Étude de la dissolution de verres borosilicatés en présence de minéraux magnésiens modèles représentatifs des minéraux de l'argilite du Callovo-Oxfordien

Mathieu Debure

▶ **To cite this version:**

Mathieu Debure. Étude de la dissolution de verres borosilicatés en présence de minéraux magnésiens modèles représentatifs des minéraux de l'argilite du Callovo-Oxfordien. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012. Français. NNT : 2012ENMP0047 . pastel-00797458

HAL Id: pastel-00797458
https://pastel.hal.science/pastel-00797458

Submitted on 6 Mar 2013

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.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

Ecole doctorale n° 398 : Géosciences et Ressources Naturelles

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité "Hydrologie et hydrogéologie quantitatives"

présentée et soutenue publiquement par

Mathieu DEBURE

Le 03 octobre 2012

Etude de la dissolution de verres borosilicatés en présence de minéraux magnésiens modèles représentatifs des minéraux de l'argilite du Callovo-Oxfordien

Directeur de thèse : **Laurent DE WINDT**
Co-encadrement de la thèse : **Pierre FRUGIER**

Jury

M. Bertrand FRITZ, Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
M. Pierre VAN ISEGHEM, Professeur, BNEN (Belgique)	Rapporteur
M. Abdesselam ABDELOUAS, Professeur, Ecole des Mines de Nantes	Président du jury
M. Olivier BILDSTEIN, Docteur-Ingénieur, CEA	Examinateur
M. Laurent DE WINDT, Maître de recherche, Ecole des Mines de Paris	Examinateur
M. Pierre FRUGIER, Docteur-Ingénieur, CEA	Examinateur
Mme Stéphanie LECLERCQ, Docteur-Ingénieur, EDF	Examinateur
Mme Christelle MARTIN, Docteur-Ingénieur, ANDRA	Examinateur

MINES ParisTech
Centre de Géosciences/Hydrodynamique et Réactions
35, rue Saint-Honoré – 77305 Fontainebleau Cedex - France

T H E S E

Remerciements

Je remercie mes encadrants de thèse, Laurent De Windt et Pierre Frugier, pour m'avoir suivi, encouragé et pour avoir répondu à mes interrogations tout au long de ce travail. Leur implication dans ce sujet m'a permis de progresser chaque jour tant en modélisation que sur les autres aspects nécessaires à ce travail.

Je tiens ensuite à remercier Bertrand Fritz et Pierre Van Iseghem pour avoir accepté de juger ce travail et pour toute l'attention qu'ils y ont portés. Je remercie également Abdesselam Abdelouas, Olivier Bildstein, Stéphanie Leclercq et Christelle Martin d'avoir pris part à l'examen de cette thèse.

Je remercie également les représentants des différents partenaires qui ont financé et suivi cette thèse : Stéphane Gin et Isabelle Ribet au CEA Marcoule, Jean-Eric Lartigue au CEA Cadarache, Nicolas Michau et Christelle Martin à l'ANDRA et Stéphanie Leclercq et François Foct à EDF.

Cette thèse s'est déroulée au CEA de Marcoule. Je remercie donc Bruno Lorrain pour avoir accueilli « l'enfant du pays » au sein de son service (SECM). Je voudrais remercier tous les membres du laboratoire LCLT sauf un comme dirait chouchou. Merci à Stéphane Gin de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire et d'avoir ramené ces douceurs chinoises qui ont pimenté l'accueil des nouveaux arrivants. Merci à Florence Bruguier pour m'avoir accompagné à mes débuts au labo, à Jean-Pierre Mestre pour le temps passé au MEB à ne parfois rien voir mais aussi et peut-être surtout pour ses blagounettes. Merci également à Chantal Sanchez pour son « support technique », à Jean-Louis pour sa disponibilité et pour le suivie des expériences qui je l'espère seront exploitées après mon départ. Sans eux les étés n'auraient pas eu la même fraicheur. Je tiens également à remercier Frédéric Bouyer pour son aide lors de l'installation d'Hytec, pour ses conseils précieux sur Linux. Un merci spécial à Nicole Godon pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour avoir pris le temps de répondre à mes questions tout au long de ces trois années. Merci également à Patrick Jollivet pour sa disponibilité, à Diane Rebisoul (une chanson ?), aux filles de l'ICP (Géraldine Parisot et Sandra Contat), à Frédéric Angeli, Céline Marcou, Yves Minet, et aux secrétaires Nadine Daini-Staub, Marie Jauffret, Reine Legrand et Anne-Sophie Guérin qui se sont arrachées les cheveux sur mes missions.

Un grand merci à tous les stagiaires, BTS/ingénieurs en alternance, thésards postdocs présents ou anciens qui sont passés par le labo : Bruno Thien, Boris Bergeron, Amandine Sabadel, Estelle Molières, Ibrahim Matar, Jean-Marie Bucaille, Estelle Gasnier, Guillaume Garaix, Julie Charles, Isabelle Planes, Vanessa Tormos, Xavier Beaudoux… mais aussi à ceux des autres labo : Abde, Amélie, Hassiba, Prune, Jean-baptiste, Seif, Adrien, Emilie, Cédric, David… sans qui cette thèse aurait été différente.

Je remercie du fond du cœur l'équipe « projet ». Malgré certaines embuches qui ont piqué, la gestion très flexible nous a permis de ne pas finir sur le carreau.

Concernant les autres laboratoires du CEA, je tiens à remercier Virginie Ansault et Sylvain Mure pour l'élaboration des verres, Nicolas Massoni pour le temps passé sur le Rietveld et la DRX, Myriam

Chartier et Nicolas Bousquet pour leur support sur la DRX ainsi que Lionel Campaillot pour ses conseils sur le MEB et l'IR. Merci également à Joël Faure et Emmanuel Excofier pour le temps passé sur la caractérisation des frittés et la réalisation des dosages issus des attaques acides.

De nombreuses personnes extérieures m'ont aidé lors de cette thèse. Je remercie les personnes au LEM de Nancy qui m'ont accueilli pour me former à la purification de l'argilite du COx : Manuel Pelletier, Renaud Glay et particulièrement Camille Rivard qui a pris le temps de répondre à mes questions diverses et variées. Merci également à Martiane Cabié et Michaël Jublot de l'université Paul Cézanne de Marseille pour le temps qu'ils ont pris afin de réaliser les analyses MET et de répondre à mes questions. Merci à Laurent Dupuy de Biophy sans qui les caractérisations par TOF-SIMS n'auraient pu être réalisées.

Je remercie également Dominique Vassiliadis au centre de Géosciences de Fontainebleau pour sa disponibilité et sa bonne humeur. Ton aide m'a été précieuse, comme à tous les thésards je pense, surtout ne change rien.

Certains doivent se dire mince, il m'a oublié mais on garde souvent les meilleurs pour la fin ! Je commencerais d'abord par Virginie l'informaticienne avec son sens aigu du goût qui nous aura bien fait rire, sans oublier Sara Depierre connue pour le fameux tea time. Pour finir, j'aimerais remercier mes co-bureau préférés sans qui cette thèse n'aurait pas été la même : le fils de la main droite (Benjamin Fleury) et la fabrique en thym (Quentin Fabry). Il est maintenant tant de conclure afin que toi cher lecteur tu puisses t'abreuver de sciences non sans une dernière salve de remerciements.

Une petite pensée pour mes collègues avignonnais et pour mes colocataires qui se sont succédés et qui m'ont supporté tous les jours : Milène, Ségolène, Rudy, Marion, Michaël et Chloé. Tout cela n'aurait pas été possible sans mes parents, mon frère et mes amis normands sans qui les retours au pays auraient été monotones, un grand merci à eux. Pour finir en beauté, merci à Elise tout simplement d'être là.

Table des matières

INTRODUCTION **9**

CHAPITRE 1: ETUDES DU COMPORTEMENT A LONG TERME DES VERRES NUCLEAIRES EN CONDITIONS DE STOCKAGE GEOLOGIQUE **13**

A. CONTEXTE **13**

1. L'ENERGIE, LE NUCLEAIRE ET LA GESTION DES DECHETS EN FRANCE 13
2. LE CADRE LEGISLATIF 14
3. LE CONTEXTE GEOLOGIQUE 14
4. LE CONCEPT DE STOCKAGE 16
5. LES VERRES 18
   a. La matrice de confinement *18*
   b. La composition des verres étudiés *18*

B. PHENOMENES ET MECANISMES D'ALTERATION DU VERRE EN MILIEU CONFINES **20**

1. L'INTERDIFFUSION 21
2. VITESSE INITIALE DE DISSOLUTION, V_0 22
3. LA CHUTE DE VITESSE 24
4. LA VITESSE RESIDUELLE 25
5. LA REPRISE D'ALTERATION 26

C. LA PELLICULE D'ALTERATION **27**

1. LE VERRE HYDRATE 27
2. LA COUCHE AMORPHE : D'UNE COUCHE APPAUVRIE A UNE COUCHE PASSIVANTE 27
3. LES PHASES CRISTALLISEES 28
   a. La structure des phyllosilicates *29*
   b. La classification des phyllosilicates *31*
   c. La synthèse des phyllosilicates *31*

D. INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT SUR L'ALTERATION DU VERRE **33**

1. LES MATERIAUX DU CHAMP PROCHE 33
2. LE CAS DU MAGNESIUM 33
3. SPHERE D'INFLUENCE DES MATERIAUX DU CHAMP PROCHE 34

E. LES DIFFERENTES APPROCHES DE MODELISATION **35**

1. LES MODELES OPERATIONNELS (MOP) 35
   a. Le modèle V_0S *36*
   b. Le modèle $V_0 \rightarrow Vr$ *36*
2. LES MODELES MECANISTIQUES 37

F. LES CODES PERMETTANT UNE MODELISATION COUPLEE CHIMIE-TRANSPORT **40**

1. LES CODES GEOCHIMIQUES 40
2. LES CODES COUPLES CHIMIE-TRANSPORT 41

CHAPITRE 2: METHODOLOGIE : INTERACTIONS VERRE/MINERAUX D'ENVIRONNEMENT **45**

A. APPROCHE RETENUE **45**

1. VERRES ET MINERAUX MAGNESIENS UTILISES 46
   a. Elaboration des verres *46*
   b. Les carbonates magnésiens *47*
   c. Les minéraux argileux du COx *47*

2. La procedure experimentale 49
3. Expressions des resultats 50
4. Diagnostics geochimiques 50

B. METHODES DE CARACTERISATION EMPLOYEES 51

1. Spectroscopie d'emission atomique a plasma a couplage inductif (ICP-AES) 51
a. Principe 51
b. Incertitude sur la mesure 51
2. Analyseur de carbone (COT-metre) 52
a. Principe 52
b. Préparation de l'échantillon 52
3. Microscopie electronique a balayage (MEB) 52
a. Principe 52
b. Préparation de l'échantillon 53
4. Diffraction des rayons X (DRX) 53
a. Principe 53
b. Préparation de l'échantillon 54
5. Spectroscopie de masse des ions secondaires a mesure de temps de vol (TOF-SIMS) 56
a. Principe 56
b. Etude de la pellicule d'altération 56
c. Préparation de l'échantillon et condition de la mesure 57
6. Microscopie Electronique a Transmission (MET) 58
a. Principe 58
b. Préparation des échantillons 58
7. Spectroscopie infrarouge a transmission de Fourier (FTIR) 58
a. Principe 59
b. Préparation des échantillons et conditions expérimentales 59

C. CODE DE TRANSPORT REACTIF HYTEC ET LE MODELE GRAAL 60

1. Le code de transport reactif HYTEC 60
a. Processus clefs du transport réactif 60
b. Bases de données thermodynamiques et cinétiques 63
2. Le modele GRAAL 64

CHAPITRE 3: INFLUENCE DE L'HYDROMAGNESITE SUR L'ALTERATION DU VERRE : EXPERIENCES EN BATCH 69

A. CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES ET DIMENSIONNEMENT DES EXPERIENCES 69

B. RESULTATS EXPERIMENTAUX 71

1. L'analyse chimique des experiences V4/EP 71
2. L'experience Hydro/EP 71
a. L'analyse chimique des solutions 71
b. Calcul des indices de saturation 72
c. Caractérisation des solides 73
3. Les experiences verre 4/hydromagnesite 74
a. L'expérience V4-20/Hy 74
b. L'expérience V4-4/Hy 84
c. Conclusion sur les expériences verre 4/hydromagnésite 88
4. Comparaison de l'alteration du verre en fonction de sa composition 90
a. Les épaisseurs d'altération et le pH 90
b. Discussion sur l'effet de la composition 91

C. COMPARAISON MODELISATION/EXPERIENCE V4/HY 92

1. LES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES 92
   a. Les constantes thermodynamiques 92
   b. La réaction de transformation de l'hydromagnésite en magnésite 93
2. LES RESULTATS DE MODELISATION 94
   a. L'expérience hydro/EP 94
   b. L'expérience verre 4/hydromagnésite 95
3. ANALYSE DE SENSIBILITE 101
   a. Les silicates magnésiens 101
   b. L'hydromagnésite et magnésite 102

D. CONCLUSIONS 103

CHAPITRE 4: INFLUENCE DE LA DOLOMITE SUR L'ALTERATION DU VERRE : EXPERIENCES EN BATCH 105

A. DIMENSIONNEMENT DES EXPERIENCES 105

B. RESULTATS EXPERIMENTAUX 109

1. LE COMPORTEMENT DES VERRES 4 ET 7 EN EAU PURE 109
2. EXPERIENCES DOLOMITE/EAU PURE 110
   a. Les analyses chimiques des solutions 110
   b. Analyse des solides 111
   c. Discussion 113
3. EXPERIENCES $V_{CALCIUM}$(V4)/DOLOMITE 113
   a. Analyse des solutions 113
   b. Analyse des solides 116
   c. Discussion 118
4. EFFET DE LA COMPOSITION DU VERRE : CAS D'UN VERRE DEPOURVU DE CALCIUM 119
   a. Analyse des solutions 119
   b. Analyse des solides 122
   c. Discussion 124
5. COMPARAISON DE L'ALTERATION DU VERRE EN FONCTION DU CARBONATE UTILISE 125

C. COMPARAISON MODELISATIONS/EXPERIENCES 126

1. L'EXPERIENCE DOLOMITE A/EAU PURE 127
2. LES EXPERIENCES VERRE 4/DOLOMITE A 129
   a. Diagnostic géochimique 129
   b. Résultats 129
3. LES EXPERIENCES VERRE 7/DOLOMITE A 133
   a. Diagnostic géochimique 133
   b. Résultats 133
4. DISCUSSION DE L'INFLUENCE DE LA DOLOMITE SUR L'ALTERATION DU VERRE 137
5. TESTS DE SENSIBILITE SUR LES PHASES SOLIDES 138
   a. Carbonates 138
   b. Les silicates magnésiens 139

D. CONCLUSIONS 139

CHAPITRE 5: INFLUENCE DE LA FRACTION ARGILEUSE DU CALLOVO-OXFORDIEN (SCOX) SUR L'ALTERATION DU VERRE : EXPERIENCES EN BATCH 143

A. DIMENSIONNEMENT DES EXPERIENCES 143

B. RESULTATS EXPERIMENTAUX DES EXPERIENCES SCOX/EAU PURE 147

C. RESULTATS EXPERIMENTAUX DES EXPERIENCES VERRE/SCOX 151

1. LA DEPENDANCE EN PH 151
2. LE ROLE DE LA QUANTITE D'ARGILE PAR RAPPORT A LA QUANTITE DE VERRE 152
   a. Epaisseurs de verre altéré et pH 152
   b. Les concentrations en solution 154
   c. La caractérisation des solides 157
3. DISCUSSION SUR LES CARACTERISATIONS DES EXPERIENCES 162

