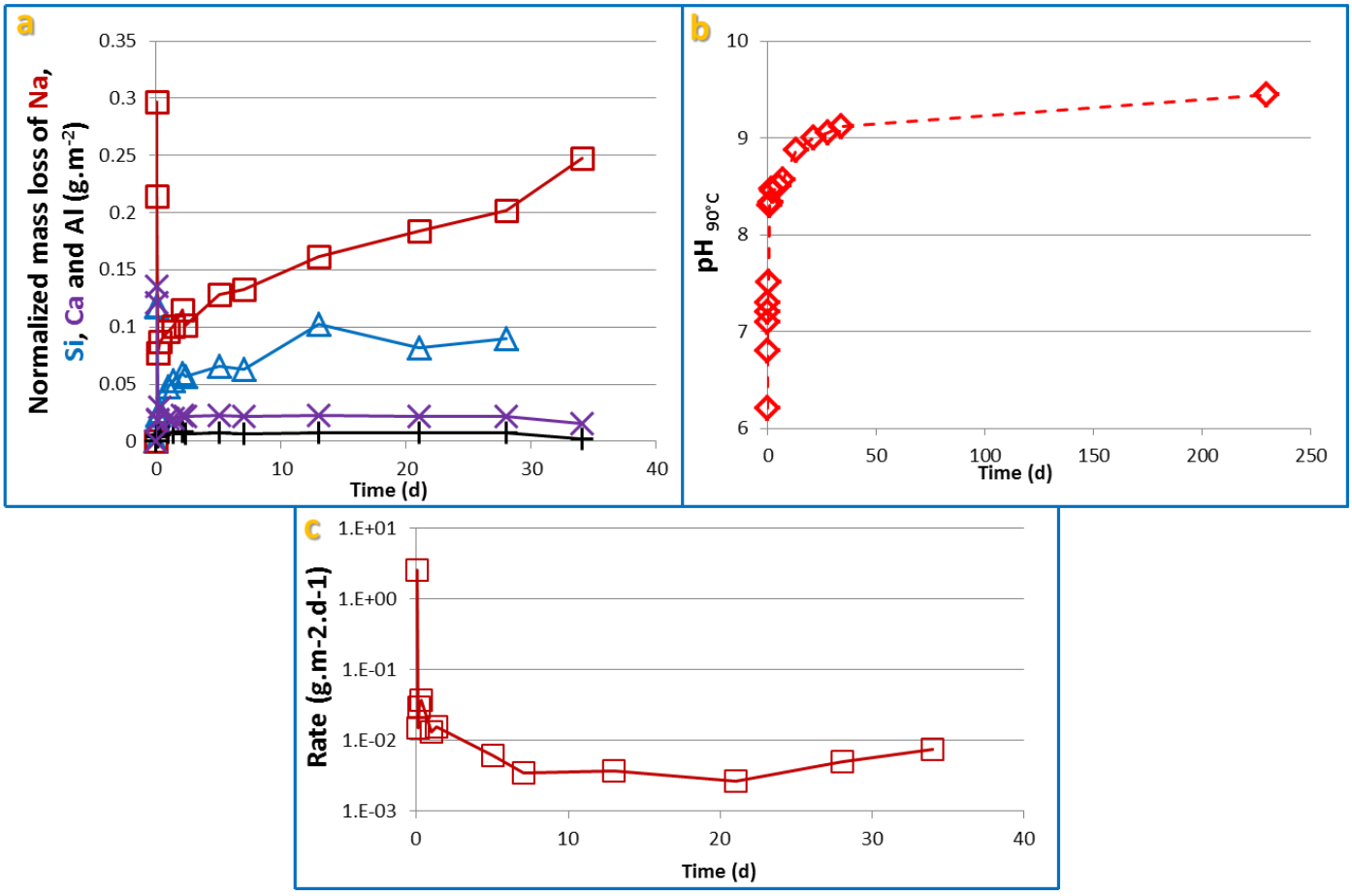


Figure 8. Normalized mass loss for elements Na, Si, Al and Ca (a), evolution of the $pH_{90°C}$ versus time (b) and alteration rate calculated from sodium release (c)

After 230 days of leaching, the alteration thickness, calculated with respect to the sodium, is equal to 89 nm considering the BET glass surface area or 910 nm considering geometric glass surface area. SEM analysis operated on cross section of powder altered 230 days (fig 9a) or EDX analyses do not reveal any measurable alteration layer or impoverishment of elements at the glass surface. It means that the alteration layer is much thinner than that calculated from the geometric surface area, confirming that the BET surface seems to be the better choice to describe the reactive surface of the glass.

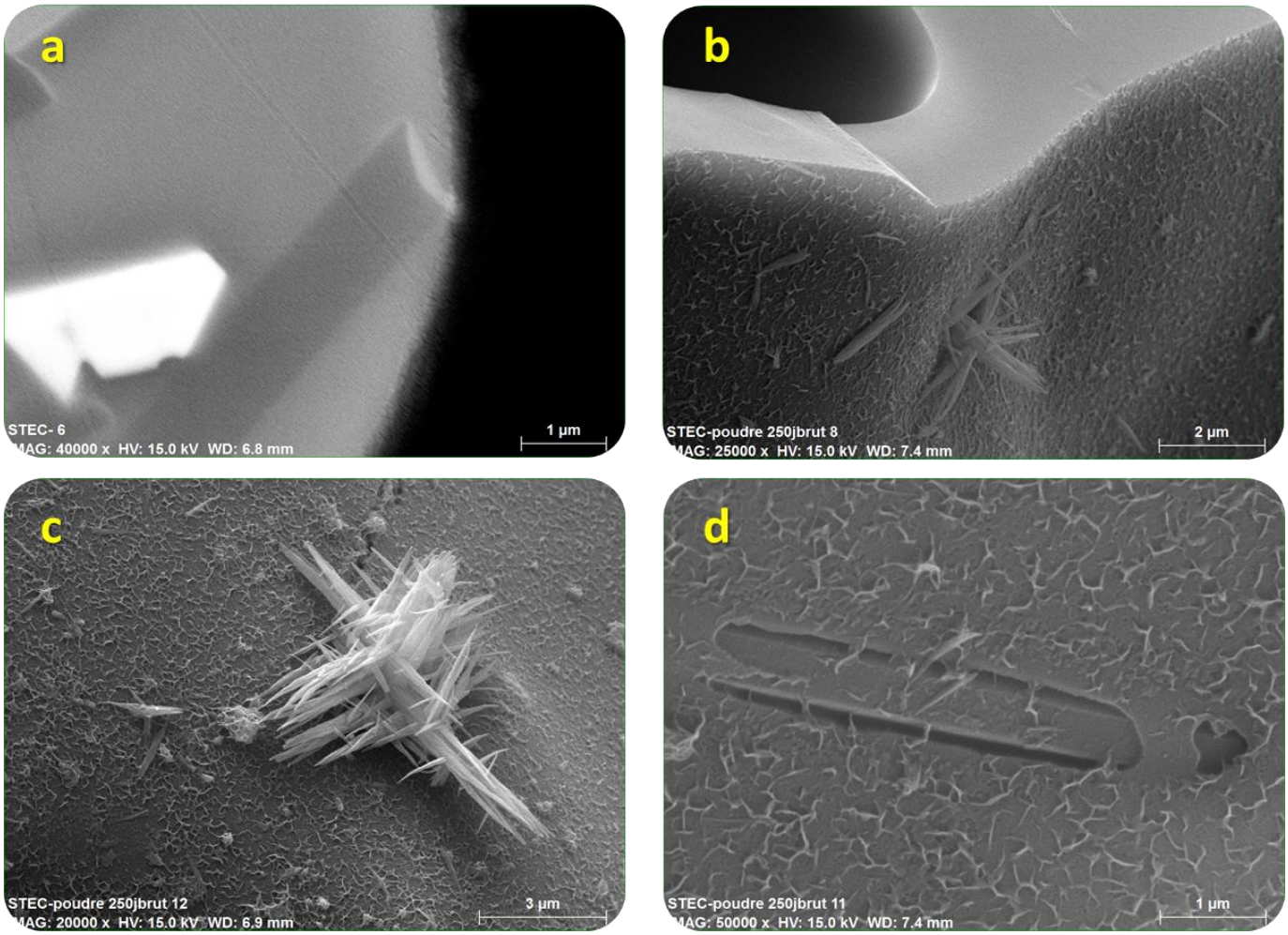


Figure 9. SEM image of a cross section of cross sectioned STEC grains altered 230 days (a) and crushed STEC grains altered 250 days (b, c and d) in static condition at 90°C

SEM analysis of powder altered 250 days in static conditions at 90°C highlights the precipitation of secondary phases, probably clays and phyllosilicates (fig 9 b and c). Clay are commonly observed as basaltic glass alteration products [10]. As these objects are too small to be characterized by SEM, TEM characterizations would be helpful at determining the composition of these secondary phases and if the elements of the external modified surface play a role on their precipitation. The image fig. 9d shows a crystal in the material. This crystal is not altered whereas the surrounding glass seems to be more or less corroded. This observation supports the assumption of Parruzot about crystals alteration.