D. COMPARAISON EXPERIENCES/MODELISATIONS 165

1. PARAMETRES DE LA MODELISATION 165
2. LES EXPERIENCES VERRE/SCOX 167

E. CONCLUSIONS 171

CHAPITRE 6: INFLUENCE DU TRANSPORT SUR L'ALTERATION DU VERRE : CAS DE L'HYDROMAGNESITE 173

A. CARACTERISTIQUES DE LA CELLULE. 173

B. RESULTATS EXPERIMENTAUX. 176

1. LES ANALYSES CHIMIQUES DE SOLUTION. 176
   a. Présentation des résultats. 176
   b. Discussion relative aux résultats des analyses chimiques. 177
2. CARACTERISATIONS DES SOLIDES. 178
3. ATTAQUE ACIDE 182

C. INTERPRETATIONS ET COMPARAISON AVEC LES EXPERIENCES EN BATCH. 186

1. INTERPRETATION DES EXPERIENCES EN CELLULE DE DIFFUSION. 186
2. COMPARAISON AVEC LES EXPERIENCES EN BATCH. 186
3. LE CAS DE L'EXPERIENCE V/F/H 7 187

D. MODELISATION DES EXPERIENCES EN CELLULE DE DIFFUSION 188

1. LA MODELISATION 2D. 188
2. COMPARAISON DE L'EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN SOLUTION ENTRE LA MODELISATION ET L'EXPERIENCE EN FONCTION DU TEMPS. 190
3. PRECIPITATION ET DISSOLUTION DES SOLIDES. 194
4. GRADIENTS DE CONCENTRATION ENTRE LES COMPARTIMENTS. 198
5. COMPARAISON DES QUANTITES DE VERRE ALTERE ENTRE LES MODELISATIONS EN BATCH ET EN CELLULE DE DIFFUSION. 200
6. ANALYSE DE SENSIBILITE 202
   a. Propriétés de transferts du fritté 202
   b. Les silicates magnésiens. 202
   c. L'hydromagnésite et la magnésite. 203
   d. Calcite ou aragonite ? 204

E. CONCLUSIONS 204

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 207

BIBLIOGRAPHIE 215

ANNEXES 231

Introduction

La production d'énergie nucléaire en France entraîne la formation de nombreux déchets. Ces déchets sont classés selon leur niveau de radioactivité (très faible, faible, moyenne et haute) et la période de décroissance radioactive des principaux émetteurs qu'ils contiennent : on distingue les déchets à vie courte ($t_{1/2}$ < 30 ans, particules β et photons γ), les déchets à vie longue (particules α). Les déchets de haute activité à vie longue (HAVL) sont des déchets ultimes : ils correspondent à des produits non valorisables. Leur dangerosité implique qu'ils soient gérés et confinés afin de garantir la sécurité des populations et de minimiser l'impact sur l'environnement durant des échelles de temps allant de 10 000 ans (temps de retour à la radioactivité de l'uranium naturel) à plusieurs centaines de milliers d'années. La solution envisagée en France pour la gestion de ces déchets est le stockage géologique profond. Dans ce contexte la loi bataille de 1991 avait donné 15 ans à l'Andra afin de démontrer la faisabilité d'un tel stockage. La loi du 28 juin 2006 propose les étapes pour la mise en œuvre d'un stockage dans l'argilite du Callovo Oxfordien en 2025. En outre elle impose la réversibilité du stockage pour 100 ans dans le cas où de nouvelles technologies de retraitement des déchets seraient développées et met en place un échéancier. Les recherches, débutées en 1991 se poursuivent donc actuellement dans l'optique d'une nouvelle démonstration de sûreté et d'un débat public prévu en 2013.

En France, les déchets HAVL sont vitrifiés (verre R7T7) et conditionnés dans un surconteneur en acier non allié afin de répondre aux exigences de sûreté. Le surconteneur est dimensionné pour isoler le verre de l'eau durant la phase dite thermique, phase de décroissance des radionucléides durant laquelle la température du verre est supérieure à 50°C. Après rupture du surconteneur, le verre sera en contact avec les eaux souterraines. L'impact de ces eaux, les variations de composition du verre ainsi que la proximité des matériaux d'environnement doivent être pris en compte pour prédire le terme source, c'est-à-dire le flux de radionucléides dispersables dans l'environnement en fonction du temps. A noter que dans un milieu confiné, la chimie de la solution lixiviante est dépendante des minéraux présents à proximité.

Les propriétés de la roche hôte conditionnent le choix du site. En effet, la très faible dispersion des radionucléides requiert une formation géologique dotée d'une faible perméabilité. L'absence d'activité sismique, d'aquifère ou de failles importantes est nécessaire pour limiter les transferts. La zone ne doit pas non plus présenter de ressource exploitable par l'homme à proximité. Parmi les roches envisagées, l'argilite du Callovo-Oxfordien a été retenue. Celle-ci fait l'objet d'une caractérisation approfondie au sein de laboratoire expérimental souterrain de Meuse/Haute-Marne construit à Bure.

Les argiles augmentent généralement l'altération du verre par rapport à ce qui est observé en eau pure (van Iseghem et al., 1986; Godon et al., 1989b). Des mécanismes de sorption et de précipitation du silicium, et des autres éléments formateurs du verre, sont à l'origine de ces effets.

Parmi les éléments disponibles dans les argiles certains sont susceptibles d'augmenter l'altération du verre. Le magnésium est l'un d'eux. L'effet de cet élément a été mis en évidence lorsqu'il est présent dans la composition du verre (Frugier et al., 2005; Curti et al., 2006) et lorsqu'il provient de la solution (Grambow and Strachan, 1984; Abdelouas et al., 1997; Guittonneau et al., 2010; Thien et al., 2010; Thien, 2010; Jollivet et al., 2012). Le magnésium présent en solution peut se combiner au silicium libéré par le verre pour former des smectites : il contribue ainsi à l'altération du verre. Le magnésium peut également entrer dans la structure de la couche amorphe : son incorporation conduit alors à une augmentation des propriétés de passivation de cette dernière et présente donc un effet bénéfique vis-à-vis de la durabilité chimique du verre (Thien, 2010).

En connaissant l'effet potentiel du magnésium sur l'altération du verre, le problème relatif à sa présence dans la roche hôte est posé. En effet, le magnésium dans l'eau de site risque d'être rapidement consommé. Son renouvellement peut se faire soit par transport ou soit par dissolution locale de minéraux. Dans l'argilite du Callovo-Oxfordien, les illites, les interstratifiés illite/smectite, la dolomite, l'ankérite et les chlorites peuvent apporter du magnésium en solution. Elles représentent respectivement 30, 20, 3, 3 et 2,5 % en masse de l'argilite (Gaucher et al., 2004). Ce travail de thèse se propose donc d'étudier les interactions du verre et de minéraux magnésiens plus ou moins représentatifs du COx.

Les interactions verre/minéraux magnésiens sont complexes et la prédiction du comportement à long terme des verres nécessite de déconvoluer tous les mécanismes mis en jeu. Compte tenu de la complexité du verre R7T7 (> 30 oxydes), il a été choisi de travailler sur des verres de compositions simplifiées. Une démarche de complexification itérative a été adoptée en ce qui concerne le choix des minéraux magnésiens : l'hydromagnésite ($4.Mg(CO_3).Mg(OH)_2.4H_2O$) puis la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) et enfin la fraction argileuse purifiée (notée SCOx) ont été utilisées.

La compréhension des interactions entre le verre et son environnement sur des échelles de temps millénaires nécessite l'utilisation de modèles numériques. Ces derniers visent d'abord à valider les hypothèses mécanistiques faites à partir des expériences en laboratoire puis à prédire le terme source en stockage. Le modèle GRAAL (Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer) est développé dans cette optique (Frugier et al., 2008; Minet et al., 2010). Son développement repose sur une approche classique de complexification progressive dans le but d'explication phénoménologique et de prédiction sur des systèmes inaccessibles à l'expérimentation. Outre l'influence de la chimie, ce modèle permet également la prise en compte du transport des espèces en solution qui peut s'avérer déterminant dans le comportement du verre sur le long terme.

Un aspect essentiel de cette thèse est d'étudier les interactions verre/minéraux et de confronter résultats expérimentaux et modélisations géochimiques. De telles confrontations ont été réalisées dans le cas des interactions ciment/argile (Gaucher and Blanc, 2006; De Windt et al., 2008; Lagneau, 2000) mais aucune étude dans la littérature ne s'attache à la modélisation détaillée de données expérimentales issues des interactions verre/minéraux.

Ce manuscrit de thèse se décompose en six chapitres. Le chapitre 1 détaille le contexte de l'étude. Il dresse un état de l'art sur les mécanismes d'altération du verre, la formation des phases secondaires observées et les modèles de comportement à long terme des verres nucléaires. Le chapitre 2 présente la méthodologie d'étude des interactions verre/minéraux d'environnement ainsi que les outils utilisés : les techniques de caractérisation, le modèle GRAAL et le code géochimique CHESS/HYTEC. Les chapitres 3, 4 et 5 décrivent respectivement les interactions verre/hydromagnésite, verre/dolomite et verre/SCOx. Ils dressent un bilan des mécanismes mis en jeu et proposent une modélisation expliquant les processus mis en jeu. Le chapitre 6 présente un système verre/fritté inerte/hydromagnésite destiné à étudier l'influence du transport sur l'altération du verre et à valider la modélisation couplée chimie-transport.

Chapitre 1: Etudes du comportement à long terme des verres nucléaires en conditions de stockage géologique

Ce chapitre présente le contexte général de cette thèse. A l'issue du retraitement du combustible les déchets de haute activité à vie longue (HAVL) sont vitrifiés. Ce chapitre dresse une bibliographie sur les verres nucléaires (composition, comportement en présence d'eau) ainsi que sur les différentes études qui ont été réalisées afin de comprendre et prédire leur comportement à long terme. Il s'attarde particulièrement sur le verre R7T7 qui est le verre de référence en France pour le stockage des déchets de haute activité et les minéraux du site de stockage potentiel dans l'est de la France (Meuse/Haute-Marne).

A. Contexte

1. L'énergie, le nucléaire et la gestion des déchets en France

La France possède le deuxième parc de réacteurs nucléaires au monde (58 réacteurs) derrière les Etats-Unis (104 réacteurs). L'énergie nucléaire permet à la France de couvrir 78% de ses besoins en électricité. Historiquement, le choix de l'énergie nucléaire a été fait en France dès les années 1960 pour assurer l'indépendance énergétique du pays.

L'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique) estime à 4 millions de tonnes les réserves connues en uranium, ce qui représenterait 20% de l'uranium disponible sur Terre. Avec la technologie actuelle, cet uranium sera consommé en 200 ans. Afin de palier ce problème, de nouveaux réacteurs sont en développement (ITER, surgénérateur, filière thorium). Le fait de maîtriser la fusion conduirait à une énergie quasiment illimitée qui garantirait l'indépendance énergétique de la planète.

L'énergie nucléaire permet à la France de limiter ses rejets en dioxyde de carbone et de respecter le protocole de Kyoto. En effet, même si l'extraction du minerai d'uranium est très coûteuse en termes de bilan carbone, un kilowatt/heure produit à partir d'énergie nucléaire relâche moins de CO_2 que la même quantité d'énergie produite à partir d'énergie fossile.

Malgré ces avantages, le nucléaire a ses détracteurs pour deux raisons majeures : la sûreté des réacteurs et la gestion des déchets radioactifs. Le premier point ne fait pas l'objet de cette thèse mais les évènements récents de Fukushima ont conduit l'ASN (Autorité de Sûreté Nucléaire) à faire un audit du parc des réacteurs nucléaires français. Cet audit a démontré la bonne fiabilité des installations qui ne sont pas placées dans des zones à risques comme c'est le cas au Japon (tsunami, tremblement de terre). Par ailleurs, le dimensionnement des nouveaux réacteurs de génération III prend en compte de tels évènements même lorsqu'il est prévu d'implanter un réacteur dans une zone considérée comme n'étant pas à risque. Ces caractéristiques font de ces réacteurs les plus sûrs au monde mais augmentent considérablement leur prix.

Les déchets nucléaires de haute activité quant à eux sont générés pendant le cycle du combustible et sont séparés en aval. Le procédé de retraitement permet de récupérer 95 % d'uranium et 1 % de

plutonium, les 4% restants étant des produits de fission (Césium, strontium, iode…) et des actinides mineurs (Américium, curium, neptunium). Ces derniers ne sont pas réutilisables comme le plutonium dans le combustible MOx (Mixed OXide) et constituent donc les déchets nucléaires de haute activité à vie longue. Ces déchets sont conditionnés dans des matrices vitreuses en vue d'un stockage géologique profond mais réversible. Le confinement des déchets sous forme solide répond aux exigences de sûreté (e.g. en terme de dispersion), facilite leur manutention et réduit de manière notable leur volume. Ces déchets doivent être stockés au minimum 10 000 ans avant de retrouver un niveau de radioactivité équivalent à celui du minerai d'uranium (Gin, 2001).

2. Le cadre législatif

De nombreuses recherches ont été effectuées sur le devenir de ces déchets dans le cadre de la *loi Bataille* (Loi Bataille, 1991). Les trois axes de recherche dans le cadre de cette loi étaient : la séparation et la transmutation des éléments à vie longue, le stockage géologique profond et l'entreposage en surface. Cette loi avait pour vocation de donner un délai de 15 ans pour effectuer des recherches diversifiées et organisées sur ces thèmes afin que le Parlement français soit en mesure de prendre une décision sur le devenir des déchets nucléaires en France. Les études conduites dans le cadre de la loi Bataille concernaient en particulier le comportement à long terme du verre, matériau de référence en France depuis 1960 pour le confinement des déchets nucléaires de haute activité. La promulgation d'une nouvelle loi le 28 juin 2006 prévoit un échéancier pour la demande d'autorisation de création d'un stockage des déchets nucléaires de haute activité à vie longue.

3. Le contexte géologique

Deux types de milieux géologiques ont été étudiés en France : l'argile et le granite. Les sites de stockage envisagés en milieu granitique n'ont pas reçu l'approbation de la Commission Nationale d'Evaluation (CNE). Les études de l'Andra ont donc été conduites sans démonstration de faisabilité sur ce milieu. Le milieu argileux a fait l'objet d'un plus grand nombre d'investigation grâce à la construction d'un laboratoire souterrain sur le site de Bure (Meuse/Haute-Marne). Les dossiers Argile 2005 (ANDRA, 2005a; ANDRA, 2005b) détaillent les études qui ont été faites et concluent sur le fait que l'argile du Callovo-Oxfordien (COx) présente des caractéristiques favorables pour le stockage des déchets HAVL. Plusieurs études se sont donc concentrées sur la roche du COx et les modifications chimiques et minéralogiques qu'elle pourrait subir lors d'un potentiel stockage (Bildstein et al., 2006; de Combarieu, 2007; Martin et al., 2008; Schlegel et al., 2008).

La couche du COx est géologiquement stable depuis 130 millions d'années et est peu exposée aux séismes. L'argilite du Callovo-Oxfordien s'étend sur une épaisseur d'environ 130 m entre 422 et 554 m de profondeur (cf. Figure 1). D'après Guillemot et al. (2009), la roche est constituée en moyenne de minéraux argileux variés (41 %, illite, interstratifiés illite-smectite, chlorite et kaolinite), de silicate (25 %, quartz, feldspaths potassiques, plagioclases et micas), de carbonates (31 %, calcite, dolomite,

sidérite et ankérite) et de minéraux accessoires (3 %, pyrite, sulfate, phosphates et matière organique) (cf. Tableau 1). La roche ne comporte pas de failles qui favoriseraient la circulation de l'eau. Sa profondeur est suffisante pour ne pas être soumise à l'érosion. Le site ne dispose pas de ressources exploitables à proximité pouvant favoriser les perturbations humaines. Tous ces éléments jouent en faveur de la sûreté du stockage à long terme. De plus, les propriétés de confinement telles que la faible conductivité hydraulique (10^{-12} à 10^{-14} $m.s^{-1}$) et les faibles coefficients de diffusion dans l'argile (D_{eff} = 10^{-11} $m^2.s^{-1}$) s'opposent à la migration des radioéléments. Les nombreuses études de la formation argileuse et de la roche ont mis notamment en évidence l'importante hétérogénéité minéralogique verticale et latérale de la formation (Sammartino et al., 2003; Rousset, 2002; Gaucher et al., 2004). La Figure 1 présente la coupe géologique du site de Bure et la colonne stratigraphique de la formation du Callovo-Oxfordien.

L'échantillon utilisé dans cette étude (cf. chapitre 5) a été prélevé à environ 490 m (au niveau du laboratoire souterrain) et appartient à l'unité stratigraphique C2b1. Les caractéristiques de cette unité sont présentées dans le chapitre 2.

Tableau 1 : Analyse semi-quantitative (pourcentage massique de roche totale) de la composition minéralogique de l'unité C2b1 et de la moyenne de l'argilite du Callovo-Oxfordien au droit du site de Bure (d'après (Guillemot D et al., 2009; Rivard, 2012)).

Minéraux	C2b1	COx
minéraux argileux	49	41
silicates (quartz + feldspaths)	21	25
carbonates	27	31
minéraux accessoires	3	3
Répartition des minéraux argileux		
illite (+ muscovite + biotite)	18	14
illite/smectite	26	23
kaolinite	3	2
chlorite	2	2
Répartition des illites/smectites		
illite/smectite R=0 (désordonnées)	14	-
illite/smectite R=1 (ordonnées)	11	-
illite/smectite indifférenciées	1	-

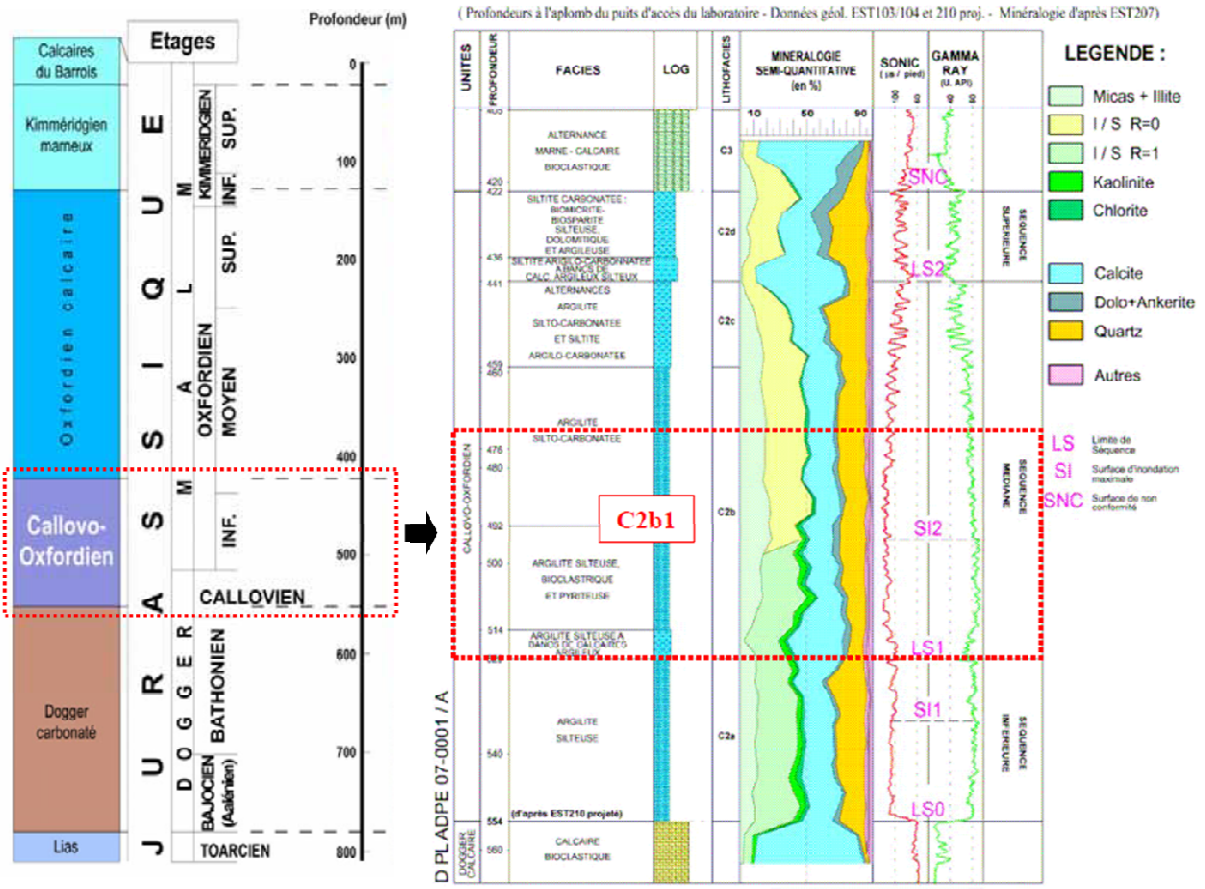


Figure 1 : Coupe géologique des couches géologiques traversées par le puit d'accès et zoom sur le Callovo-Oxfordien à l'aplomb du puits d'accès au laboratoire souterrain (ANDRA, 2005a; Rivard, 2012)

4. Le concept de stockage

Les recherches réalisées dans le cadre de la loi Bataille ont donc conduit l'Andra à mettre au point un concept de stockage appliqué à la couche d'argilite du Callovo-Oxfordien du N.E. du bassin parisien répondant aux exigences de sûreté. Ce concept multi-barrière prévoit la mise en place de plusieurs barrières de confinement retardant le relâchement et limitant la dispersion des radionucléides contenus dans le verre. Concrètement, les colis de déchets HAVL sont introduits dans des surconteneurs en acier faiblement allié, qui sont placés dans des alvéoles horizontales creusées dans l'argilite (cf. Figure 3).

Le colis de déchets HAVL se présente sous la forme d'un conteneur en acier inoxydable dans lequel est coulé le verre avec les radioéléments. Il correspond à la première barrière de confinement. Les autres barrières de confinement sont successivement le surconteneur et l'argilite. Une description détaillée du colis de verre ainsi que du surconteneur est donnée en Figure 2. Le conteneur en acier inoxydable dans lequel est coulé le verre n'est pas considéré comme une barrière par l'Andra : aucune performance ne lui est allouée.

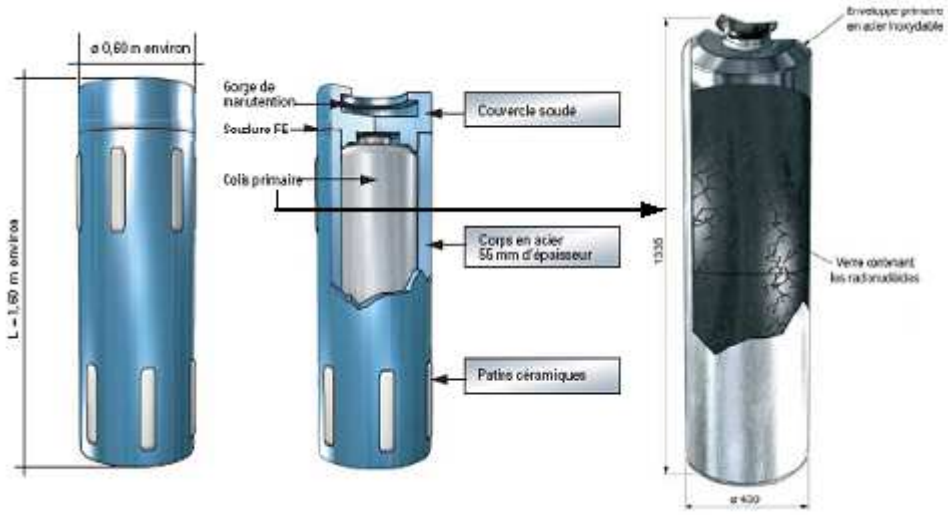


Figure 2 : Schéma d'un colis primaire de déchets placé dans un surconteneur en acier au carbone (ANDRA, 2005b)

L'ensemble de ces barrières de confinement retarde l'arrivée de l'eau, contenue dans le COx, jusqu'au colis de verre radioactif pendant des périodes de temps dépendant de leur performance. L'argilite, ayant notamment été choisie pour sa faible perméabilité (10^{-13} à 10^{-14} $m.s^{-1}$), retardera notablement la progression de l'eau jusqu'au surconteneur. Par la suite, le surconteneur, qui se corrode très lentement (1 à 0,1 µm/an) et de manière généralisée, protégera le colis pendant environ 4 000 ans (ANDRA, 2005c). L'Andra faisant l'hypothèse que le conteneur cédera mécaniquement lorsque le surconteneur ne fera plus barrière, le verre sera alors mis en présence d'une eau chargée en éléments issus de la détérioration des barrières et soumis à l'altération aqueuse. Cela provoquera le relâchement d'une fraction des radionucléides contenus dans le colis, par la lixiviation de sa surface externe et interne (réseau de fissures) comme illustré sur la Figure 4.

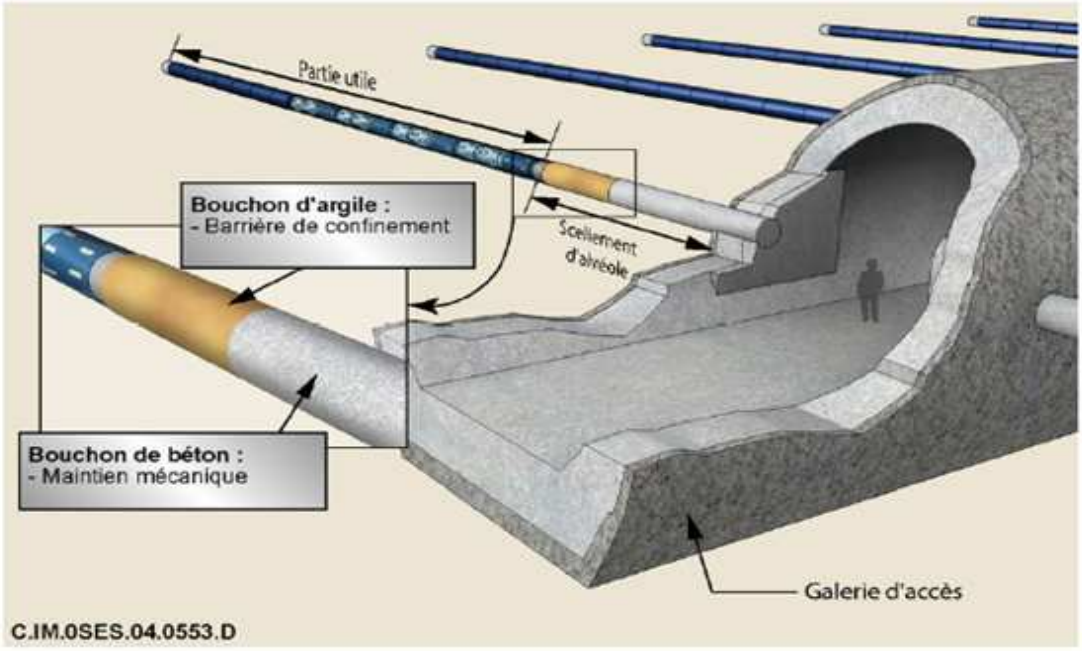


Figure 3 : Schéma de principe d'une alvéole de stockage (ANDRA, 2005c)

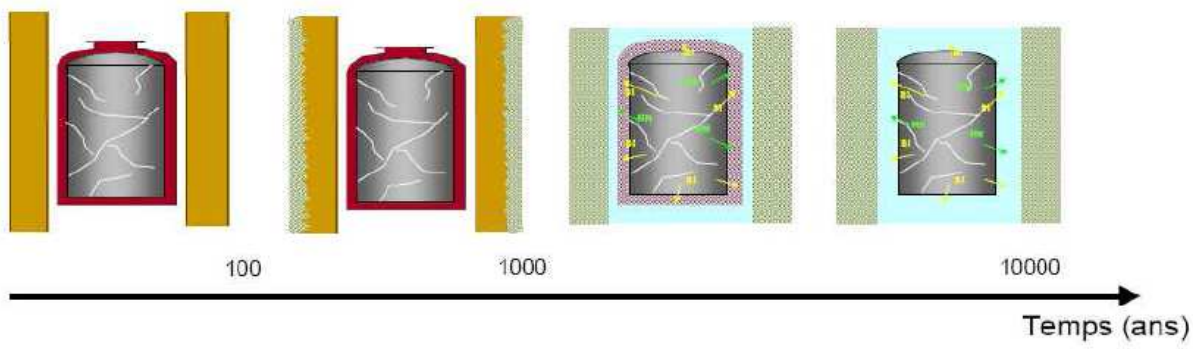


Figure 4 : Evolution du colis de verre R7T7 en condition de stockage au cours du temps (en gris : le bloc de verre fracturés, en rouge : le surconteneur et en jaune et vert : les radioéléments.

5. Les verres

a. La matrice de confinement

En France, il a été choisi de confiner les déchets nucléaires sous forme solide. La solidification d'une solution de produits de fission présente plusieurs avantages : elle engendre une réduction de volume d'un facteur 6, la manutention est facilitée par rapport aux liquides et elle répond aux exigences de sûreté. Plusieurs matériaux de confinement autres que le verre ont été étudiés dès les années 50 (micas, phlogopites, feldspaths…). Les matrices cristallines envisagées au départ ont été rapidement abandonnées à cause de la diversité des produites de fission (PF) à incorporer (Godon, 2004). Le verre, de par son caractère amorphe, répond au besoin d'incorporer différentes familles d'éléments chimiques au sein d'une même matrice (cf. Figure 5). En effet, l'ordre local à courte distance lui permet de se réarranger pour accueillir des atomes de tailles ou de caractéristiques chimiques différentes (Calas et al., 2002). De plus les verres ont une très bonne durabilité chimique et le procédé de vitrification a été le seul industriellement viable dans les années 60 (Bonniaud et al., 1958).