Unlike to nuclear glass alteration, the corrosion of basaltic glass is not driven by diffusive processes. When trying to extrapolate residual rate measured in the lab to long term in natural environment, Parruzot shows that the long term behavior of basaltic glass in the field is better reproduced with constant residual rate than with a rate that decreases proportionnaly to $t^{-1/2}$ (characteristic of diffusive phenomena). This indicates that long term glass alteration is certainly driven by the irreversible reaction: hydrated glass $\rightarrow$ clays.

Therefore, there is a need of a better characterization of the secondary phases which precipitates in this test in term of composition, structure and solubility.

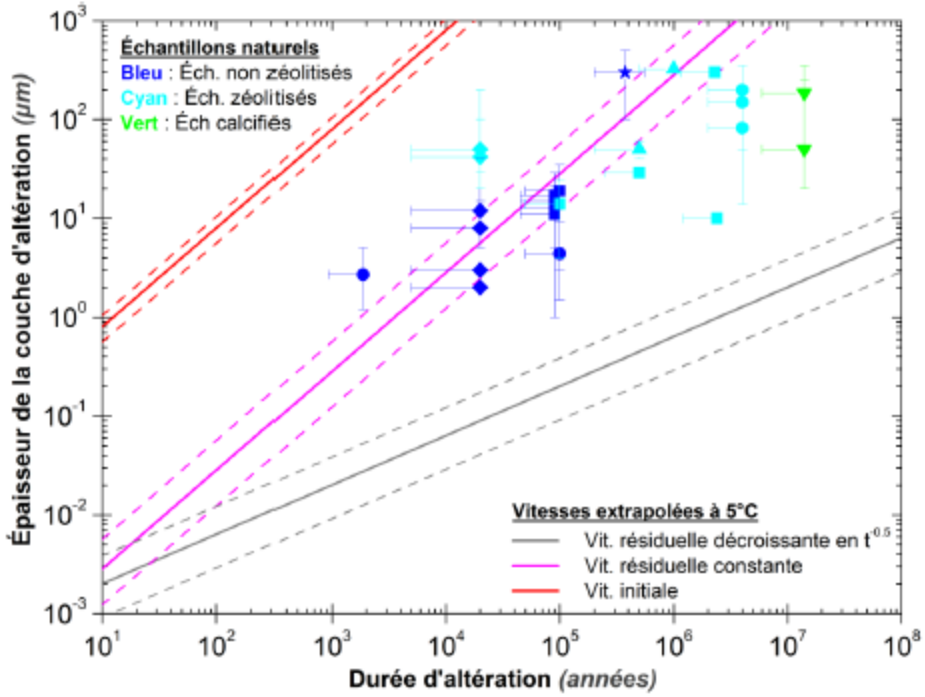


Fig 10. Extrapolation of residual rate measured in the lab to long term (constant or decreasing with the square root of time) compared to old and natural sample (unzeolitized, zeolitized and calcified) from [2]

6. Conclusion

Two alteration tests were conducted on vitrified volcanic ashes with a very particular and modified surface layer. Globally, the two tests do not reveal a major effect of this layer on the bulk basaltic glass alteration compared to a model basaltic glass. The pH, the forward rate, and the rate drop seem to be similar. However, confirmations are need because:

- The reactive surface are of ashes seems to be closer to the BET surface area whereas the geometric surface usually works better for basaltic and nuclear glass particles.
- The concentration of Si in the static test is greater than expected.
- The residual rate has not been measure accurately because the reaction progress was too low.
- The composition of the glassy phase is not known.

A new test could be launched to determine the forward rate without considering the geometric or the BET surface area. This test relies on monitoring the growth of the alteration

layer as a function of time. A better characterization of the secondary phases formed during alteration is also very important. This could be performed using TEM.

If these results are confirmed they would demonstrate that this natural and complex natural material behaves like model and simpler basaltic glass. Indeed, experiments to predict weathering and stability of mountain slope for human and buildings safety can be simplified using a well know model material.

Reference List

[1] G. Barone, P. Mazzoleni, R.A. Corsaro, P. Costagliola, F. Di Benedetto, E. Ciliberto, D. Gimeno, C. Bongiorno, C. Spinella, Nanoscale surface modification of Mt. Etna volcanic ashes, Geochimica et Cosmochimica Acta 174 (2016) 70-84.

[2] B. Parruzot, Altération des verres basaltiques dans des environnements confinés : analogie avec le stockage des verres nucléaires, in: 6381 ed., Université de Montpellier, 2014.

[3] I. Techer, Apports des analogues naturels vitreux à la validation des codes de prédiction du comportement à long terme des verres nucléaires, in: l'Université Montpellier II, 1999, p. -190.

[4] B. Parruzot, P. Jollivet, D. Rebiscoul, S. Gin, Long-term alteration of basaltic glass: Mechanisms and rates, Geochimica et Cosmochimica Acta 154 (2015) 28-48.

[5] J.L. Crovisier, Dissolution des verres basaltiques dans l'eau de mer et dans l'eau douce. Essai de modélisation, in: Université Louis Pasteur (Strasbourg), 1989, p. -251.

[6] U.e.al. Schumann, Airborne observation of the Eyjafjalla volcano ash cloud over Europe during air space closure in April and May 2010, Atmospheric Chemistry and Physics 11 (2011) 2245-2279.

[7] M. Fournier, A. Ull, E. Nicoleau, Y. Inagaki, M. Odorico, P. Frugier, S. Gin, Glass dissolution rate measurement and calculation revisited, Journal of Nuclear Materials 476 (2016) 140-154.

[8] I. Techer, T. Advocat, J. Lancelot, J.M. Liotard, Dissolution kinetics of basaltic glasses : control by solution chemistry and protective effect of the alteration film, Chemical Geology 176 (2001) 235-263.

[9] V. Daux, C. Guy, T. Advocat, J.L. Crovisier, P. Stille, Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C : role of aqueous silicon and aluminium., Chemical Geology 142 (1997) 109-126.

[10] J.L. Crovisier, T. Advocat, J.L. Dussossoy, Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses), Journal of Nuclear Materials 321 (2003) 91-109.

Annexe 2 : Test d'altération de verre basaltique de courte durée à fort S/V

Partant du principe que le rapport S/V ne modifie pas la vitesse de relâchement des espèces mobiles en condition de saturation un essai à fort S/V, 200cm^{-1}, a été conduit pour étudier la réactivité initiale du verre basaltique en solution saturée en silicium par rapport à la silice amorphe.

L'évolution en solution jusqu'à 7 jours est donnée en tableau 1. Le test n'a pas pu être mené au-delà de 7 jours en raison de la difficulté à maintenir le pH autour de la valeur de consigne. En effet, à cause du fort rapport S/V utilisé, une grande quantité d'alcalin est relâchée en solution.

Un relâchement de bore est observé avec une vitesse chutant rapidement de deux ordres de grandeurs. Dans le même temps la concentration en silicium augmente légèrement comme dans le test de longue durée (voir chapitre 3). La chute de vitesse du relâchement du bore semble suivre une loi en $t^{0,5}$ (figure 1). Un tel comportement est généralement attribué à un contrôle de l'altération par des phénomènes diffusifs, comme le mécanisme d'interdiffusion. Ce test nous montre que l'altération du verre démarre très rapidement après contact avec la solution et nous renseigne sur les premiers instants de l'altération.

Tableau 1 – *Données issues de l'analyse de solution pour le test à 200cm^{-1}.*

t (days)	$pH_{90°C}$	Si_{tot} (mg.L^{-1})	B (mg.L^{-1})	ETh(B) nm	Rate (g.m^{-2}.d^{-1})
0	7.0	160.0	< 0.3	-	-
0.06	7.2	160.9	0.50	3.1	0.152
0.09	7.1	170.2	0.51	3.1	0.101
0.17	7.1	167.6	0.69	4.1	0.066
0.33	7.2	182.5	0.84	5.0	0.042
1.01	7.0	173.0	1.10	6.4	0.018
1.99	7.0	168.9	1.17	6.7	0.009
7.01	7.1	171.1	1.32	7.5	0.003