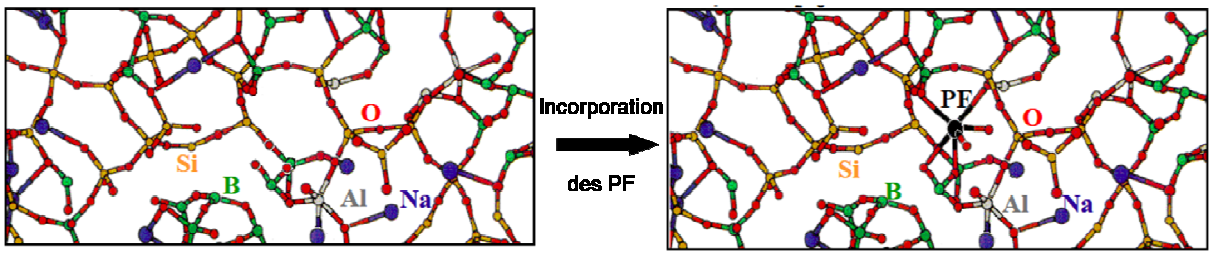


Figure 5 : Incorporation des produits de fission dans le réseau vitreux

b. La composition des verres étudiés

La composition du verre a été optimisée pour minimiser le rapport déchet/verre (Godon, 2004) et optimiser la résistance à la lixiviation tout en répondant aux exigences du procédé de fabrication en termes de viscosité et de comportement mécanique. La composition du verre R7T7, du nom des

ateliers de fabrication R7 et T7 à La Hague, est donnée dans le Tableau 2. Ce verre confine les produits de fission des réacteurs « eau légère », il est constitué d'une trentaine d'oxydes jouant différents rôles au sein de la matrice en fonction de leur coordinence, les formateurs du réseau Si-B représentant au moins 54% de la matrice totale. A noter qu'il existe également des verres AVM (Atelier de vitrification de Marcoule), CEA (installations PIVER, cellules GULLIVER et VULCAIN) et UMo (vitrocristallins) issus de la vitrification de solutions de produits de fission de natures différentes. L'activité totale moyenne d'un colis de verre R7T7 est de 214 TBq pour les émetteurs α et de 15640 TBq pour les émetteurs βγ. Cette activité est supérieure à l'activité des autres verres. L'activité totale des colis de verre R7T7 représente 81% de l'activité totale des déchets HAVL, l'activité de l'ensemble des colis de verre AVM représente environ 19% et les verres CEA contiennent quant à eux 0,03% de l'activité totale.

Le verre SON68 correspond à l'équivalent inactif du verre R7T7. Les produits de fission et les oxydes d'actinides y ont été remplacés par des simulants (cf. Tableau 2) (Jacquet-Francillon et al., 1997; Godon, 2004).

Tableau 2 : Composition du verre R7T7 et de son homologue inactif le SON68 (en pourcentage massique d'oxydes) (Godon, 2004).

Eléments	**R7T7**		**SON68**
% massique	composition nominale	Intervalle spécifié	composition nominale
SiO_2	45,1	42,4 - 51,7	45,1
B_20_3	13,9	12,4 - 16,5	13,9
Al_2O_3	4,9	3,6 - 6,6	4,9
Na_2O	9,8	8,1 - 11,0	10,1
CaO	4,0	3,5 - 4,8	4,0
Fe_2O_3	2,9	< 4,5	3,0
NiO	0,4	< 0,5	0,4
Cr_2O_3	0,5	< 0,6	0,5
P_2O_5	0,3	< 1,0	0,3
Li_2O	2,0	1,6 - 2,4	2,0
ZnO	2,5	2,2 - 2,8	2,5
ZrO_2 (hors PF)	-	-	1,0
Ox (PF + Zr + actinides) +fines	13,7	4,2 - 18,5	10,7
Platinoïdes	-	-	1,6

La sûreté du stockage géologique repose à la fois sur la faible perméabilité et la capacité de rétention des argiles, et sur la durabilité chimique du surconteneur et de la matrice vitreuse dans laquelle sont piégés les radioéléments.

B. Phénomènes et mécanismes d'altération du verre en milieu confinés

De nombreuses études ont été menées depuis plusieurs années afin de comprendre le comportement du verre en milieu aqueux (Advocat et al., 1991b; Vernaz and Godon, 1992; Bunker, 1994; Grambow and Muller, 2001; Gin et al., 2004; Frugier et al., 2006; de Combarieu, 2007). L'altérabilité de ce matériau par l'eau fait intervenir plusieurs mécanismes simultanément dont l'importance varie en fonction des conditions et du temps. Ces mécanismes associés à l'altération des verres conduisent à une évolution de la vitesse d'altération du verre au cours du temps et des conditions d'altération. Les différents régimes de vitesse identifiables au cours de l'altération du verre sont résumés sur la Figure 6. Les termes utilisés pour définir les différentes phases issues de l'altération du verre sont explicités dans le Tableau 3. La formation de ces couches d'altération est décrite plus en détail au cours de cette section.

Tableau 3 : Définition des termes introduits dans ce chapitre

Terme	Définition
Pellicule d'altération	Verre hydraté + couche amorphe + phases cristallisées
Verre hydraté / couche hydratée	Verre désalcalinisé, déboraté, issu de la progression du front d'interdiffusion
Couche amorphe	Couche d'altération du verre située à l'interface verre hydraté / solution. Elle est constituée de la recondensation du silicium hydrolysé et des éléments peu solubles.
Couche appauvrie	Couche amorphe ayant perdu une part de ses constituants initiaux et/ou dont les propriétés de passivation sont nulles ou négligeables.
Couche passivante / protectrice	Couche ayant des propriétés de transport ralentissant l'altération du verre. Elle peut être constituée par tout ou une partie du verre hydraté, tout ou une partie de la couche amorphe ou être issue de la réorganisation de la couche amorphe via la recondensation/précipitation des éléments de la solution

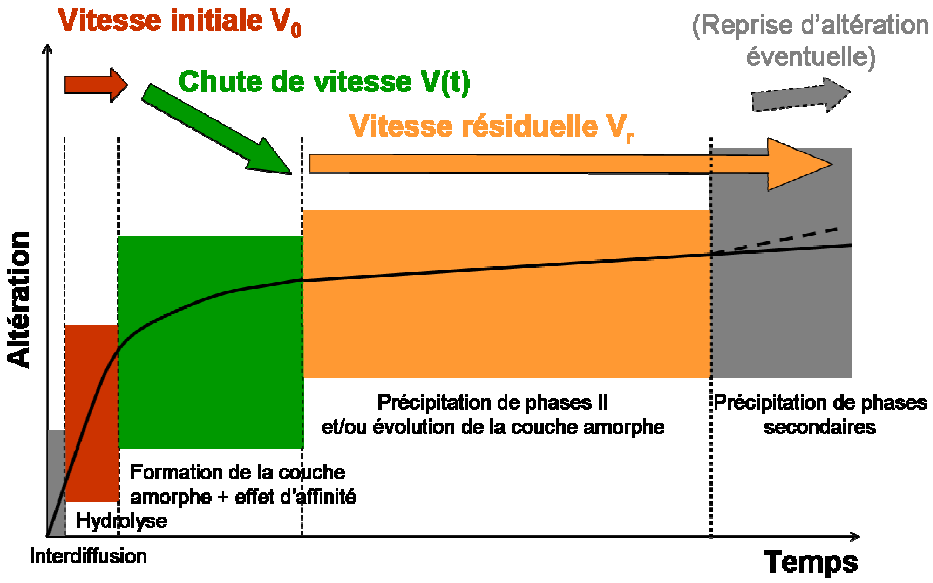


Figure 6 : Régimes de vitesse de l'altération du verre en milieu aqueux et mécanismes associés.

1. L'interdiffusion

Au cours des premiers instants de l'altération d'un verre par l'eau, le mécanisme d'interdiffusion est prépondérant. Lors de cette étape il y a un échange ionique entre les alcalins du réseau vitreux et les protons de la solution aqueuse suivant les réactions ci-après (White and Claassen, 1980) :

En milieu acide :

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}M + H^+ \rightarrow \equiv Si\text{-}OH + M^+ \quad \textbf{(I-1)}$$

ou

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}M + H_3O^+ \rightarrow \equiv Si\text{-}OH + M^+ + H_2O \quad \textbf{(I-2)}$$

Avec M un alcalin: Na, Li... et ≡ le solide.

Cette dissolution est sélective puisque seuls les cations modificateurs du réseau faiblement liés aux atomes d'oxygène passent en solution. Ce mécanisme prédomine aux premiers instants de la réaction et est favorisé en milieu acide et neutre (Advocat et al., 1991b). En outre, il a pour effet d'élever le pH, d'autant plus que le rapport surface de verre sur volume de solution (S/V) est important du fait de la consommation de protons (Vernaz et al., 2001). Ce mécanisme conduit à une évolution de la concentration des éléments mobiles relâchés en racine carré du temps et proportionnelle à la surface d'échange (Doremus, 1964).

Ce mécanisme ne doit pas conduire, théoriquement, à la dépolymérisation du réseau silicaté. Cependant, Geneste et al. (2006) montrent par modélisation ab-initio que l'hydrogène ne peut pas assurer le même rôle de compensateur de charge que le sodium. La structure covalente est altérée et ceci peut conduire à une hydrolyse favorisée des liaisons boratées du verre. Cette réaction entraîne une dépolymérisation locale et donc l'hydrolyse des liaisons silicium-sodium.

$$\equiv B^{IV}\text{-O-SiNa} + H_3O^+ \rightarrow B^{III} + \equiv \text{Si-OH} + H_2O + Na^+ \quad \textbf{(I-3)}$$

Le bore change de coordinence qui passe de IV à III. La couche lixiviée se réorganise localement. Les processus de diffusion ne peuvent donc pas se résumer à un simple échange d'ions dans les verres borosilicatés. Ce processus ne touche pas non plus que les alcalins du verre. Ainsi, le comportement du bore dans les verres nucléaires est qualifié de diffusion réactive (Chave et al., 2007; Frugier et al., 2008).

Dans un processus de diffusion, les variations de concentration des espèces aqueuses varient suivant une loi de type $\sqrt{t}$. La vitesse de diffusion dérivée de ces concentrations varie donc comme l'inverse d'une racine carrée du temps.

La progression du front d'interdiffusion pendant l'altération conduit donc à la désalcalinisation du verre voire à une dépolymérisation partielle. Cette couche est appelée verre hydraté. La vitesse d'interdiffusion diminue très rapidement au fur et à mesure que se forme la pellicule de verre hydraté. C'est ensuite le mécanisme d'hydrolyse qui prend le dessus.

2. Vitesse initiale de dissolution, V_0

Le mécanisme qui contribue de façon prépondérante à la vitesse initiale d'altération est l'hydrolyse. L'hydrolyse du réseau vitreux correspond à la dépolymérisation puis à la dissolution du verre par rupture de ses liaisons pontantes (e.g. Si-O-Si, Si–O–Al ou Si-O-Zr) par protonation ou hydroxylation des sites réactifs de surface :

$$\equiv \text{Si-O-Si} \equiv + H_2O \rightarrow 2 \equiv \text{Si-OH} \quad \textbf{(I-4)}$$

Ce mécanisme est une réaction de surface qui se produit à l'interface couche hydratée/solution. Pour un atome de silicium, la rupture des quatre liaisons pontantes est nécessaire à la libération de l'acide orthosilicique (H_4SiO_4). La rapidité de l'hydrolyse des liaisons constituant le réseau vitreux dépend directement de la nature (caractère ionique ou covalent) et de la force de liaison. C'est l'hydrolyse des liaisons les plus stables qui va limiter l'hydrolyse du matériau global. La rupture O-Si des liaisons O-Si-Al et O-Si-Zr est plus difficile que celle des liaisons Si-O-Si, alors que celle des liaisons O-Si-Na et O-Si-Ca est favorisée. L'hydrolyse de chaque type de liaison a sa propre fonction d'affinité au regard des travaux de Aagaard and Helgeson, (1982). C'est alors le mécanisme le plus rapide qui contrôle la cinétique globale et le contenu de la fonction d'affinité reste indissociable de la nature de la liaison (Si-O ou Al-O…) qui contrôle l'altération. L'augmentation de la température et du pH de la solution favorise ce mécanisme.

Les modélisations moléculaires par Monte Carlo (Devreux et al., 2003) ont montré que la cinétique globale d'hydrolyse dépendait essentiellement de la probabilité de rupture des siliciums bi-coordonnés (siliciums de surface). La dissolution rapide du bore, associée au fait que chaque atome de silicium a une probabilité aléatoire de se dissoudre, définit non pas une simple surface pour l'hydrolyse, mais tout un volume d'atomes de silicium au contact de l'eau et susceptible de s'hydrolyser. Ceci illustre la

complexité à l'échelle moléculaire d'un mécanisme pourtant simple du point de vue macroscopique. Pour se trouver dans le régime de vitesse initiale, les solutions doivent être suffisamment diluées afin qu'il n'y ait pas de rétroaction des espèces aqueuses issues de l'altération du verre sur la cinétique d'hydrolyse de ce dernier.

La dissolution du verre en conditions de vitesse initiale d'altération apparaît comme quasi-congruente, notamment pour les éléments majeurs (Si, B, Na, Al, Ca) (Frugier et al., 2001) et pour tous les éléments qui interdiffusent, puisque dans ces conditions, la vitesse d'interdiffusion est égale à la vitesse initiale d'altération. La compréhension actuelle des effets de compositions sur la vitesse initiale d'altération d'un verre n'est pas encore suffisante pour que cette valeur puisse être calculée sur de vastes domaines de composition, elle est donc mesurée expérimentalement et connue sur des domaines de composition restreints.

La dépendance de V_0 avec la température est compatible avec une loi d'Arrhenius entre 30 et 250°C. La dépendance en pH quant à elle montre que le V_0 est minimal entre pH 5 et 7 puis augmente vers les pH plus acides et plus basiques (Advocat et al., 1991b).

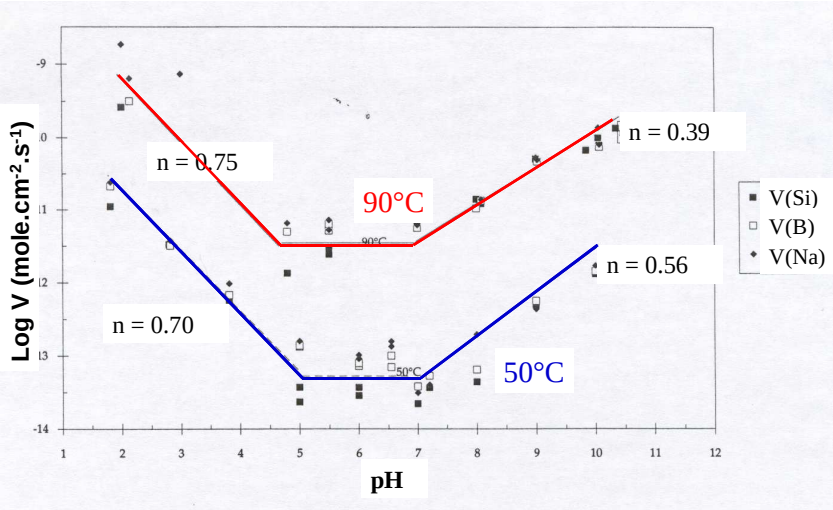


Figure 7 : Courbes de vitesses initiales de dissolution du verre à 50 °C et 90°C (Advocat et al., 1991b)

Pour le verre de référence SON68 (ou R7T7 inactif), une équation empirique a été déterminée pour le V_0, elle est valable entre 25 et 100 °C et pour des pH compris entre 6 et 10 quelle que soit la valeur des autres paramètres (Advocat et al., 1991b; Frugier et al., 2008):

$$V_0(T, pH) = V_{0T_0} e^{\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)} . 10^{N_0 \max(pH-7;0)} \quad \textbf{(I-5)}$$

Avec pour le verre R7T7,

T_0 : 373 K (100 °C)

R : 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}

V_{0T0} : 1.7 g.m^{-2}.j^{-1} (σ = 0,6 g.m^{-2}.j^{-1})

E_{a0} : 76 kJ.mol^{-1} (σ = 5 kJ.mol^{-1})

N_0 : 0,4 (σ = 0,1)

Le mécanisme d'interdiffusion se produit en parallèle mais sa vitesse est inférieure ou égale à la vitesse du mécanisme d'hydrolyse, lorsque la vitesse d'avancée du front d'interdiffusion cesse d'être fortement supérieure à celle du front de dissolution (à la frontière des phases I et II sur la Figure 8). A partir de ce moment là, les fronts de diffusion et d'hydrolyse progressent à la même vitesse et l'épaisseur de verre hydraté reste constante : un état stationnaire est atteint.

La compétition entre l'interdiffusion et l'hydrolyse conduit à un régime transitoire dont le temps d'atteinte est d'autant plus grand que la vitesse d'hydrolyse est faible et que les coefficients de diffusion sont grands.

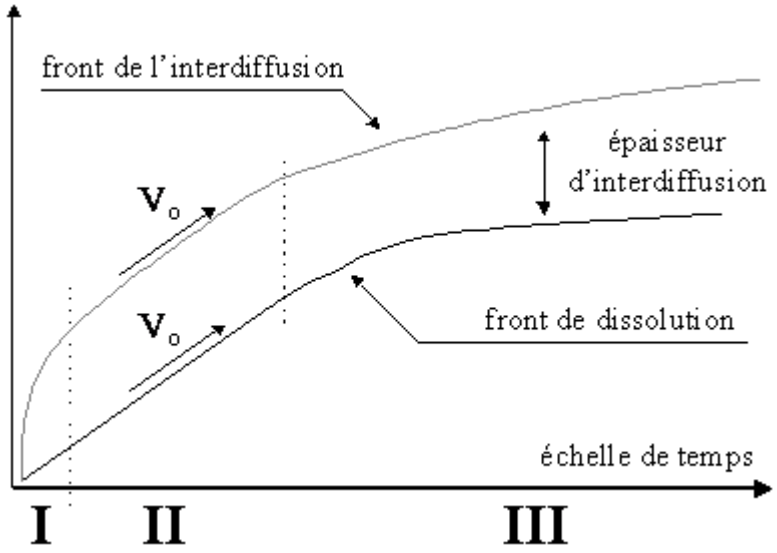


Figure 8 : Concentration en solution ou épaisseur de verre altéré lors d'une lixiviation en système fermé (Godon, 2004)

3. La chute de vitesse

De nombreuses études se sont attachées à comprendre et à développer des modèles pour expliquer la chute de vitesse d'altération observée pour les verres. Le mécanisme retenu par le CEA est la formation d'une couche protectrice issue de la réorganisation de la couche amorphe d'autant plus performante que la solution est « saturée » en éléments issus de l'altération du verre. D'autres auteurs expliquent ce ralentissement de l'altération par les seuls mécanismes d'affinité chimique (lois d'affinités). Les différents modèles proposés sont décrits dans la section E.2. Le projet GLAMOR a permis de faire converger ces deux approches. La chute de vitesse est due à une diminution de l'affinité de dissolution du verre et à la formation d'une couche passivante limitant le transport de la silice dissoute depuis l'interface verre/couche amorphe vers la solution (Van Iseghem et al., 2007). En particulier, Van Iseghem et al., (2007) montrent que s'il y a bien un rôle de l'affinité, et donc une « saturation » en silicium de la solution, cette saturation ne conduit pas à un arrêt de l'altération du verre.

La dissolution du verre entraîne donc une augmentation des concentrations des éléments constitutifs du verre en solution. Cette augmentation des concentrations en solution va induire une diminution de de la dissolution du verre et va permettre la mise en place des mécanismes de précipitation et de recondensation. Les phases formées peuvent être cristallines (e.g. phyllosilicates) ou bien amorphes (certains auteurs parlent de gel). La recondensation du silicium dans la pellicule d'altération du verre entraîne la formation d'une couche en surface du verre susceptible de créer un frein à l'altération (Vernaz et al., 2001). Son caractère protecteur vis-à-vis de l'altération du verre a été largement étudié (Gin, 2001; Gin et al., 2001; Donzel et al., 2003; Gin and Frugier, 2003). Les caractérisations de sa morphologie et de sa pérennité en milieu aqueux ont montré que les conditions opératoires et la composition du verre influent directement sur la capacité de la couche amorphe à se réorganiser et donc sur ses propriétés protectrices (Valle, 2001; Rebiscoul, 2004; Rebiscoul et al., 2005).

L'hydrolyse du verre, l'atteinte de conditions de saturation en solution, la formation d'une couche protectrice et le transport dans la couche amorphe sont donc les mécanismes qui expliquent la chute de vitesse. Lorsqu'il s'agit de modéliser l'altération des verres, tous les auteurs ont décrit la chute de vitesse en utilisant a minima une fonction d'affinité dans leurs équations (Aagaard and Helgeson, 1982). Avec un tel formalisme, la vitesse chute exponentiellement lorsque que l'on s'approche de la saturation. La question qui a structuré les recherches ces vingt dernières années reposait sur le rôle plus ou moins passivant de la couche de surface (au sens large) et se traduisait dans la nature des éléments chimiques à prendre en compte dans la fonction d'affinité (cf. section E.2). En effet, l'écriture de la fonction d'affinité qui traduit l'atteinte d'un état d'équilibre est liée à l'existence d'une réaction retour de condensation (cf. Gin et al., 2008) dont la nature a fait débat. Cependant, pour tous les auteurs, le silicium, élément majeur du verre et élément le plus soluble des éléments sujets à recondensation, joue un rôle primordial dans l'établissement de la chute de vitesse.

La chute de vitesse, généralement observée en conditions statiques, est de plusieurs ordres de grandeur (4 pour le SON68 en eau initialement pure à 90 °C) et laisse place au régime dit de vitesse résiduelle.

4. La vitesse résiduelle

Ce terme décrit le fait qu'en système fermé, la cinétique d'altération cesse de chuter exponentiellement comme ce serait le cas si un véritable équilibre thermodynamique s'instaurait entre le verre et la solution. Dans ce paradigme ; les mécanismes identifiés comme étant à l'origine de la vitesse résiduelle peuvent être classés en deux ensembles : le transport des espèces (interdiffusion de l'eau vers le verre et des ions solvatés vers la solution) et la réactivité de la pellicule d'altération.

Frugier et al. (2006) montrent qu'une fois que la saturation est atteinte vis-à-vis des éléments formateurs de la couche amorphe, la vitesse de relâchement des alcalins et du bore suit une courbe en racine carrée du temps. Ce mécanisme est compatible avec un modèle de diffusion dans un solide semi infini où la seconde loi de Fick s'applique. Les mécanismes d'interdiffusion discutés au

paragraphe B.1 redeviennent prépondérants parce que la vitesse d'hydrolyse chute exponentiellement.

La restructuration de la couche au cours du temps pourrait théoriquement expliquer une perte de ses propriétés de passivation. Il a été montré que la formation de phases secondaires cristallisées de type phyllosilicates et zéolithes peut maintenir une vitesse résiduelle (Dibble and Tiller, 1981). En effet, la précipitation de ces phases consomme les éléments formateurs de la couche amorphe et limite donc son pouvoir protecteur. Des phases secondaires de type phyllosilicates, voire de zéolithes pourraient expliquer la vitesse résiduelle observée sur le verre de référence (Frugier et al., 2005). La précipitation de silicates de calcium explique la vitesse résiduelle observée sur un verre simple silico-calcique (Gin et al., 2012). Cette vitesse résiduelle est alors relativement constante au cours du temps et indépendante du rapport surface de verre sur volume de solution.

Notons que, plus récemment, le vocable « vitesse résiduelle » a été étendu des seuls systèmes fermés à l'ensemble des systèmes ouverts (Godon et al., 2012). Il a été généralisé à tout mécanisme susceptible de consommer du silicium, que ce soit par précipitation de phases secondaires ou par renouvellement de solution ou encore diffusion moléculaire. Le vocable, devenu opérationnel, désigne alors la vitesse résiduelle qui sera observée à terme pour l'altération du colis de verre nucléaire dans son environnement de stockage géologique.

5. La reprise d'altération

Ce régime correspond à une augmentation brusque de la vitesse d'altération au cours de l'altération. Ce phénomène s'explique par la destabilisation de la couche protectrice à cause de la consommation de l'aluminium et d'une partie du silicium qui la compose du fait de la précipitation massive de zéolithes (Gin and Mestre, 2001; Ribet and Gin, 2004). Les conditions de cette reprise d'altération sont très spécifiques en termes de pH (>10,5), de température (150°C (Chave et al., 2005)) et/ou de progrès de réaction. Les zéolithes sont difficiles à caractériser, dans la mesure où leur formation est très localisée au sein de l'échantillon. Jusqu'à présent, aucune preuve de leur formation en condition de stockage géologique, température inférieure à 50°C, n'a pu être mise en évidence pour le SON68.

L'altération du verre est décrite par 4 régimes de vitesse successifs qui conduisent au ralentissement de sa dissolution. Une cinquième étape est observée dans certaines conditions spécifiques et conduit à une reprise d'altération. La diminution de l'affinité et la formation d'une couche passivante en surface du verre expliquent la diminution de la vitesse d'altération de ce dernier. La nature de cette couche passivante dépend des conditions d'altération (solution lixiviante, matériaux d'environnement…) et de la composition du verre.

C. La pellicule d'altération

1. Le verre hydraté

La formation du verre hydraté est due au mécanisme d'interdiffusion ionique décrit dans la section B.1. La progression du front d'interdiffusion pendant l'altération conduit à la désalcalinisation du verre voire à une légèrement dépolymérisation. Cette couche est appelée verre hydraté. A cause de sa faible épaisseur due à la rapide prépondérance du mécanisme d'hydrolyse, ce verre hydraté est difficilement et rarement observable.

2. La couche amorphe : d'une couche appauvrie à une couche passivante

La couche amorphe est le résultat de l'atteinte en solution d'un équilibre local (condensation/recondensation) ou d'un équilibre par rapport à la solution globale (précipitation). La qualité de cet équilibre dépend des conditions d'altération, de la structure de la couche amorphe et de la composition du verre altéré. La couche amorphe est un matériau appauvri en éléments solubles du verre (B, Na, Li…) et enrichi en éléments insolubles (Fe, Zr…) et en éléments intermédiaires (Si, Al, Ca…). La couche amorphe est en constante réorganisation structurale par les processus d'hydrolyse/condensation, de plus elle développe une porosité nanométrique. Un fort couplage chimie-transport peut exister dans cette zone. Le couplage chimie/transport conduit à une diffusion apparente très faible des espèces qui participent aux réactions d'hydrolyse/recondensation et qui constituent la couche amorphe (Si, Al, Zr, Fe et H_2O). Ces phénomènes peuvent donc conduire à l'établissement d'un « frein diffusif » diminuant les cinétiques réactionnelles (Grambow and Muller, 2001; Rebiscoul, 2004; Rebiscoul et al., 2004) et qualifié d'« effet protecteur » (Gin, 2001; Jegou et al., 2000).

Une couche amorphe peut être considérée comme protectrice lorsque son développement implique un ralentissement de l'altération (Godon, 2004). Le caractère protecteur de cette couche dépend fortement de sa morphologie, de sa texture, mais aussi de sa porosité (faible en milieu saturé). La masse volumique de la couche amorphe augmente avec le progrès de la réaction en milieu saturé et peut égaler ou dépasser la masse volumique du verre. Le mécanisme conduisant à cet effet protecteur dépend de la composition du verre et du milieu d'altération. Les trois mécanismes envisagés pour expliquer cet effet protecteur sont : une passivation similaire à celle des métaux, une diffusion dans la couche amorphe, un colmatage de la couche amorphe.

La diminution du transport au sein de la couche amorphe a été observée expérimentalement du fait de la densification de cette couche et de la fermeture de la porosité (Cailleteau, 2008). Sa capacité à se restructurer a été mise en évidence par des simulations Monte Carlo (Cailleteau et al., 2008; Arab et al., 2008; Jollivet et al., 2008).

Structurellement, l'évolution de la couche amorphe se traduit par un accroissement de son ordre à courte distance et une diminution de son volume poral. La présence de Si à l'interface verre sain/couche amorphe est une condition sine qua non pour permettre à la couche amorphe de devenir protectrice. Outre la densité, la porosité est également déterminante dans le caractère protecteur.

Augmenter le rapport S/V en condition statique conduit à une diminution plus rapide des vitesses d'altération du verre. En effet la solution sera saturée plus rapidement et la recondensation du silicium s'effectuera plus vite. A fort S/V le frein diffusionnel développé pendant l'altération au sein de la couche amorphe est donc plus efficace qu'à faible S/V. Lorsque l'on se place en conditions dynamiques (renouvellement de la solution), se placer dans des conditions de fort S/V conduit à la formation d'une couche amorphe appauvrie en élément. En fonction des conditions opératoires, une couche épaisse peut donc être non passivante alors qu'une couche fine peut s'avérer l'être.

Il est aussi intéressant de noter que le caractère isovolumique de la formation de la couche amorphe est communément admis (Rajmohan et al., 2010). En effet, la couche amorphe occupe quasiment l'intégralité du volume du verre altéré. Ce mécanisme d'isovolumicité peut même être observé losque le minéral secondaire n'a aucune structure commune avec le minéral primaire (Putnis A., 2009). A noter également que des travaux menés par Jollivet démontre la capacité de rétention de certains radionucléides par les couches d'altération de verre R7T7 (Jollivet, 1998). Les taux de rétention des terres rares et des actinides sont fortement dépendants du pH, du Eh et de la composition de la solution mais aussi de la composition de la couche amorphe. Cependant, de nombreuses études seront encore nécessaires pour modéliser la rétention par diffusion et/ou précipitation des radionucléides dans les couches d'altération. Actuellement, et cela revêt un caractère majorant, la rétention des radioéléments au sein de ces couches d'altération n'est pas prise en compte dans les modèles de comportement à long terme des verres.

3. Les phases cristallisées

Les phases secondaires cristallisées issues de l'altération du verre rencontrées dans cette thèse appartiennent à la famille des phyllosilicates.

Des études antérieures sur le verre R7T7 ont mis en évidence la formation de phyllosilicates par diffraction des rayons X, microscopie électronique et SIMS mais aussi par modélisation géochimique dans certaines conditions expérimentales (Caurel, 1990; Crovisier et al., 1992; Chave et al., 2005; Ribet and Gin, 2004; Frugier et al., 2005; de Combarieu et al., 2006). Les phyllosilicates sont d'autant plus présents que le pH, la température et le progrès de réaction augmentent. En raison de leur nature chimique, ces aluminosilicates pourraient être à l'origine d'une lente décroissance de l'activité en aluminium, en particulier à fort S/V (Chave, 2008).

a. La structure des phyllosilicates

L'unité de base des phyllosilicates est le feuillet. Chaque feuillet est constitué par un empilement de couches tétraédriques (T) et de couches octaédriques (O). Ces couches sont formées par la superposition de plans d'oxygène délimitant des cavités de formes tétraédriques ou octaédriques.

L'agencement tétraédrique réside en la mise en commun de 3 sommets sur 4 des groupements silicates SiO_4^- comme illustré sur la Figure 9. Le partage des oxygènes de base permet de constituer une maille de type hexagonale qui s'étend de façon infinie dans 2 dimensions.