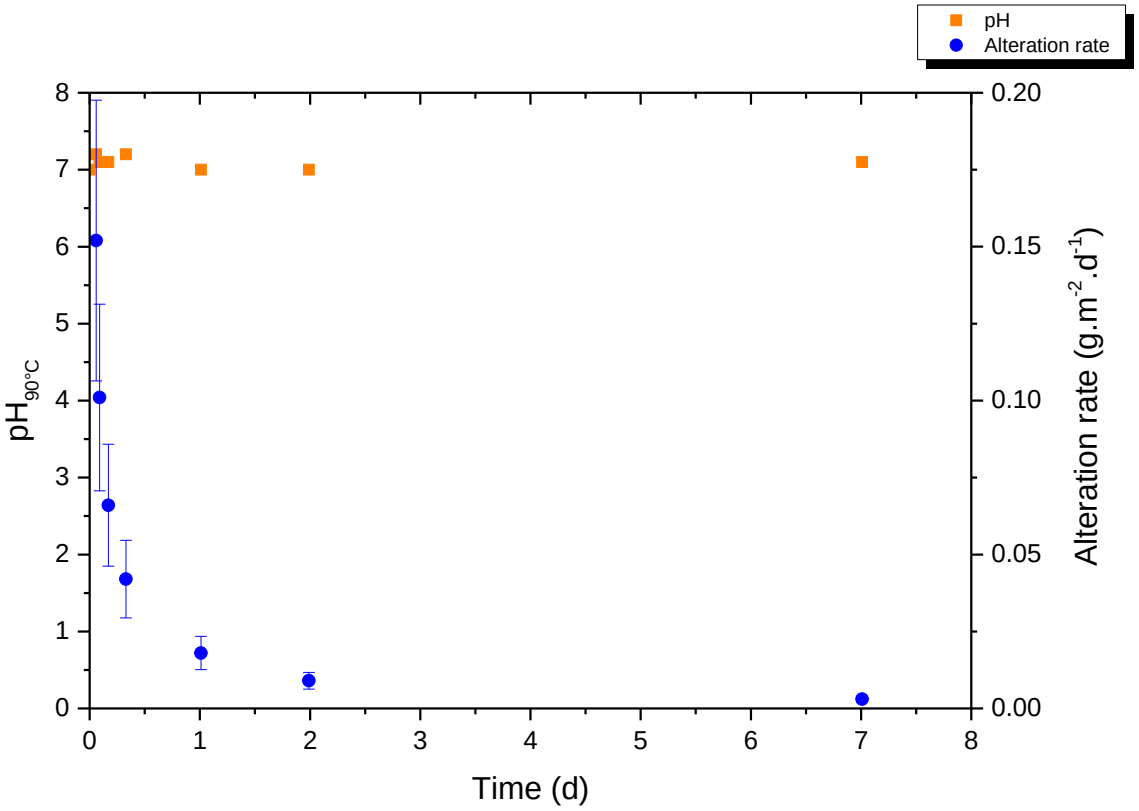


Figure 1. *Vitesse de dissolution du verre calculée à partir de l'activité en B de la solution (●) et $pH_{90°C}$ (■) dans le test à 200cm^{-1}.*

Annexe 3 : Exemple d'un calcul GRAAL

Les principes énoncés en section 4.1 vont maintenant être illustrés à travers l'écriture d'un fichier d'entrée pour un calcul GRAAL , tel que codé par le modélisateur.

Géométrie et Hydrologie

Dans cette partie, la géométrie globale du système est définie ainsi que les propriétés de transport pour chaque zone. Dans tous les calculs menés au cours de la thèse, la zone étudiée est définie comme 1 m^3 de solution (*domain)* dans laquelle le verre (*zone Glass*) est réparti de façon homogène. Les essais étant menés à pH régulés, il est nécessaire de tenir compte du flux de sodium apporté au cours du temps. Les conditions aux limites *boundary gauche* et *boundary droite* assurent un apport de sodium (contenu dans le *fluid*) supposé égal au flux moyen des régularisations (*darcy-velocity*).

```
# Geometry and hydrogeology
# ------------------------

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
  diffusion = 3e-9 m2/s
  porosity = 1
}

boundary gauche {
                coordinates = 0,0 0,1 m
                transport-condition = flux using fluid
                }
boundary droite {
                coordinates = 1,0 1,1 m
                }
darcy-velocity = 2.5e-10,0 m/s
```

Géochimie du système

Dans cette partie, les compositions initiales des fluides, gaz et solides en présence sont définies. La surface spécifique des solides est la surface réactive à laquelle s'appliquent

les cinétiques. Les phases secondaires susceptibles de précipiter sont appelées à partir de la base de données thermochiev9 de l'ANDRA.

```
# Geochemistry
# ------------
unit fluid {
temp = 90 C
tot Na[+] = 100 mol/l
}

unit glass {
temp = 90 C
mineral td5 = 43.119 g/l, surface = 0.0758 m2/g
fix pH
pH = 7
}

database = ../tdb/thermochimiev9redox.tdb
redox = enabled
exclude colloids, minerals
# poles amorphes
include td5
include IRP, SiAlNa,
# phase secondaires simples
include SiO2(am),
# phases alumineuse
include Gibbsite
```

Définition du verre

Le verre est défini par son équation de dissolution et sa masse volumique. L'équation de dissolution est écrite pour une mole de verre définie par convention comme la quantité de verre contenant une mole de silicium. Cette façon d'écrire la composition du verre simplifie les bilans matière faits sur le silicium.

```
# Definition du verre
# -------------------
define mineral td5 {
                vol.weight = 2707.491 kg/m3
                composition = 1 H4(SiO4), 0.6411 Na[+], 0.0110
B(OH)4[-], 0.3225 Al[3+], -1.5976 H[+], -1.2232 H2O
                logK = -100(90)
```

Définition de la couche amorphe

Les pôles de la couche amorphe, passivant où non passivants, sont définis de la même manière que le verre.

```
# Pole de la couche amorphe passivante
# --------------------
define mineral IRP {
  composition = 1 H4(SiO4), 0.08333 Al[3+], -0.24999 H[+], 0.124995
H2O
   logK = 2.84(50), 2.4(90)
}

# Poles de la couche amorphe non passivante
# --------------------
define mineral SiAlNa {
                composition = 1 H4(SiO4), 1 Al[3+], 1 Na[+], -4 H[+], 4
H2O
                logK = -6.38(50), -8.5(90)
}
```

Les cinétiques

La loi cinétique de dissolution du verre s'écrit en trois blocs : vitesse d'interdiffusion, vitesse de retrodiffusion et vitesse d'hydrolyse. Les cinétiques sont définies dans le code en mole de solide par unité de surface et par unité de temps. Les valeurs numériques des vitesses doivent donc être fonction de la surface spécifique du minéral et de la densité molaire qui elle-même dépend de la façon d'écrire le minéral à l'aide des espèces de bases de la base de données utilisée.

Cinétique d'interdiffusion

L'interdiffusion désigne le passage en solution de tous les éléments du verre de façon congruente avant mobilisation de certains éléments au sein des pôles, passivant où non. La vitesse de ce passage en solution est limitée par le transport diffusif de l'eau au travers de la couche d'IRP déjà formée.

Cette loi s'écrit donc vis-à-vis du verre (*extend mineral*) et s'applique à la surface de celui-ci (*area*). Elle est décrite à partir d'un terme constant (*rate*) défini à la température de la simulation et une dépendance à la température selon une loi d'Arrhenius (*arrhenius-energy*). La cinétique d'interdiffusion dépend du pH selon une loi de puissance appliqué à l'espèce $[OH^-]^{power}$ (*w-term*). La loi d'interdiffusion, est gérée par le code HYTEC à travers de la fonction *inhibit*, appliquée à l'IRP (*species*) qui s'écrit :

$$V_{interdiffusion} = rate \times \frac{halfsat}{halfsat + [IRP]}$$

Avec *halfsat* une constante en mol/L. Le produit rate*halfsat est proportionnel au coefficient de diffusion de l'eau dans l'IRP et à rapport S/V.

```
Interdiffusion
extend mineral td5 {
kinetics {
area = td5
rate = - 3.97.10-5 mol/m2/s at 90 C
arrhenius-energy = 94,7 kJ/mol
w-term { species = OH[-], power = -0,649}
inhibit { species = IRP, halfsat = 1.24.10-10 molal } }}
```

Cinétique de rétrodiffusion

La loi de rétrodiffusion décrit la formation de l'IRP à partir des éléments du verre mis en solution par la loi d'interdiffusion. L'équation est identique à l'équation d'interdiffusion mais elle s'applique cette fois à l'IRP (*extend mineral*) et le signe du terme constant (*rate*) est inversé car elle consomme des éléments de la solution. La valeur absolue du terme constant n'a pas besoin d'être modifiée compte tenu du choix de définir une mole de verre et d'IRP comme contenant une mole de silicium. Une hypothèse de base du modèle est que le silicium du verre se retrouve intégralement dans l'IRP à partir de laquelle il pourra alors se dissoudre grâce à la loi d'hydrolyse.

```
Retrodiffusion
extend mineral IRP {
kinetics {
area = td5
rate =  + 3.97.10-5 mol/m2/s at 90 C
arrhenius-energy = 94,7 kJ/mol
w-term { species = OH[-], power = -0,649}
inhibit { species = IRP, halfsat = 1.24.10-10 molal } }}
```