La présence de cations à l'intérieur des cavités permet d'assurer la stabilité du feuillet. Les cavités tétraédriques sont généralement occupées par des ions Si^{4+}. Ces cations peuvent être substitués par des cations de natures différentes mais de tailles voisines (Al^{3+} et Fe^{3+}). Les substitutions hétérovalentes (remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} ou de Al^{3+} par Mg^{2+} par exemple), créent des déficits de charge généralement compensés par des cations, hydratés ou non et localisés dans l'espace interfoliaire.

Le feuillet octaédrique est constitué d'un cation central, pouvant être plus volumineux que celui du tétraèdre, entouré de 6 groupements hydroxyles (cf. Figure 10). Ce plan formé généralement des cations Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} ou Mg^{2+} peut exister seul comme dans le cas de la gibbsite $Al(OH)_3$ ou de la brucite $Mg(OH)_2$. Il est alors composé de deux plans de groupements hydroxyles et non d'oxygènes. La nature de l'ion a une grande importance et donne lieu soit à un feuillet dioctaédrique (M^{3+} : occupation de 2 sites octaédriques sur trois) soit à un feuillet trioactaédrique (M^{2+} : occupation de l'ensemble des sites octaédriques).

Les deux plans de tétraèdres (T) et d'octaèdres (O) peuvent s'agencer par l'intermédiaire des oxygènes apicaux du feuillet T comme illustré en Figure 11 et constituer ainsi un feuillet 1:1 ou TO dont la charge dépendra des substitutions cationiques au sein des deux feuillets.

Il s'agit de la structure la plus commune des phyllosilicates. Ce n'est néanmoins pas la seule. En effet, un deuxième feuillet tétraédrique peut partager ses oxygènes apicaux avec un feuillet octaédrique central et former ainsi une structure de type 2:1. La charge globale de la structure a également son importance car cette dernière peut donner lieu à la présence de cations en position interfoliaire, comme indiqué sur la Figure 12.

Finalement, il peut exister une dernière structure comprenant un plan octaédrique supplémentaire, c'est la structure de la chlorite. Notons que, dans le cas d'une structure de type 2:1, l'interfoliaire fait partie intégrante de la structure du phyllosilicate comme indiqué sur la Figure 12.

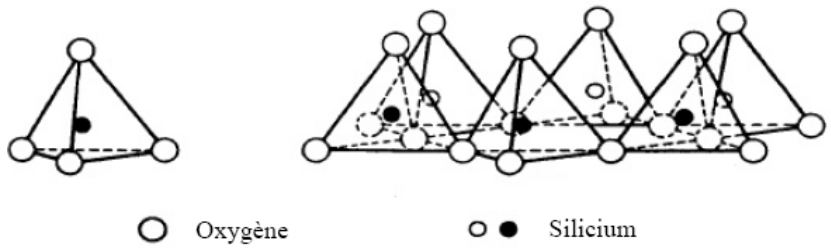


Figure 9 : Composition et agencement des tétraèdres au sein d'un phyllosilicate (Kloprogge et al., 1999).

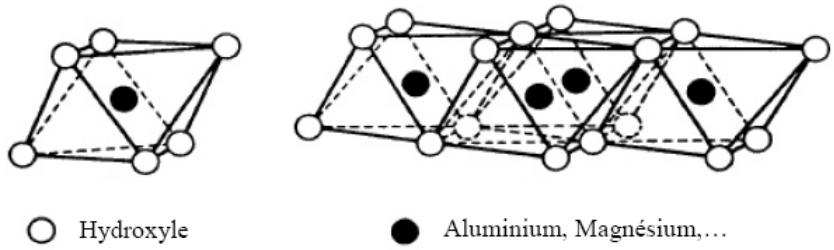


Figure 10 : Composition et agencement des octaèdres au sein d'un phyllosilicate (Kloprogge et al., 1999).

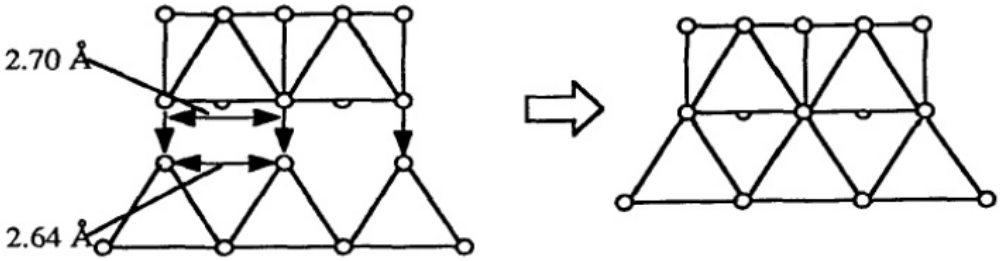


Figure 11 : Jonction entre un plan T et un plan O pour former un feuillet 1:1 (Kloprogge et al., 1999).

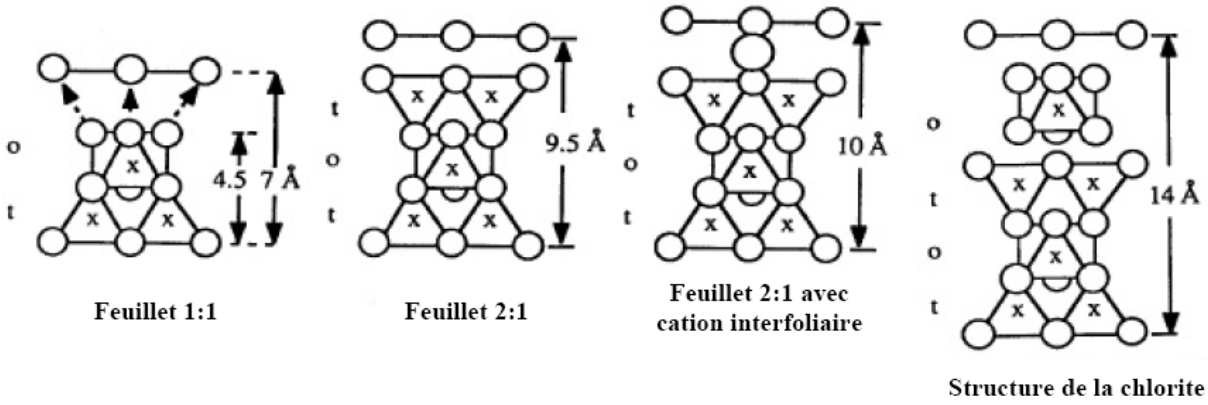


Figure 12 : Les différentes structures observées pour les phyllosilicates (Kloprogge et al., 1999).

b. La classification des phyllosilicates

Les différents types d'argiles sont classés en fonction :

- de l'agencement des feuillets : 1:1, 2:1, 2:1:1 ;
- du type de cation dans l'octaèdre ;
- de la charge de la structure ;
- des entités présentes en position interfoliaire.

D'autres points peuvent être considérés pour affiner cette classification comme :

- La composition chimique ;
- Le mode d'empilement ;
- Le type d'interstratification.

La classification ainsi établie est recommandée par l'AIPEA, Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, (Tableau 4). Les deux principaux types de feuillets sont les TO (ou 1:1), formés par l'assemblage d'une couche T et d'une couche O et les TOT (ou 2:1), formés par l'assemblage d'une couche O entre deux couches T. Le cation de la couche O peut être substitué par des cations di ou trivalents. Le feuillet est appelé trioctaédrique si les cations sont divalents ; l'ensemble des cavités octaédriques est alors occupé. Le feuillet est appelé dioctaédrique si les cations sont trivalents ; deux sites sur trois adjacents sont alors occupés par un cation, le troisième restant vacant.

c. La synthèse des phyllosilicates

Dans la nature, les phyllosilicates sont des phases qui résultent essentiellement de l'altération des roches par l'eau. Leur formation ne nécessite pas des conditions de haute température et haute pression, contrairement à d'autres minéraux comme les zéolithes. Les différents modes de synthèse actuellement utilisés au laboratoire sont décrits par Kloprogge et al. (1999). Ces synthèses peuvent s'effectuer dans des conditions très variées : à basse température (<100°C) (Verney-Carron, 2007), mais aussi en mode hydrothermal (100-1000°C sous haute pression) (Kloprogge et al., 1999) ou bien dans des conditions plus atypiques comme en présence de fluorure (Jaber M. and Miehé-Brendlé J., 2007). Les précurseurs des phyllosilicates sont généralement des aluminosilicates ou des minéraux dont les compositions sont proches des phases à précipiter. Pour de nombreux phyllosilicates, il est intéressant de noter que les conditions de synthèse sont relativement proches des conditions observées lors de l'altération du verre en milieu aqueux ou en conditions de stockage géologique.

Les phyllosilicates qui précipitent en surface du verre sont composés des éléments issus du verre : Zn, Ni, Mn… et d'éléments de l'argile tels que le magnésium. Leur structure et leur composition sont donc complexes (Thien, 2010).

La précipitation des phyllosilicates consomme les éléments nécessaires à la formation de la couche amorphe passivante. Il est donc important de bien les prendre en compte dans la prédiction et la modélisation du comportement à long terme du verre.

Tableau 4 : Classification des phyllosilicates selon l'AIPEA (Association internationale Pour l'Etude des Argiles) (Brindley and Brown, 1980)

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

D. Influence de l'environnement sur l'altération du verre

1. Les matériaux du champ proche

Les roches argileuses sont constituées principalement par les minéraux de l'argile. Ceux-ci proviennent de l'altération de feldspath et des minéraux ferromagnésiens. Ces roches peuvent contenir jusqu'à 25% d'eau. Celles-ci sont complexes, et peuvent être chargées en éléments divers, du fait de la présence de minéraux ou de matières facilement solubles. Les formations argileuses profondes représentent généralement des milieux réducteurs.

Lorsque le verre est mis en présence d'argile, son altération est augmentée (Lanza and Ronsecco, 1982; Godon, 1988; Godon et al., 1989a; Godon et al., 1989b; Godon and Vernaz, 1990; Godon, 2004). Cette augmentation est non pas due à une augmentation des cinétiques d'altération mais à un maintien sur des périodes plus longues des régimes de vitesse d'altération initiale et de chute de vitesse. Ainsi, le rôle des argiles sur l'altération du verre est dû à la capacité qu'ont la plupart des argiles à consommer les éléments issus du verre et nécessaires à la constitution d'une couche protectrice. Cette consommation entraîne le maintien d'une forte vitesse d'altération pendant une période proportionnelle au rapport de la masse d'argile sur la surface du verre (Godon, 1988; Godon, 1997). Cette période laisse ensuite place à une cinétique d'altération plus lente et permettre ainsi à la couche amorphe de se mettre en place (Lanza and Ronsecco, 1982; Godon and Vernaz, 1990; Gin, 2001). Pour pouvoir observer l'effet de l'argile sur l'altération du verre, il faut donc se placer à un rapport masse d'argile sur masse de verre assez élevé.

Les mécanismes à l'origine de la consommation des éléments de la couche amorphe (sorption, dissolution/précipitation, réactions d'échange Na-Mg puis précipitation de silicates magnésiens…) sont encore mal connus. En particulier, plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature pour expliquer la consommation de la silice par l'argile : nucléation/croissance à partir de l'acide orthosilicique (H_4SiO_4) (Flach et al., 1969; Arbey, 1980; Curlik and Forgac, 1996), croissance de silice à partir de phases siliceuses existantes (Arbey, 1980; Drees et al., 1989; Gehlen et al., 1993), transformation de l'argile initiale (Stucki and Tessier, 1991; Poinssot et al., 1996; Jullien et al., 1997) et piégeage interfoliaire de silicium (Endo et al., 1980; Endo et al., 1981). A noter que les transformations structurales qui mettent en jeu de très faibles quantités de silice transférée dans l'argile (< 0,5% en masse) ne peuvent être mises en évidence par DRX, MEB, MET… (Godon, 2004).

2. Le cas du magnésium

La diminution de l'altération du verre due à la formation d'une couche riche en magnésium a été démontrée par Barkatt et al. (1989). Ces auteurs ont montré qu'un verre placé dans l'eau de mer s'altérait moins qu'un verre placé dans l'eau pure. De plus selon Berger et al. (1987), le magnésium provenant de l'eau de mer peut diminuer la cinétique d'interdiffusion à 200 et 320°C, même si l'essentiel du Mg est incorporé dans les smectites formées à l'extérieur de la couche amorphe. Dans

le même temps, d'autres auteurs ont montré que si le magnésium s'incorpore dans des phases secondaires cristallisées, alors la consommation du silicium qui en découle se fait au détriment de la couche amorphe, qui est alors moins polymérisée et moins protectrice. Dans le cas des saumures de type ($MgCl_2$), la précipitation de phases Mg-Si a été mise en évidence. Cette précipitation de phases entraîne une baisse importante de pH (Pederson et al., 1984; Grambow and Muller, 1990; Lutze et al., 1989; Roggendorf et al., 1989; Grambow et al., 1992). Plus récemment, Jollivet et al. (2012) ont montré que l'altération du verre R7T7 augmentait lorsqu'il était en présence d'une eau riche en magnésium. L'effet du magnésium perdure seulement si l'on en maintient une quantité suffisante à proximité du verre (Grambow and Muller, 1990).

A l'instar de la composition de la solution, la composition du verre peut également influer sur son altération. Curti et al. (2006) ont comparé l'altération de deux verres SON68 et MW à 90°C. Ce dernier possède une composition proche du verre SON68 à ceci près qu'il contient du magnésium. Après 30 jours de lixiviation, les concentrations en bore et en lithium qui sont utilisées comme traceurs de l'altération du fait de leur dissolution congruente, sont dix fois plus importantes pour le verre MW que pour le verre SON68. Les observations par Microscopie électronique en Transmission (MET) révèlent la formation abondante de phases aluminosilicatées magnésiennes durant l'altération du verre MW.

Ce double effet du magnésium a été mis en évidence sur des verres AVM, contenant de 2,5 à 7,5% de MgO (Thien, 2010). Thien montre ainsi que certains verres développent des phases secondaires magnésiennes cristallines au détriment de la couche amorphe, alors que d'autres verres voient leur couche amorphe renforcée par l'incorporation de cet élément. Cet auteur montre également que l'apport de magnésium en solution au cours de l'altération de verres de type AVM de composition différente peut entraîner la formation de phyllosilicates magnésiens conduisant à la consommation du silicium de la solution et de la couche amorphe (appauvrissement, voire dissolution de la couche amorphe), ou, au contraire, entraîner l'incorporation de cet élément dans toute l'épaisseur de la couche déjà formée en la rendant plus dense. Une telle incorporation du magnésium dans le verre s'observe en l'absence de calcium. Quand cet élément est présent, apporté par le verre ou par la solution, il est préférentiellement incorporé comme compensateur de charge, et la couche amorphe ainsi structurée est plus protectrice.

Le magnésium est un élément constitutif des minéraux argileux du site potentiel de stockage des déchets de haute activité. Compte tenu du fait que les eaux souterraines s'équilibrent au contact des minéraux qu'elles rencontrent et de l'influence du magnésium sur l'altération du verre, il convient de déterminer dans quelle mesure cet élément est mobilisable.

3. Sphère d'influence des matériaux du champ proche

Le verre est réactif vis à vis de l'argile lorsqu'il est à son contact direct (cf. section D.1). La question qui se pose est : y a –t-il une distance au-delà de laquelle le matériau n'a plus d'influence ?

La vitesse initiale d'altération du verre R7T7 est maintenue en présence d'argile de Boom. L'essai réalisé sur une période de 7,5 ans a montré que la zone réactive d'argile autour de l'échantillon sur cette période était de 5 cm (Godon, 2004). Afin de statuer sur l'influence de l'argile à plus long terme, des analogues archéologiques piégés dans l'argile sont étudiés. Techer (1999) a montré que la vitesse d'altération d'un verre basaltique en milieu argileux était 200 fois inférieure à sa vitesse initiale. De plus, Thierry, (2003) a montré que lorsque l'argile et le verre ne sont pas en contact alors l'altération de ce dernier est comparable à celle observée en eau pure.

Le transport des espèces et la distance verre-argile pourraient donc limiter l'altération du verre en condition de stockage géologique.

De nombreux paramètres sont susceptibles de modifier l'altération du verre (température, pH éléments issus du champ proche…). Il convient d'étudier l'influence de chacun afin de pouvoir prédire le comportement du verre sur le long terme. En particulier, le transport des éléments (advection, diffusion et dispersion) et la présence de minéraux magnésiens sont susceptibles d'influencer cette altération.

E. Les différentes approches de modélisation

L'évaluation du comportement à long terme des verres nucléaires se fait sur des échelles de temps géologique inaccessibles en laboratoire. Le développement de modèles prédictifs est donc nécessaire afin de prévoir le comportement du verre sur de telles périodes. Ces modèles sont appelés modèles opérationnels (MOP). Par ailleurs, des modèles mécanistiques ont été développés afin d'expliquer et valider les mécanismes d'altération et notamment le régime de chute de vitesse observé lors de l'altération des verres. Ces modèles et leurs limitations sont présentés dans la seconde partie de cette section.

1. Les modèles opérationnels (MOP)

Les modèles opérationnels sont fondés sur des connaissances phénoménologiques mais ils utilisent des paramètres permettant des estimations enveloppes pour répondre aux exigences de sûreté. Leurs niveaux de simplicité, de robustesse, de réalisme et de conservatisme dépendent des connaissances scientifiques disponibles.

Les modèles opérationnels d'altération des verres nucléaires permettent le calcul majorant du terme-source du verre (quantité de radionucléides relâchés en fonction du temps). Le terme source est directement proportionnel à la quantité de verre altéré par unité de temps (QVA) qui est l'intégrale de la vitesse d'altération v(t, S) sur la surface réactive S et sur le temps t.

$$QVA = \iint_{t,S} v(t,S)\,dS.dt \qquad \textbf{(I-6)}$$

Ces modèles reposent sur une simplification de cette équation en déconvoluant les termes de surface et de vitesse. Ils sont paramétrés à partir de données expérimentales pour un domaine d'application défini et soutenu par des modèles scientifiques. La surface S est quant à elle évaluée pour tenir compte de la fracturation du bloc de verre.

Selon les hypothèses simplificatrices que l'on choisit pour modéliser la vitesse d'altération, on aboutit à deux modèles opérationnels : le modèle V_0S et le modèle $V_0 \rightarrow Vr$ (Gin and Ribet, 2005).

a. Le modèle V_0S

Pour le modèle V_0S, la quantité de verre altéré (à laquelle le terme-source est proportionnel) est le produit de la vitesse initiale d'altération par la surface utile à l'altération du verre. Cette surface utile est constante sur toute la durée de l'altération et tient compte du taux de fracturation du colis de verre et de l'accessibilité des fractures. La vitesse initiale ne dépend que de la température, du pH et de la composition du verre. On considère que le mécanisme prépondérant de l'altération est l'hydrolyse du réseau vitreux. Le modèle V_0S est un modèle simple, robuste, très conservatif qui ne prétend pas à une description réaliste des phénomènes. C'est le modèle le plus majorant. En effet, la vitesse initiale d'altération est la vitesse maximale de dissolution du verre dans des conditions de pH et de température données. La surestimation du terme source peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

b. Le modèle $V_0 \rightarrow Vr$

Le modèle $V_0 \rightarrow Vr$ considère une évolution de la vitesse d'altération au cours du temps, avec l'atteinte d'un régime de vitesse résiduelle. Ce modèle est plus réaliste que le modèle V_0S mais peut rester majorant. Il permet la prise en compte de l'effet de l'environnement sur l'altération du verre. Ce modèle s'appuie sur trois hypothèses:

- le régime V_0 dure tant que la capacité de sorption des produits de corrosion issus du conteneur métallique n'est pas saturée. La surface tient compte du taux de fracturation.
- la quantité de verre altéré pendant le régime de chute de vitesse est négligeable.
- Le régime de vitesse résiduelle est assimilé à une vitesse constante qui ne dépend que de la température. La surface tient compte du taux de fracturation.

La précipitation des phases secondaires est prise en compte implicitement dans la vitesse résiduelle puisque cette dernière en dépend. Mais ce modèle ne tient pas compte des variations de pH (pouvant rétroagir sur l'altération du verre, par une variation du coefficient de diffusion ou de la nature et de la quantité des phases secondaires formées), et de l'effet des matériaux environnants. Il ignore également la rétention sélective des produits d'altération et surestime donc les quantités de radionucléides relâchés.

2. Les modèles mécanistiques

Les mécanismes de chute de vitesse ont fait l'objet de nombreuses études qui ont conduit au développement de plusieurs modèles. Ces modèles sont basés sur une loi d'affinité qui a été initiée par Aagaard and Helgeson, (1982) afin de rendre compte de l'altération des minéraux en milieu aqueux et a été transposée aux verres nucléaires.

Dans un premier temps, ces études visaient à corréler la chute de vitesse avec l'atteinte d'une concentration quasi-stationnaire en silicium en solution, en considérant un équilibre thermodynamique soit entre le verre et la solution (Grambow, 1985; Advocat et al., 1990; Berger et al., 1994; Daux et al., 1997; Linard et al., 2001a; Linard et al., 2001b), soit entre la pellicule d'altération et la solution (Bourcier et al., 1990). Un récapitulatif des différentes approches est fait ci-dessous.

Grambow, (1985) considère que l'hydrolyse des trois premières liaisons du tétraèdre de silice est rapide et conduit à la formation de groupements ≡O-Si$(OH)_3$. L'étape limitante est l'hydrolyse de la dernière liaison qui correspond à la désorption d'un complexe de surface siliceux. Ceci le conduit à proposer une loi cinétique du premier ordre ne dépendant que du pH et de l'activité en silice :

$$V = V_0\left(1-\frac{Q}{K}\right) = k_0 . a_{H^+}{}^n \left(1-\frac{a_{Si}}{a_{Si}^*}\right) \qquad \textbf{(I-7)}$$

Avec k_0 la constante de vitesse, a_{H+} l'activité en protons de la solution, a_{Si} l'activité en silicium en solution et a_{Si}^* l'activité en silicium.

Berger et al., (1994) dans son approche considère que l'hydrolyse du verre est contrôlée par l'hydrolyse des oxydes formateurs du réseau (Si, Al, Fe). Il définit une fonction d'affinité pour chaque réaction d'hydrolyse de ces oxydes. Seul le mécanisme le plus rapide est pris en compte pour contrôler la dissolution. Il n'est pas tenu compte de la solubilité globale du verre, et le facteur de rétention du silicium dans la couche amorphe est considéré comme fixe, alors qu'en réalité il varie selon les conditions d'altération (Daux et al., 1994). Cette loi est donc difficilement généralisable.

Dans l'approche de Linard et al. (2001a, 2001b), toutes les espèces chimiques du verre jouent un rôle dans le processus d'hydrolyse. Un produit global de solubilité du verre est considéré et le terme d'affinité est rapporté au verre dans son ensemble :

$$V = k^+\left(1-\frac{Q}{Ke}\right) \qquad \textbf{(I-8)}$$

où k+ est une constante de vitesse, Q le produit ionique des espèces du verre, Ke le produit de solubilité intrinsèque du verre. La solubilité intrinsèque du verre (Ke) est calculée à l'aide de l'énergie libre de Gibbs de dissolution. Le produit ionique (Q) a été établi à l'aide de résultats expérimentaux (altération 1 an à fort rapport S/V). Comme il est inférieur à Ke, la chute de vitesse ne peut résulter que d'un équilibre entre le verre et la solution.

Les travaux de Oelkers and Schott (1995) sur les minéraux cristallins ont repris et étoffé l'approche développée par Grambow, (1985). Dans cette étude l'ensemble des éléments furent pris en compte dans la loi d'affinité et l'aluminium, en plus de la dépendance en pH de Grambow, dans le terme cinétique.

Daux et al. (1997) ont repris l'approche développée par Oelkers dans le cas des verres basaltiques en considérant le fer et l'aluminium en plus du silicium dans la fonction d'affinité. Dans cette étude, l'équilibre thermodynamique est considéré entre la solution et le verre hydraté et non pas avec le verre sain. L'étape suivante consiste en une adsorption d'hydroxyles sur le verre hydraté qui aboutit à la formation d'un complexe activé. L'altération du verre est alors régie par la dissociation de ce complexe activé. Oelkers développa également une approche en 2001 sur les verres basaltiques (Oelkers and Gislason, 2001). Dans cette approche, l'hydrolyse des liaisons Si-O-Al conduit à la formation d'un complexe activé purement siliceux.

L'approche de Oelkers permet de rendre compte de la variation de vitesse de dissolution en fonction du pH et de la concentration en aluminium loin de l'équilibre tandis que la méthode de Daux permet de modéliser cette variation de vitesse en fonction du pH et des oxydes formateurs du verre proche de l'équilibre. De Combarieu, (2007) a montré que les deux approches pouvaient se compléter étant donné que la dépendance en pH de Daux pouvait intégrer la dépendance vis-vis de l'aluminium de Oelkers.

Bourcier et al. (1990) pour sa part considère qu'il ne peut pas y avoir d'équilibre thermodynamique entre le verre et la solution dans la mesure où du verre ne peut pas être formé à partir de la solution. Il prend donc en compte un équilibre thermodynamique entre la solution et une couche amorphe aluminosilicatée qui a une signification thermodynamique. Il propose donc un modèle basé sur une fonction d'affinité chimique de dissolution de la couche amorphe. Il considère alors cette dernière comme une solution solide idéale de composants amorphes et/ou d'hydroxydes. L'affinité globale est calculée à partir des produits de solubilité de ces composants.

Parallèlement à ces études, McGrail a également pris en compte l'aluminium dans le terme d'affinité mais ne considére toutefois qu'une dépendance en pH pour le terme cinétique. Cependant, il introduit en plus, un mécanisme d'échange Na/H dans la modélisation du pH (McGrail et al., 1997; McGrail et al., 2001).

Les modèles uniquement basés sur la loi du premier ordre, sont incomplets du point de vue mécanistique puisqu'ils ne rendent pas compte de la poursuite du relâchement du bore et des alcalins dans la solution après l'atteinte de l'état de saturation de la solution. En 2001, Grambow incorpore également ce phénomène en prenant en compte la diffusion de l'eau dans le matériau en plus de celle du silicium (Grambow and Muller, 2001). Dans ce modèle, les mécanismes de dissolution du verre sont toujours modélisés par la loi du premier ordre, mais le mécanisme de diffusion est pris en compte. La chute de vitesse ne provient donc plus seulement de l'affinité du silicium de la couche amorphe par rapport à la solution, mais aussi de la formation d'une couche qui agit comme une

barrière diffusionnelle contre la pénétration des molécules d'eau dans le verre. L'équation (I-9) décrit la pénétration de l'eau dans le réseau, comme une étape préalable aux réactions de dissolution.

$$\frac{\delta C_{H_2O,gl}}{\delta t} = D_{H_2O,eff}\frac{\delta^2 C_{H_2O,gl}}{\delta x^2} - U(t)\frac{\delta C_{H_2O,gl}}{\delta x} - k.C_{H_2O,gl} \qquad \textbf{(I-9)}$$

$\partial C_{H2O,v}$ est la concentration de molécules d'eau libre mobiles dans le verre, $D_{H2O,eff}$ est le coefficient de diffusion des molécules d'eau à travers la couche amorphe, $\partial C_{H2O,gl}$ la concentration des molécules d'eau libre dans la couche amorphe, U(t) la vitesse de dissolution du verre, x la distance considérée et k une constante de vitesse qui décrit la possible immobilisation de molécules d'eau par la formation de groupes hydroxyles, liés aux formateurs de réseau.

Munier et al. (2004) pour sa part considére à la fois une dépendance cinétique vis-à-vis du silicium en solution mais également la formation de la couche amorphe à l'équilibre avec une approche de type solution solide sans pour autant lui attribuer un rôle diffusif.

Une des dernières approches proposées est celle de De Combarieu, (2007) qui reprend les travaux de Oelkers en y intégrant une dépendance vis-à-vis du fer pour le terme cinétique ainsi que la loi de diffusion développée par Chave, (2008). La loi de dissolution du verre nucléaire proposée est applicable en milieu réactif. La destruction complète du réseau vitreux se déroule en 3 étapes :

1. hydrolyse des alcalins, des alcalino-terreux, et du bore, qui conduit à la formation d'une couche amorphe ayant la composition du verre initial dépourvu de ces éléments.
2. départ en solution de Al et de Fe, le silicium de surface de la couche amorphe devient ainsi partiellement hydrolysé.
3. hydrolyse des tétraèdres de silice qui permet la dissolution complète du verre.

De Combarieu, (2007) montre que le modèle simplifié qui ne prend en compte que l'aluminium et pas le fer donne des résultats très proche du modèle qui prend en compte ces deux éléments pour la dépendance en pH et la vitesse de dissolution loin de l'équilibre.

Bien que ces modèles permettent de décrire le ralentissement de la cinétique d'altération grâce à la saturation de la solution en silicium, des études sur des verres simples et le verre inactif SON68 Jegou, (1998) ont démontré les limites de ces modèles (influence d'éléments non constitutifs du verre sur la cinétique d'altération non expliquée par exemple (Chave et al. 2010)) et mis en évidence l'importance des mécanismes d'hydrolyse et de condensation à l'interface verre/couche amorphe (Gin et al., 2001). La saturation de la solution vis-à-vis du silicium correspond plutôt à un équilibre entre les mécanismes d'hydrolyse/condensation, et serait donc à l'origine de la formation de la couche protectrice et de phases cristallisées (Cailleteau et al., 2008).

La difficulté à modéliser la formation et le comportement de cette couche protectrice provient du fait qu'il n'existe pas qu'une seule couche protectrice mais plusieurs dans la mesure où les conditions opératoires influencent directement la composition et donc le caractère protecteur de cette dernière.

Ceci rend la détermination de la constante de formation de cette couche très délicate et reviendrait à une étude au cas par cas. Ainsi certains éléments comme le calcium, jouent un rôle prépondérant dans la formation de la couche amorphe en élevant son degré de réorganisation ce qui augmente son pouvoir de passivation et limite ainsi la diffusion en son sein (Chave, 2008; Frugier et al., 2008). La couche passivante est donc un facteur clé de la diminution de la cinétique d'altération. Elle «passive» la surface du verre et ralentit l'altération en constituant un frein diffusionnel. Son caractère protecteur vis-à-vis de la solution est fortement dépendant de ses conditions de formation (Gin, 2001; Gin et al., 2001).

Les différents modèles décrits jusqu'alors ne donnent pas entière satisfaction parce qu'ils ne décrivent pas tous les mécanismes associés à l'altération du verre et notamment la précipitation des phases secondaires.