Cinétique d'hydrolyse

La cinétique d'hydrolyse désigne la vitesse de passage en solution du silicium de l'IRP. Cette cinétique décrit donc un équilibre thermodynamique et est écrite vis-à-vis de l'IRP (*extend mineral*). Il faut ensuite définir la surface (*area*) à laquelle appliquer l'hydrolyse : la surface de l'IRP n'étant pas mesurable, la surface utilisée est celle du verre. L'hydrolyse est définie par un terme de vitesse constant (*rate*) donné à la température de la simulation, une dépendance à la température selon une loi d'Arrhenius (*arrhenius-energy*), un terme de dépendance au pH suivant une loi de puissance $[H^+]^{power}$ (*w-term*) et un terme de dépendance à l'affinité de la solution (*y-term*) traduisant la chute de vitesse à l'approche de la saturation vis-à-vis de l'IRP.

```
Hydrolyse (dissolution du silicium)
extend mineral IRP {
kinetics {
area = td5
rate = - 5.0 10-7 g/m2/s at 90 C
arrhenius-energy = 76 kJ/mol
w-term { species = H[+], power = -0.4 }
y-term { species = IRP } }}
```

On peut représenter toutes ces équations sur le schéma de la figure 4.4 qui devient alors :

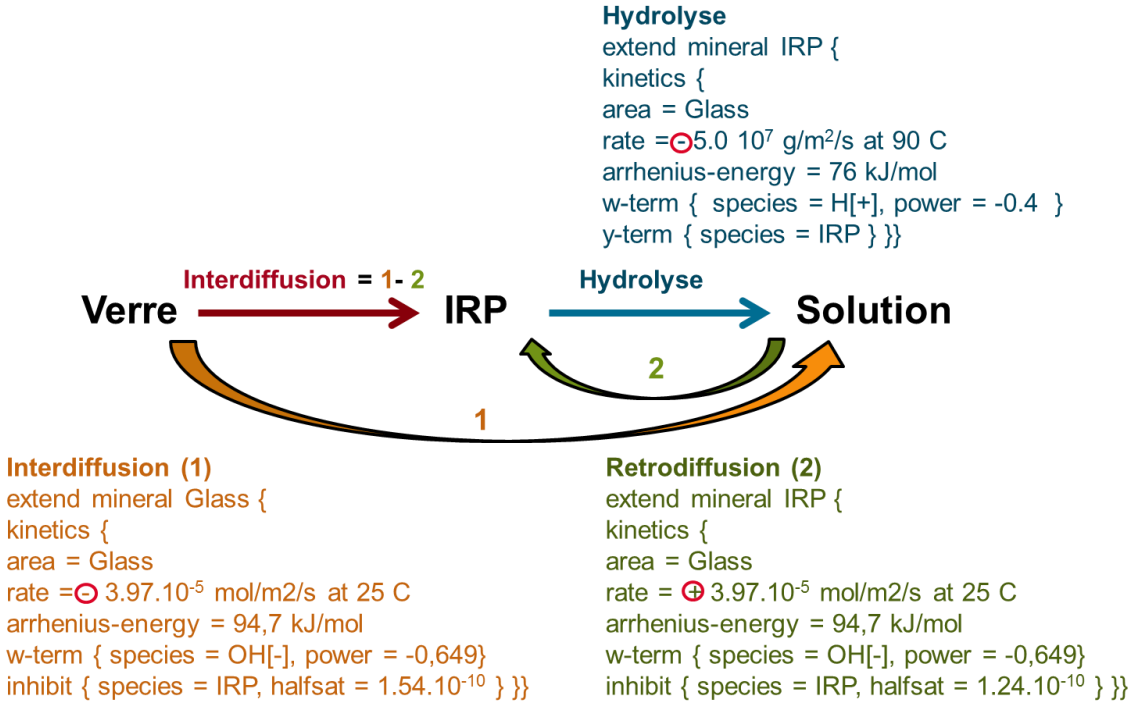


Figure: Formalisme de la loi de vitesse du modèle GRAAL dans le code Hytec

Annexe 4 : Données de lixiviation des verres simplifiés

Résultats de l'altération du verre TD1 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD1	
Référence de l'essai	1LK1	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.060	m2/g
Surface spécifique BET	0.144	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.44	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	34	cm-1
desité	3.1	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Fe
0	0.7	0.0	6.2	0.0	0.7	0.0
3	5.9	0.0	9.6	1.1	3.0	0.0
7	7.1	0.5	8.7	0.8	3.1	0.0
14	10.0	0.5	9.2	0.9	3.0	0.0
21	11.5	0.5	13.9	0.7	3.8	0.0
28	13.3	0.7	10.6	0.8	3.2	0.0
70	26.0	0.6	23.6	0.8	4.7	0.2
91	30.3	0.6	12.0	0.7	5.1	1.6
192	56.7	0.6	15.0	0.6	5.2	0.5

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)	% VA (Na)
3	7.02	0.0	0.4
7	7.02	1.3	0.3
14	7.00	1.4	0.3
21	6.98	1.3	0.8
28	6.76	1.7	0.5
70	7.03	1.5	1.7
91	6.87	1.4	0.6
192	6.26	1.4	0.9

Résultats de l'altération du verre TD1 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD1	
Référence de l'essai	2LK1	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.060	m2/g
Surface spécifique BET	0.144	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.43	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	34	cm-1
desité	3.1	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Fe
0	6.7	< 0.1	59.6	0.4	2.0	< 0.1
3	19.3	0.3	61.4	5.9	8.1	< 0.1
7	18.4	0.2	61.4	5.0	4.0	< 0.1
14	19.7	0.3	64.0	5.2	4.2	< 0.1
21	22.2	0.3	71.2	4.9	4.3	< 0.1
28	20.1	< 0.1	72.3	4.6	4.1	< 0.1
91	31.8	0.5	74.4	3.2	4.7	< 0.1
227	54.3	0.5	78.2	2.0	5.8	< 0.1

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	8.40	0.7
7	5.55	0.6
14	8.51	0.7
21	8.63	0.7
28	8.55	0.1
91	8.48	1.1
227	8.50	1.1

Résultats de l'altération du verre TD1 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD1	
Référence de l'essai	3LK1	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.060	m2/g
Surface spécifique BET	0.144	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.43	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	34	cm-1
desité	3.1	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Fe
3	50.4	0.4	2697.6	17.1	5.3	0.7
7	56.1	0.4	2511.6	18.6	5.4	0.6
14	52.7	0.4	2527.1	17.5	5.6	1.0
21	54.4	< 0.1	2659.2	17.6	4.9	0.5
28	54.5	< 0.1	1808.6	17.1	4.0	< 0.1
91	65.1	0.5	2224.8	10.7	2.0	0.4
213	157.7	3.5	2937.6	0.4	5.3	< 0.1

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	8.40	0.9
7	5.55	1.0
14	8.51	1.0
21	8.63	0.1
28	8.55	0.1
91	8.48	1.2
213	8.50	7.6

Résultats de l'altération du verre TD2 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD2	
Référence de l'essai	1LK2	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.057	m2/g
Surface spécifique BET	0.124	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.43	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	31.6	cm-1
desité	2.9	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Ca	Fe
0	0.7	< 0.1	6.2	0.7	< 0.1
3	63.0	0.9	470.0	41.8	< 0.1
7	72.2	0.9	465.2	52.4	< 0.1
14	82.8	0.9	455.5	65.4	< 0.1
21	88.8	1.2	451.6	73.1	< 0.1
28	99.5	1.5	449.7	80.8	< 0.1
70	123.0	1.5	599.7	99.3	< 0.1
91	126.3	1.6	557.2	97.5	< 0.1
192	164.4	1.7	648.6	109.6	1.7

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	6.90	2.2
7	6.65	2.2
14	6.85	2.2
21	6.89	2.9
28	6.63	3.5
70	7.06	3.5
91	6.85	3.7
192	5.90	3.8

Résultats de l'altération du verre TD2 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD2	
Référence de l'essai	2LK2	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.057	m2/g
Surface spécifique BET	0.124	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.43	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	31.7	cm-1
desité	2.9	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Ca	Fe
0	6.7	< 0.1	59.6	2.0	< 0.1
3	74.4	0.3	80.7	4.6	0.3
7	88.6	0.4	95.1	4.6	0.4
14	94.1	0.5	106.0	5.6	0.3
21	98.6	0.5	118.0	6.6	0.3
28	100.9	0.6	129.4	6.3	< 0.1
91	120.2	0.7	245.0	7.3	0.3
227	153.6	0.7	223.8	9.7	< 0.1

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	8.60	0.8
7	8.65	1.0
14	8.60	1.1
21	8.40	1.1
28	8.60	1.3
91	8.62	1.6
227	8.70	1.5

Résultats de l'altération du verre TD2 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD2	
Référence de l'essai	3LK2	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.057	m2/g
Surface spécifique BET	0.124	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	32.0	cm-1
desité	2.9	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Ca	Fe
0	< 0.1	< 0.1	2413.3	0.5	< 0.1
3	449.4	1.1	2599.1	0.7	0.5
7	625.0	1.5	2775.9	0.7	0.5
14	1100.8	2.9	3166.8	1.0	1.0
21	1150.7	4.0	2858.7	1.1	1.3
28	1457.9	5.0	3072.7	2.1	1.4
91	1592.7	10.8	3062.9	5.5	1.0
213	2100.2	13.8	3737.2	0.6	< 0.1

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	9.96	2.5
7	10.05	3.5
14	9.83	6.7
21	10.00	9.2
28	9.98	11.3
91	9.87	24.6
213	9.95	30.5

Résultats de l'altération du verre TD3 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD3	
Référence de l'essai	1LK3	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.060	m2/g
Surface spécifique BET	0.139	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.46	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	33.9	cm-1
desité	3.1	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Fe	Mg
0	< 0.1	< 0.1	6.2	< 0.1	0.7	< 0.1	< 0.1
3	6.3	0.6	284.0	0.9	3.3	< 0.1	1.9
7	6.8	< 0.1	273.7	0.8	3.1	< 0.1	1.8
14	8.7	< 0.1	301.8	0.6	3.0	< 0.1	2.1
21	9.8	< 0.1	295.3	0.6	3.2	< 0.1	1.9
28	11.2	< 0.1	289.9	0.7	3.3	< 0.1	2.1
70	22.8	0.3	288.2	0.7	4.7	0.3	2.3
91	26.5	0.3	274.4	0.7	4.9	0.2	2.4
192	38.0	0.3	277.9	0.5	4.5	< 0.1	2.3

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	6.92	1.1
7	6.87	-
14	7.05	-
21	7.02	-
28	6.87	-
70	7.02	0.6
91	6.87	0.6
192	6.53	0.5

Résultats de l'altération du verre TD3 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD3	
Référence de l'essai	2LK3	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.060	m2/g
Surface spécifique BET	0.139	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.43	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	33.5	cm-1
desité	3.1	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Fe	Mg
0	6.7	< 0.1	59.6	0.4	2.0	< 0.1	< 0.1
3	19.3	0.2	53.2	4.0	5.3	< 0.1	< 0.1
7	22.7	0.3	54.4	4.1	5.6	< 0.1	< 0.1
14	24.0	0.4	55.1	3.6	5.9	< 0.1	< 0.1
21	24.5	0.3	74.3	3.2	6.1	< 0.1	< 0.1
28	25.2	< 0.1	130.5	3.5	5.8	< 0.1	< 0.1
91	33.8	0.5	104.7	2.7	6.4	< 0.1	< 0.1
227	47.9	0.5	90.9	2.1	8.0	< 0.1	< 0.1

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	8.56	0.4
7	8.54	0.6
14	8.58	0.7
21	8.64	0.7
28	8.61	-
91	8.50	0.9
227	8.41	0.9

Résultats de l'altération du verre TD3 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD3	
Référence de l'essai	3LK3	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.060	m2/g
Surface spécifique BET	0.139	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.43	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	34.0	cm-1
desité	3.1	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Fe	Mg
0	0.0	< 0.1	2413.3	< 0.1	0.5	< 0.1	< 0.1
3	55.5	0.5	2561.4	17.5	7.9	0.4	< 0.1
7	56.7	0.5	2479.9	17.5	8.0	< 0.1	< 0.1
14	56.4	0.6	2431.0	18.3	7.3	< 0.1	0.1
21	58.7	0.6	2370.3	18.6	8.4	0.6	0.3
28	59.4	0.6	2359.5	17.8	5.9	< 0.1	< 0.1
91	67.0	0.7	2397.9	11.4	3.5	< 0.1	< 0.1
213	54.5	11.6	2522.9	0.6	78.2	< 0.1	0.3

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	10.03	1.0
7	10.05	1.1
14	10.06	1.2
21	10.10	1.2
28	10.06	1.2
91	9.85	1.5
213	8.85	20.4

Résultats de l'altération du verre TD4 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD4	
Référence de l'essai	1LK4	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.058	m2/g
Surface spécifique BET	0.130	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	32.5	cm-1
desité	2.7	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Fe
0	0.7	< 0.1	6.2	< 0.1
3	59.8	0.6	709.2	< 0.1
7	70.5	< 0.1	887.4	< 0.1
14	83.4	0.7	1075.0	< 0.1
21	88.6	0.7	1358.1	< 0.1
28	93.8	0.7	1562.8	0.5
70	118.2	0.7	2198.1	< 0.1
91	124.4	0.8	2640.5	0.6
192	138.3	0.6	3660.9	< 0.1

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	6.94	1.6
7	6.90	-
14	6.98	1.6
21	7.05	1.7
28	6.90	1.8
70	7.02	1.8
91	6.83	1.9
192	6.70	1.6

Résultats de l'altération du verre TD4 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD4	
Référence de l'essai	2LK4	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.058	m2/g
Surface spécifique BET	0.130	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	32.8	cm-1
desité	2.7	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Fe
0	6.7	< 0.1	59.6	< 0.1
3	160.7	0.8	236.8	20.2
7	213.8	0.9	318.9	29.3
14	209.7	1.0	408.2	12.2
21	207.1	1.0	482.0	23.1
28	222.7	1.1	567.9	20.7
91	248.3	1.3	967.3	31.1
226	525.5	2.9	1584.5	42.9

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	8.63	1.9
7	8.64	2.3
14	8.70	2.4
21	8.49	2.5
28	8.61	2.6
91	8.73	3.2
226	9.60	6.7

Résultats de l'altération du verre TD4 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD4	
Référence de l'essai	3LK4	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.058	m2/g
Surface spécifique BET	0.130	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	32.5	cm-1
desité	2.7	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Fe
0	< 0.1	< 0.1	2413.3	< 0.1
3	647.8	2.6	2788.5	4.2
7	979.5	4.0	3109.4	4.3
14	1305.1	5.6	3523.6	6.3
21	1568.2	6.8	3936.6	2.1
28	1899.0	8.1	3984.6	1.3
91	2376.2	12.7	4081.1	2.1
213	4239.0	19.8	6485.8	3.1

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	9.90	6.5
7	9.99	9.9
14	10.00	13.8
21	10.02	16.6
28	10.08	19.6
91	9.90	30.1
213	10.02	42.4

Résultats de l'altération du verre TD5 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD5	
Référence de l'essai	1LK5	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.058	m2/g
Surface spécifique BET	0.092	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	32.6	cm-1
desité	2.7	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al
0	< 0.1	< 0.1	6.2	< 0.1
3	7.2	0.5	540.3	0.5
7	7.9	0.6	764.1	0.6
14	9.5	0.7	1437.2	0.6
21	10.1	0.7	1843.0	0.6
28	11.0	0.5	2204.4	0.5
70	17.5	0.7	3904.9	0.6
91	20.3	0.8	4616.8	0.7
192	50.5	1.1	8587.1	0.3

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	6.98	1.0
7	6.97	1.2
14	7.00	1.3
21	7.00	1.3
28	6.82	1.0
70	7.01	1.4
91	6.81	1.4
192	5.80	1.9

Résultats de l'altération du verre TD5 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD5	
Référence de l'essai	2LK5	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.058	m2/g
Surface spécifique BET	0.092	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	32.7	cm-1
desité	2.7	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al
0	6.7	< 0.1	59.6	0.4
3	39.4	0.3	235.6	18.4
7	45.9	0.5	309.0	20.0
14	42.4	0.6	397.6	21.4
21	46.6	0.6	465.8	22.7
28	40.0	0.6	537.3	17.5
91	47.7	0.7	878.6	13.2
213	107.3	0.8	1442.1	23.2

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	8.48	0.7
7	8.50	0.9
14	8.80	1.1
21	9.00	1.1
28	9.15	1.1
91	9.02	1.4
213	10.15	1.5

Résultats de l'altération du verre TD5 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD5	
Référence de l'essai	3LK5	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.058	m2/g
Surface spécifique BET	0.092	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	32.7	cm-1
desité	2.7	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al
0	< 0.1	< 0.1	2413.3	< 0.1
3	65.4	0.46	2640.23	30.2
7	79.0	0.53	2667.29	36.2
14	83.1	0.63	1622.98	40.6
21	79.3	0.59	2390.89	36.3
28	70.4	0.55	2999.38	32.4
91	61.8	0.7	3223.67	15.1
213	199.1	3.1	5745.39	15.5

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
3	10.05	0.9
7	10.04	1.0
14	10.06	1.2
21	10.11	1.1
28	10.13	1.0
91	9.86	1.3
213	10.48	3.9

Résultats de l'altération du verre TD6 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD6	
Référence de l'essai	1LK6	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.062	m2/g
Surface spécifique BET	0.130	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	34.7	cm-1
desité	2.8	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca
0	< 0.1	< 0.1	6.2	< 0.1	0.7
5	8.4	0.4	31.2	1.0	4.6
7	9.0	0.4	33.3	1.1	4.9
14	10.6	0.4	39.0	1.0	5.2
28	13.8	0.4	46.9	1.0	5.8
56	19.5	0.4	59.4	0.8	6.5
91	27.7	0.4	68.4	0.7	7.4
158	42.9	0.4	82.0	0.7	10.1

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
5	7.07	0.8
7	7.03	0.8
14	7.01	0.7
28	6.93	0.7
56	6.93	0.7
91	7.20	0.7
158	6.96	0.8

Résultats de l'altération du verre TD6 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD6	
Référence de l'essai	2LK6	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.062	m2/g
Surface spécifique BET	0.130	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	34.7	cm-1
desité	2.8	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca
0	6.7	< 0.1	59.6	0.4	2.0
5	20.0	0.3	103.1	6.3	4.7
7	21.0	0.3	103.2	6.3	4.8
14	21.1	0.3	107.7	6.0	4.5
28	23.1	0.4	111.8	6.0	4.5
56	24.5	0.4	118.9	5.7	4.5
91	28.5	0.4	121.7	5.5	4.7
158	40.2	0.4	127.9	5.4	4.9

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
5	8.60	0.6
7	8.52	0.6
14	8.55	0.6
28	8.55	0.7
56	8.55	0.7
91	8.60	0.7
158	8.74	0.7

Résultats de l'altération du verre TD6 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD6	
Référence de l'essai	2LK6	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.062	m2/g
Surface spécifique BET	0.130	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	34.7	cm-1
desité	2.8	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca
0	< 0.1	< 0.1	2413.3	< 0.1	0.5
5	64.9	< 0.1	2991.9	20.4	< 0.1
7	65.0	< 0.1	2983.7	19.9	0.8
14	68.4	< 0.1	3103.1	20.4	< 0.1
28	70.2	< 0.1	3042.1	19.6	< 0.1
56	76.5	0.7	3087.9	19.6	< 0.1
91	103.4	0.8	3207.1	25.4	< 0.1
158	346.5	27.7	3788.0	1.4	9.3

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
5	8.60	-
7	8.52	-
14	8.55	-
28	8.55	-
56	8.55	1.1
91	8.60	1.4
158	8.74	44.5

Résultats de l'altération du verre TD7 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD7	
Référence de l'essai	1LK7	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.071	m2/g
Surface spécifique BET	0.144	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	39.9	cm-1
desité	2.8	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Fe
0	0.7	< 0.1	6.2	< 0.1	< 0.1
5	8.7	< 0.1	143.9	0.8	0.1
7	11.5	0.3	182.2	0.9	0.2
14	13.7	0.2	259.7	0.9	0.2
28	17.4	0.2	375.4	1.0	0.3
56	35.7	0.4	596.2	1.1	0.3
91	47.6	0.4	799.2	0.8	0.1
158	42.2	0.4	1084.5	0.5	0.1

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
5	7.02	-
7	6.95	0.6
14	7.13	0.5
28	6.82	0.5
56	7.04	0.9
91	7.20	0.9
158	6.40	0.8

Résultats de l'altération du verre TD7 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD7	
Référence de l'essai	2LK7	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.071	m2/g
Surface spécifique BET	0.144	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	39.9	cm-1
desité	2.8	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Fe
0	6.7	< 0.1	59.6	0.4	< 0.1
5	31.3	0.4	147.8	10.7	2.4
7	36.5	0.3	186.0	12.1	2.9
14	37.2	0.4	217.3	11.8	3.1
28	39.8	0.4	257.1	12.1	3.4
56	42.1	0.4	324.4	11.6	3.2
91	43.7	0.5	383.8	11.0	2.9
158	55.8	0.5	444.2	11.1	2.7

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
5	8.4	0.9
7	8.59	0.7
14	8.53	0.8
28	8.66	0.9
56	8.53	1.0
91	8.70	1.0
158	9.25	1.0

Résultats de l'altération du verre TD7 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Caractéristiques du matériau		
Référence du matériau	TD7	
Référence de l'essai	3LK7	
Plage granulométrique:	20-40	µm
Surface spécifique géo	0.071	m2/g
Surface spécifique BET	0.144	m2/g

Paramètres de l'essai		
masse poudre	3.45	g
V solution :	80	cm3
S/V initial	39.9	cm-1
desité	2.8	cm-1
Température	90	°C

CONCENTRATIONS (mg/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Fe
0	< 0.1	< 0.1	2413.3	< 0.1	< 0.1
5	60.8	< 0.1	2616.2	20.2	0.9
7	69.7	< 0.1	2967.8	22.2	0.8
14	72.3	< 0.1	2978.8	21.9	0.5
28	71.8	< 0.1	2970.8	21.4	0.8
56	80.6	< 0.1	3252.7	21.6	0.2
91	113.7	< 0.1	3293.3	30.4	0.2
158	168.7	0.9	4520.1	29.3	< 0.1

% de verre altéré

Jours	pH	% VA (B)
5	8.4	-
7	8.59	-
14	8.53	-
28	8.66	-
56	8.53	-
91	8.70	-
158	9.25	1.4

Annexe 5 : Résultats des simulations

Cette annexe regroupe toutes les valeurs des activités des éléments en solutions (mmol/L) calculés avec le modèle GRAAL.

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD1 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Fe
0	1E-22	6.4E-21	0.27	6.2E-13	1E-22	7.2E-19
3.0417	1.65594	0.01457	0.43791	0.00215	0.26876	1.6E-08
6.8542	1.65594	0.01457	0.43791	0.00215	0.26876	1.6E-08
13.8229	1.65594	0.01457	0.43791	0.00215	0.26876	1.6E-08
21.0625	1.65594	0.01457	0.43791	0.00215	0.26876	1.6E-08
27.9271	1.65594	0.0145723	0.437913	0.00215024	0.26876	1.6192E-08
69.8403	1.65594	0.0145723	0.437913	0.00215024	0.26876	1.6192E-08
90.8542	1.65594	0.0145723	0.437913	0.00215024	0.26876	1.6192E-08
192.083	1.65594	0.0145723	0.437913	0.00215024	0.26876	1.6192E-08

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD1 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Fe
0	1.1E-22	3E-22	2.59	6.5E-13	1.4E-22	0
3.024	2.29521	0.02262	2.85069	0.06789	0.00367	0
7.101	2.29521	0.02262	2.85069	0.06789	0.00367	0
13.858	2.29521	0.02262	2.85069	0.06789	0.00367	
20.983	2.29521	0.02262	2.85069	0.06789	0.00367	0
27.983	2.29521	0.02262	2.85069	0.06789	0.00367	0
90.805	2.29521	0.02262	2.85069	0.06789	0.00367	0
227.066	2.29521	0.02262	2.85069	0.06789	0.00367	0

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD1 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Fe
0	6.9E-20	0	105	7.3E-13	0	0.0001
3.024	24.1378	2.36114	21.9446	0.07588	0.00863	1.9E-05
7.101	32.4827	2.68802	13.4566	0.0921	0.00499	6.3E-06
13.858	33.4314	2.71654	12.8482	0.09386	0.00475	2.8E-06
20.983	33.4449	2.71694	12.8399	0.09388	0.00474	2.7E-06
27.983	33.4451	2.71694	12.8398	0.09388	0.00474	2.7E-06
90.805	33.4451	2.71694	12.8398	0.09388	0.00474	2.7E-06
213.215	33.4451	2.71694	12.8398	0.09388	0.00474	2.7E-06

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD2 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Jours	Si	B	Na	Ca	Fe
0	0	5.8E-21	20	0	5.08E-19
3.0417	5.12639	0.04678	20.6219	0.99551	1.01E-08
6.8542	5.12907	0.04681	20.6222	0.99603	1.01E-08
13.8229	5.12907	0.04681	20.6222	0.99603	1.01E-08
21.0625	5.12907	0.04681	20.6222	0.99603	1.01E-08
27.9271	5.12907	0.0468057	20.6222	0.996025	1.01E-08
69.8403	5.12907	0.0468057	20.6222	0.996025	1.01E-08
90.8542	5.12907	0.0468057	20.6222	0.996025	1.01E-08
192.1	5.12907	0.0468057	20.6222	0.996025	1.01E-08

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD2 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Jours	Si	B	Na	Ca	Fe
0	1	1.9E-22	2.59	0	2E-15
3.024	7.18242	0.08058	3.66111	0.39104	3.1E-08
7.101	7.1825	0.08058	3.66113	0.39103	3.1E-08
13.858	7.1825	0.08058	3.66113	0.39103	3.1E-08
20.983	7.1825	0.08058	3.66113	0.39103	3.1E-08
27.983	7.1825	0.08058	3.66113	0.39103	3.1E-08
90.806	7.1825	0.08058	3.66113	0.39103	3.1E-08
227.066	7.1825	0.08058	3.66113	0.39103	3.1E-08

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD2 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Jours	Si	B	Na	Ca	Fe

0	9.8E-21	0	104	0	2.3E-13
3.024	86.8685	1.04642	117.91	0.02744	1.9E-06
7.101	88.7041	1.06855	118.204	0.02696	9E-07
13.858	88.7274	1.06883	118.208	0.02695	8.7E-07
20.983	88.7274	1.06883	118.208	0.02695	8.7E-07
27.983	88.7274	1.06883	118.208	0.02695	8.7E-07
90.806	88.7274	1.06883	118.208	0.02695	8.7E-07
227.066	88.7274	1.06883	118.208	0.02695	8.7E-07

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD3 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Fe	Mg
0	1E-22	5.9E-21	12	1.1E-12	9.8E-23	1E-05	9.8E-23
3.0417	1.65723	0.01906	12.1576	0.00228	0.26764	0.22357	0.28372
6.8542	1.65723	0.01906	12.1576	0.00228	0.26764	0.22357	0.28372
13.8229	1.65723	0.01906	12.1576	0.00228	0.26764	0.22357	0.28372
21.0625	1.65723	0.01906	12.1576	0.00228	0.26764	0.22357	0.28372
27.9271	1.65723	0.0190582	12.1576	0.00228443	0.267643	0.22357	0.283718
69.8403	1.65723	0.0190582	12.1576	0.00228443	0.267643	0.22357	0.283718
90.8542	1.65723	0.0190582	12.1576	0.00228443	0.267643	0.22357	0.283718
192.083	1.65723	0.0190582	12.1576	0.00228443	0.267643	0.22357	0.283718

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD3 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Fe	Mg
0	5.9E-20	1.7E-22	2.5	6.6E-13	0	0	0
3.024	2.29565	0.05447	2.9504	0.06794	0.00368	0	0
7.101	2.29565	0.05447	2.9504	0.06794	0.00368	0	0
13.858	2.29565	0.05447	2.9504	0.06794	0.00368	0	0
20.983	2.29565	0.05447	2.9504	0.06794	0.00368	0	0
27.983	2.29565	0.05447	2.9504	0.06794	0.00368	0	0
90.806	2.29565	0.05447	2.9504	0.06794	0.00368	0	0
227.066	2.29565	0.05447	2.9504	0.06794	0.00368	0	0

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD3 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Fe	Mg
0	6.9E-20	0	105	7E-13	0	1E-05	0

2.917	8.54569	3.74354	27.4135	0.16562	0.0033	1.5E-05	0
7.042	12.8755	4.43589	15.0069	0.19453	0.00177	8E-06	0
14.042	14.3182	4.57597	12.8973	0.20308	0.00152	6.8E-06	0
21.115	14.4351	4.58628	12.7496	0.20375	0.0015	6.7E-06	0
27.896	14.4445	4.58711	12.7377	0.20381	0.0015	6.7E-06	0
90.938	14.4454	4.58719	12.7367	0.20381	0.0015	6.7E-06	0
213.938	14.4454	4.58719	12.7367	0.20381	0.0015	6.7E-06	0

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD4 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Jours	Si	B	Na	Fe
0	0	5.6E-21	32	5.1E-19
3.04	5.12759	0.04335	36.5326	1E-08
6.8542	5.13021	0.04337	39.2668	1E-08
13.8229	5.13068	0.04338	43.9159	1E-08
21.0625	5.13116	0.04338	49.0956	1E-08
27.9271	5.13156	0.0433828	53.7805	1.01E-08
69.8403	5.13363	0.0434003	82.5302	1.01E-08
90.8542	5.13446	0.0434073	96.6398	1.01E-08
192	5.13747	0.0434328	166.316	1.01E-08

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD4 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Jours	Si	B	Na	Fe
0	0	2E-22	0	5.6E-10
3.024	7.15799	0.06051	3.38621	3.1E-08
7.101	7.15799	0.06051	3.38621	3.1E-08
13.858	7.15799	0.06051	3.38621	3.1E-08
20.983	7.15799	0.06051	3.38621	3.1E-08
27.983	7.15799	0.06051	3.38621	3.1E-08
90.806	7.15799	0.06051	3.38621	3.1E-08
226.441	7.15799	0.06051	3.38621	3.1E-08

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD4 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Jours	Si	B	Na	Fe
0	4.6E-20	0	105	6.6E-13
2.917	89.1675	0.75383	147.182	1.2E-06

7.042	89.5706	0.75724	147.373	8.8E-07
14.042	89.5713	0.75725	147.373	8.8E-07
21.115	89.5713	0.75725	147.373	8.8E-07
27.896	89.5713	0.75725	147.373	8.8E-07
90.938	89.5713	0.75725	147.373	8.8E-07
213.25	89.5713	0.75725	147.373	8.8E-07

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD5 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Jours	Si	B	Na	Al
0	1E-22	6.5E-21	1.2E-22	6.8E-13
3.042	1.0965	0.01328	7.25381	0.27843
6.854	1.1839	0.01718	15.7552	0.12554
13.823	1.25792	0.01938	30.8742	0.06442
21.063	1.30273	0.02044	45.9986	0.0438
27.927	1.3353	0.0211377	61.1204	0.0334088
69.84	1.44393	0.0232107	151.785	0.0143578
90.854	1.47657	0.0237901	197.08	0.0113198
192.08	1.5743	0.0254672	414.618	0.00575725

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD5 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Jours	Si	B	Na	Al
0	0	3.1E-22	2.6	6.5E-13
2.917	1.98567	0.02582	3.74338	0.39567
7.042	1.98567	0.02582	3.74338	0.39567
14.042	1.98567	0.02582	3.74338	0.39567
21.115	1.98567	0.02582	3.74338	0.39567
27.896	1.98567	0.02582	3.74338	0.39567
90.5	1.98567	0.02582	3.74338	0.39567
213.215	1.98567	0.02582	3.74338	0.39567

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD5 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Jours	Si	B	Na	Al
0	0	1.3E-22	105	7E-13
2.917	44.4936	0.72225	125.928	0.00943
7.042	44.5011	0.72237	125.932	0.00943

14.042	44.5011	0.72237	125.932	0.00943
21.115	44.5011	0.72237	125.932	0.00943
27.896	44.5011	0.72237	125.932	0.00943
90.938	44.5011	0.72237	125.932	0.00943
212.5	44.5011	0.72237	125.932	0.00943

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD6 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca
0	9.8E-23	6.3E-21	1	5.6E-13	1.1E-22
5	1.29406	0.01643	1.60564	0.04152	0.01074
6.976	1.29406	0.01643	1.63155	0.04154	0.01075
13.997	1.29403	0.01643	1.72226	0.04159	0.01078
27.979	1.29397	0.01643	1.90367	0.04169	0.01083
56.014	1.29386	0.0164338	2.26647	0.0418758	0.01093
90.979	1.29374	0.0164331	2.71996	0.0420906	0.0110437
158.045	1.29353	0.0164317	3.588	0.0424587	0.0112381

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD6 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca
0	0	3.1E-22	2.592	6.6E-13	2.4E-22
5	2.35774	0.03005	3.58083	0.05018	0.00677
6.976	2.35774	0.03005	3.58083	0.05018	0.00677
13.997	2.35774	0.03005	3.58083	0.05018	0.00677
27.979	2.35774	0.03005	3.58083	0.05018	0.00677
56.014	2.35774	0.03005	3.58083	0.05018	0.00677
90.979	2.35774	0.03005	3.58083	0.05018	0.00677
158.045	2.35774	0.03005	3.58083	0.05018	0.00677

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD6 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca
0	0	1.3E-22	105	7E-13	3.8E-22
5	43.6008	1.17586	109.054	0.01083	0.00046
6.976	43.6065	1.17601	109.055	0.01082	0.00046
13.997	43.6067	1.17602	109.055	0.01082	0.00046

27.979	43.6067	1.17602	109.055	0.01082	0.00046
56.014	43.6067	1.17602	109.055	0.01082	0.00046
90.979	43.6067	1.17602	109.055	0.01082	0.00046
158.045	43.6067	1.17602	109.055	0.01082	0.00046

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD7 en conditions statiques (90°C, pH 7)

Jours	Si	B	Na	Al	Fe
0	4.6E-20	6.3E-21	0.027	6.6E-13	1E-06
5	1.65585	0.01886	1.35041	0.00215	1E-06
6.976	1.65585	0.01886	1.35041	0.00215	1E-06
13.997	1.65585	0.01886	1.35041	0.00215	1E-06
27.979	1.65585	0.01886	1.35041	0.00215	1E-06
56.014	1.65585	0.0188569	1.35041	0.0021474	0.00000104
90.979	1.65585	0.0188569	1.35041	0.0021474	0.00000104
158.045	1.65585	0.0188569	1.35041	0.0021474	0.00000104

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD7 en conditions statiques (90°C, pH 8,5)

Jours	Si	B	Na	Al	Fe
0	5.7E-20	1.7E-22	2.59	6.5E-13	1E-06
5	2.30091	0.0262	4.42896	0.06851	1.1E-06
6.976	2.30091	0.0262	4.42896	0.06851	1.1E-06
13.997	2.30091	0.0262	4.42896	0.06851	1.1E-06
27.979	2.30091	0.0262	4.42896	0.06851	1.1E-06
56.014	2.30091	0.0262	4.42896	0.06851	1.1E-06
90.979	2.30091	0.0262	4.42896	0.06851	1.1E-06
158.045	2.30091	0.0262	4.42896	0.06851	1.1E-06

Résultats de la simulation de l'altération du verre TD7 en conditions statiques (90°C, pH 10)

Jours	Si	B	Na	Al	Fe
0	6.7E-20	0	105	6.8E-13	1E-06
5	44.9592	0.83455	135.246	0.00881	2.2E-06
6.976	44.9594	0.83455	135.247	0.00881	2.2E-06
13.997	44.9594	0.83455	135.247	0.00881	2.2E-06
27.979	44.9594	0.83455	135.247	0.00881	2.2E-06

56.014	44.9594	0.83455	135.247	0.00881	2.2E-06
90.979	44.9594	0.83455	135.247	0.00881	2.2E-06
158.045	44.9594	0.83455	135.247	0.00881	2.2E-06

Expériences de la littérature : résultats expérimentaux et simulations

Nom de l'expérience	S/V (cm^{-1})	Température (°C)	$pH_{90°C}$ max	Référence
5-Fe^{III} ATM	5	90	9,2	(Parruzot 2014)
BG_B 90°C	1002	90	9,2	(Parruzot et al. 2015)
VB Techer	0,5	90	8,9	(Techer 1999)
SV1	0,7	90	8,9	(Verney-Carron, Vigier, and Millot 2011)
SV2	7,4	90	9	(Verney-Carron, Vigier, and Millot 2011)

5-Fe^{III} ATM :

Durée (j)	Na exp (mmol/L)	Na calc (mmol/L)
35	0.17	0.22
63	0.17	0.22
90	0.18	0.22
122	0.19	0.22
147	0.20	0.22
171	0.20	0.22

BG_B 90°C :

Durée j	Si exp mmol/L	B exp mmol/L	Na exp mmol/L	Si calc mmol/L	B calc mmol/L	Na calc mmol/L
1	0.91	0.54	1.58	1.81	0.07	0.22
3	1.11	0.73	2.02	1.81	0.07	0.22
7	1.19	0.85	2.25	1.81	0.07	0.22
14	1.22	0.96	2.49	1.81	0.07	0.22
28	1.27	1.06	2.70	1.81	0.07	0.22
53	1.32	1.18	2.97	1.81	0.07	0.22
182	1.38	1.34	3.47	1.81	0.07	0.22
365	1.78	1.46	3.70	1.81	0.07	0.22
553	2.25	1.64	4.34	1.81	0.07	0.22
780	2.78	1.62	4.20	1.81	0.07	0.22
906	3.49	1.73	4.12	1.81	0.07	0.22

VB Techer :

Durée j	Si exp mmol/L	Al exp mmol/L	Na exp mmol/L	Li exp mmol/L	Ca exp mmol/L	pH exp
3	0.44	0.11	0.05	0.08	0.14	8.90
7	0.59	0.13	0.07	0.09	0.15	8.80
14	0.57	0.12	0.07	0.10	0.16	8.80
28	0.56	0.13	0.09	0.10	0.17	8.75
56	0.58	0.12	0.08	0.13	0.17	8.77
91	0.59	0.11	0.13	0.12	0.17	8.90
112	0.67	0.12	0.15	0.12	0.16	8.60

Durée j	Si calc mmol/L	Al calc mmol/L	Na calc mmol/L	Li calc mmol/L	Ca calc mmol/L	pH calc
3	1.10	0.03	0.18	0.15	0.02	8.14
7	1.65	0.03	0.27	0.22	0.03	8.17
14	1.93	0.02	0.31	0.26	0.03	8.17
28	1.99	0.02	0.32	0.27	0.03	8.18
56	1.99	0.02	0.32	0.27	0.03	8.18
91	1.99	0.02	0.32	0.27	0.03	8.18
112	1.99	0.02	0.32	0.27	0.03	8.18

SV1 :

Durée j	Si exp mmol/L	Ca exp mmol/L	Na exp mmol/L	Li exp mmol/L	pH exp
1	0.20	0.00	0.04	0.02	8.10
3.3	0.35	0.08	0.05	0.04	8.70
8.3	0.41	0.10	0.08	0.06	8.80
15.2	0.45	0.00	0.11	0.07	8.50
25.1	0.50	0.10	0.09	0.07	8.80
63.3	0.53	0.12	0.15	0.10	8.90

Durée j	Si calc mmol/L	Ca calc mmol/L	Na calc mmol/L	Li calc mmol/L	pH calc
1	0.61	0.03	0.09	0.08	8.16
3.3	1.25	0.02	0.20	0.17	8.15
8.3	1.75	0.03	0.28	0.24	8.17
15.2	1.93	0.03	0.31	0.26	8.17
25.1	1.98	0.03	0.32	0.27	8.18
63.3	1.99	0.03	0.32	0.27	8.18

SV2 :

Durée j	Si exp mmol/L	Ca exp mmol/L	Na exp mmol/L	Li exp mmol/L	pH exp
1	0.41	0.12	0.08	0.06	8.80
3	0.45	0.00	0.10	0.09	8.50
8	0.47	0.12	0.13	0.11	8.90
15	0.50	0.13	0.16	0.13	9.00
25	0.58	0.15	0.17	0.13	9.00
63	0.54	0.16	0.21	0.19	9.10

Durée j	Si calc mmol/L	Ca calc mmol/L	Na calc mmol/L	Li calc mmol/L	pH calc
1	1.94	0.03	0.31	0.26	8.17
3	1.99	0.03	0.32	0.27	8.18
8	1.99	0.03	0.32	0.27	8.18
15	1.99	0.03	0.32	0.27	8.18
25	1.99	0.03	0.32	0.27	8.18
63	1.99	0.03	0.32	0.27	8.18

Résumé :

Cette thèse adapte le modèle GRAAL, initialement dédié à la prédiction du comportement à long terme des verres nucléaires type R7T7, à l'étude de l'altération des verres basaltiques, matériaux considérés comme des analogues naturels des verres nucléaires. Cette thèse cherche à valider les hypothèses fondatrices du modèle GRAAL et évaluer sa robustesse en l'appliquant aux verres basaltiques. Pour ce faire, deux axes de recherche sont suivis. Le premier consiste à reparamétrer le modèle GRAAL pour le verre basaltique. Le travail de description de la couche amorphe qui se forme durant l'altération du verre, a été entrepris aux moyen d'expériences de lixiviation de verres basaltiques simplifiés à 90°C et différents pH (7 ; 8,5 et 10). Des fortes analogies observées sur le comportement des éléments ont permis de conserver une partie du paramétrage du modèle GRAAL dédié aux verres nucléaires. Des expériences ont également été conduites pour affiner la compréhension des mécanismes d'altération à long terme du verre basaltique. A fort progrès de réaction, l'altération du verre basaltique n'est pas limitée par un mécanisme diffusif, comme c'est le cas pour le verre nucléaire, mais par une très lente hydrolyse du réseau vitreux entretenue par la précipitation de phases secondaires. Ainsi une modification de la loi cinétique de dissolution du verre a été réalisée.
Le modèle, reparamétré avec la même méthodologie que celle employée pour le paramétrer pour le modèle de verre nucléaire parvient à rendre compte avec justesse de l'altération du verre basaltique pour les pH faiblement basiques, renforçant ainsi la confiance que l'on peut accorder au modèle sur les prédictions liées au verre nucléaire.

Mots clés : Verre basaltique, altération, analogue naturel, comportement à long terme, modélisation

Abstract:

This thesis adapts the GRAAL model, initially dedicated to the prediction of the long-term behavior of nuclear glasses, to basaltic glasses.

This thesis intends to validate the relevance of the founding hypotheses of the GRAAL model as well as to assess its robustness. To achieve this, two lines of research were carried out simultaneously. The first was to re-parameterize the GRAAL model for basaltic glass compositions. To describe the amorphous layer formed during glass alteration, simple basaltic glasses were leached at 90 ° C and various pH (7, 8.5 and 10). Strong analogies observed on the behavior of the elements allowed to preserve a part of the parameterization of the GRAAL model. Experiments have also been conducted to improve the understanding of the mechanisms of basaltic glasses alteration in silica saturated conditions. It is shown that alteration of the basaltic glass is not limited by a diffusive mechanism like nuclear glass, but by a very slow hydrolysis of the vitreous network sustained by the precipitation of secondary phases. Thus, a modification of the kinetic law of the model controlling the dissolution of the glass was carried out.

The model, then, accurately accounts for the alteration of basaltic glass in slightly alkaline conditions, thus reinforcing the confidence that can be given to the model on the predictions related to nuclear glasses.

Keywords: Basaltic glass, leaching, natural analog, long term behavior, modeling