Actuellement, le modèle, GRAAL (*Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer*) est développé afin de mieux comprendre la formation de la couche protectrice en fonction de la température, du S/V et de la composition du verre, ceci pour permettre une modélisation plus réaliste de la vitesse résiduelle (Minet et al., 2010). En effet, la formation de cette couche est en constante évolution en raison de la formation de phases secondaires qui modifient l'équilibre du système. Les différentes hypothèses et les équations relatives à ce modèle utilisé dans la présente étude sont détaillées dans le chapitre 2 à la section C.2.

Le modèle GRAAL décrit le transport diffusif à l'échelle du micron tout en s'adossant à un code géochimique qui gère le détail de la chimie et le transport dans l'eau.

F. Les codes permettant une modélisation couplée chimie-transport

Deux types de codes sont nécessaires à la modélisation du transport réactif : un code géochimique pour simuler les réactions physico-chimiques (sorption, précipitation) et un code de transport pour simuler la mobilité de l'élément. Le choix du code de calcul dépend des caractéristiques du milieu considéré (saturé, fracturé…), des conditions d'expositions (à l'air, en milieu aqueux…), de la nature des interactions envisagées (interaction avec des phases minérales à l'équilibre ou en cinétique, sorption de surface…) et de sa capacité à reproduire les phénomènes observés. Une revue des principaux codes couplés de transport réactif est proposée dans cette section.

1. Les codes géochimiques

A l'origine chaque code géochimique était associé à sa propre base de données. Actuellement, les codes tels que PHREEQC, The Geochemist's Workbench (GWB), CHESS… ne sont pas associés à une seule base de données thermodynamiques mais à une base commune à un grand nombre de codes ou de domaines. Les codes géochimiques permettent de prendre en compte les réactions

d'oxydo-réduction, les solutions solides, les phases gazeuses, les échanges ioniques, la complexation de surface… Une comparaison des principaux codes géochimiques et de leurs possibilités est présentée dans le Tableau 5. A noter que les calculs ne faisant pas intervenir de transport ne sont généralement pas limitants au niveau du temps de calcul. Cependant, lors de la prise en compte de cinétiques de dissolution/précipitation ou de cinétiques d'oxydo-réduction, les temps de calculs varient en fonction du code utilisé. Ainsi, les codes GWB et CHESS utilisent une résolution analytique pour une loi cinétique pré-définie d'où une résolution numérique plus rapide que le code PHREEQC.

2. Les codes couplés chimie-transport

De nombreux codes couplés chimie-transport existent, certains sont présentés dans le Tableau 6. Une liste complémentaire de codes géochimiques est disponible dans le rapport de Burnol, (2006). La plupart de ces codes sont accessibles soit sur internet, soit par l'acquisition d'une licence.

La simulation de la migration d'éléments passe par le couplage du transport (diffusion, dispersion ou advection) des éléments qui réagissent avec l'environnement (liquide, solide ou gaz). Les méthodes de résolution de l'écoulement varient en fonction des codes. Ainsi, les différences finies sont utilisées pour les codes MARTHE, TOUGH2 et HST3D, les éléments finis pour METIS et les volumes finis pour R2D2. La forme des maillages utilisés est fonction de la méthode. Le maillage est structuré lorsque l'on utilise la méthode de différences finies alors qu'il est non structuré (utilisation de triangles et de quadrilatères dans un même maillage) lorsque l'on utilise la méthode des éléments finis.

L'approche séquentielle utilisée par la plupart des codes consiste à d'abord calculer le transport puis la spéciation à partir des espèces transportées et ceci à chaque pas de temps. A noter que la résolution implicite est plus directe car elle évite les erreurs introduites par la résolution séparée des deux jeux d'équations. Cependant, en l'absence de parallélisations les temps de calculs sont plus élevés.

Les codes chimie-transport sont indispensables pour prévoir les couplages et prédire les comportements des systèmes chimiques complexes. Le choix du code dépend des caractéristiques du problème étudié. Dans notre cas, le code HYTEC répond aux besoins de modélisation des phénomènes observés. En outre, il permet l'implémentation du modèle GRAAL :

- en autorisant l'indexation d'une vitesse d'altération sur le verre qui dépend de la fonction d'affinité de la couche passivante.
- en permettant d'utiliser comme variable d'entrée la concentration en couche passivante pour en déduire une épaisseur
- en contenant le formalisme de la loi de Monod qui permet d'implémenter une diffusion inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche.

Le code HYTEC est décrit en détail dans le chapitre 2 à la section C.1.

Tableau 5: Comparaison des principaux codes géochimiques (Burnol, 2006)

Propriétés/codes	EQ3/6	MINTEQA2	PHREEQC2	REACT (GWB)	CHESS	WHAM/SCAMP	KINDIS
Modèles d'activités ioniques	Debye-Hückel étendu Davies Pitzer	Debye-Hückel étendu Davies	Debye-Hückel étendu Davies Pitzer	Debye-Hückel étendu (B-dot) Pitzer (Harvie-Moller-Weare)	Davies	Sans correction Debye-Hückel étendu Davies	Debye-Hückel étendu
Réactions rédox	Couples redox	Couples redox Basé sur l'activité de l'électron	Couples redox Basé sur l'activité de l'électron	Couples redox	Couples redox	Non	Oui
Solutions solides (S/S)	S/S idéales multiples S/S non idéales binaires, ternaires	Non	S/S idéales multiples S/S non idéales binaires, ternaires	Non	Non	Non	S/S idéales multiples
Phases gazeuses	Oui (pression fixe)	Oui (pression fixe)	Oui (volume ou pression fixe)	Oui (pression fixe)	Oui (pression fixe)	Oui (pression fixe)	Oui (pression fixe ou varible)
Echange ionique	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Modèle de complexation de surface	Non	Double couche Triple couche Calcul de la composition de la couche électrostatique Stockholm Humic Model	Double couche Sans correction électrostatique Calcul de la composition de la couche électrostatique	Double couche	Double couche	Modèles à capacité variables sur les oxydes	Solutions solides
Fractionnement isotopique	Non	Non	Oui	Oui	Non	Non	-
Cinétique (rédox)	Oui	Non	Oui	Oui (+rédox)	Oui (+rédox)	Non	Oui
Température variable	Oui	Non	Oui	Oui	Non	Non	Oui
Solveur d'équation	Newton-Raphson Série de Taylor	Newton-Raphson	Newton-Raphson	Newton-Raphson	Newton-Raphson	-	Série de Taylor

Tableau 6: Codes couplés chimie-transport (Burnol, 2006)

Code couplé	Code géochimique (loi d'activité)	Code transfert (dimension), phases	Méthode de couplage	Référence
CRUNCH (GIMRT)	(Debye-Hückel)	(2D) diphasique	Implicite	(Steefel, 2001)
CRUNCH (OS3D)	(Debye-Hückel)	(3D) diphasique	Séquentiel	(Steefel and Yabusaki, 1996)
HYTEC	CHESS (davies)	R2D2 (2D), METIS (3D), non saturé	Séquentiel itératif (+parallélisation)	(van der Lee et al., 2002)
KIRMAT	Kindis (Debye-Hückel étendu)	(1D), saturé	Implicite	(Gérard et al., 1998)
MARTHE/SCS	SCS (Davies, Debye-Hückel, Pitzer)	MARTHE (3D), non saturé	Séquentiel non itératif	(Kervevan et al., 1998)
PHREEQC 1D	PHREEQC2 (Davies, Debye-Hückel, Pitzer)	(1D), saturé	Cellules de mélange	(Parkhurst and Appelo, 1999)
PHAST	PHREEQC2 (Davies, Debye-Hückel, Pitzer)	HST(3D), saturé	Séquentiel non itératif (+parallélisation)	(Parkhurst et al., 2002)
TOUGHREACT	(Debye-Hückel)	TOUGH2, multiphasique	Séquentiel itératif	(Pruess et al., 1999; Xu and Pruess, 2001)
GWB professional	REACT (Debye-Hückel)	-	-	(Bethke, 1998)

Chapitre 2: Méthodologie : interactions verre/minéraux d'environnement

Ce chapitre présente la méthodologie qui a été employée lors de l'étude mais aussi les techniques de caractérisation ainsi que les équations utiles pour l'analyse des résultats. De plus, le code de calcul et le modèle utilisé pour les simulations sont décrits.

A. Approche retenue

Dans un milieu confiné tel que le stockage géologique des déchets radioactifs, le magnésium présent dans l'eau de site (~ 4 mmol/L à 50°C) sera rapidement consommé et ce sont donc les solides qui contrôleront la composition de la solution. Des minéraux tels que les illites, les interstratifiés illite/smectite, la dolomite, l'ankérite ou encore les chlorites sont susceptibles d'apporter du magnésium en solution et ainsi augmenter l'altération du verre. Plusieurs questions se posent donc : quelle est la disponibilité du magnésium dans ces phases minérales ? Comment cet élément impacte-t-il la dissolution du verre ? Le modèle rend-il compte des interactions verre/minéraux magnésiens ?
Afin de répondre à ces questions un mécanisme itératif entre expérience et modélisation a été mis en place. Le but d'une telle démarche étant de hiérarchiser les mécanismes identifiés, de quantifier l'altération du verre en fonction des minéraux d'environnement, de comprendre des systèmes complexes couplés et d'accéder aux effets de géométrie (transport, sphère d'influence) et aux échelles de temps longues (inaccessibles par l'expérience). Le schéma du déroulement de l'étude est résumé Figure 13. Dans les chapitres suivants, les résultats expérimentaux seront d'abord présentés puis ils seront comparés aux résultats de modélisation afin de confirmer et/ou mettre en évidence les mécanismes des interactions verre/minéraux magnésiens.

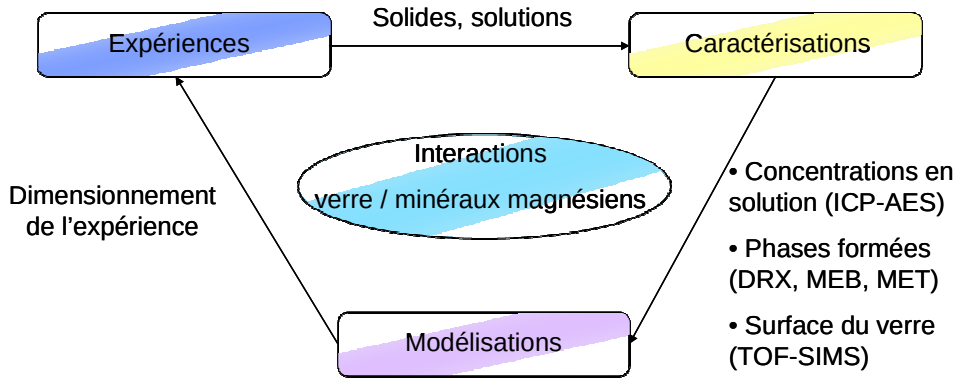


Figure 13 : Méthodologie de l'étude des interactions verre/minéraux magnésiens

Le but de cette étude est donc d'appliquer le modèle aux interactions verre/minéraux. Dans un premier temps, les efforts se sont portés vers un système simple tant du point de vue du verre (cf. section A.1.a) que du point de vue du minéral magnésien.

Les carbonates ont été étudiés dans un premier temps car ils sont chimiquement simples et leurs paramètres thermodynamiques et cinétiques sont assez bien renseignés dans la littérature.

L'hydromagnésite ($4.Mg(CO_3).Mg(OH)_2.4H_2O$) a été choisie comme premier minéral d'étude à cause de sa simplicité chimique et de sa solubilité plus grande par rapport à la dolomite qui devrait augmenter sa réactivité par rapport au verre et donc faciliter la caractérisation du système et réduire les temps d'expérience. Dans un second temps, la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) a été étudiée car elle fait partie de la composition de l'argilite du COx. Ensuite les interactions verre/fraction argileuse du COx ont été étudiées car se sont ces minéraux qui comportent la plus grande quantité de magnésium. Enfin, le rôle du transport sur l'altération a été mis en évidence dans le cas de l'hydromagnésite.

1. Verres et minéraux magnésiens utilisés

a. Elaboration des verres

Afin de mettre en évidence le rôle de chaque élément dans les mécanismes d'altération du verre R7T7 avec son environnement, des verres simplifiés ont été élaborés. Ces verres sont constitués de 3 à 8 oxydes ; ils ont été formulés à partir des éléments principaux composant le R7T7 (cf. Tableau 7). Leur composition a été déterminée afin de respecter les rapports de composition existant entre les différents éléments du verre réel.

Les verres utilisés dans cette thèse sont les verres 1, 2, 4, 7 et 8 (cf. Tableau 7). Le verre 4 (International Common Glass (ICG)) est le verre principal de cette thèse, les autres étant étudiés pour mettre en avant le rôle joué par la composition du verre dans l'altération en présence de minéraux magnésiens. Ces verres ont été élaborés dans un creuset en platine par fusion (dans un four à effet joule) à partir d'un mélange d'oxydes. Lors du recuit, un creuset en graphite préchauffé a été utilisé. La température de recuit est de 530°C ($T_{recuit} = T_g + 20°C$). A l'issue du recuit le four est éteint et le refroidissement s'effectue lentement jusqu'à température ambiante. Les paramètres d'élaboration sont résumés dans le Tableau 8.

Une fois le verre élaboré, il est broyé à la granulométrie désirée (entre 63 et 125 µm ici) puis lavé pour éliminer les fines particules. Sa surface spécifique est ensuite mesurée par BET (adsorption Kr). Les résultats de cette analyse sont donnés dans le Tableau 9 pour les verres étudiés ici.

Tableau 7 : Composition des verres simplifiés (% massiques d'oxydes) (Jegou, 1998) .

	SiO_2	Na_2O	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	ZrO_2	Ce_2O_3	Li_2O
verre 1	65,56	14,21	20,23					
verre 2	61,22	13,27	18,90	6,61				
verre 3	58,07	12,59	17,92	6,27	5,15			
verre 4	56,18	12,17	17,34	6,06	4,98	3,28		
verre 5	55,53	12,03	17,13	6,00	4,92	3,24	1,15	
verre 6	52,66	11,34	16,25	5,68	4,66	3,07	4,55	2,28
verre 7	59,12	12,81	18,24	6,38		3,45		
verre 8	61,97	13,42	19,12		5,49			
verre 9	59,80	12,95	18,45		5,31	3,49		

Tableau 8 : Conditions d'élaboration des verres simplifiés (Jegou, 1998).

	$T_{élaboration}$ (°C)	affinage (heures)	T_{recuit} (°C)	recuit (heures)
verre 1	1500	3	590	1
verre 2	1450	3	530	1
verre 4	1400	3	530	1
verre 7	1400	3	530	1
verre 8	1400	3	530	1

Tableau 9: Surfaces spécifiques développées par le verre après broyage

verre	Verre 1	Verre 2	Verre 4	Verre 7	Verre 8
$S_{spéc.}$ ($cm^2.g^{-1}$)	1075	600	595	710	560

b. Les carbonates magnésiens

L'hydromagnésite

L'hydromagnésite ($4.MgCO_3.Mg(OH)_2.4.H_2O$) utilisée est un produit commercial fourni par Alfa Aesar. Il contient 40 % de MgO en masse et sa surface spécifique est de 24 $m^2.g^{-1}$. Cette dernière a été mesurée par BET (adsorption de l'He-N_2).

La dolomite

La dolomite ($MgCa(CO_3)_2$) utilisée est un produit naturel fourni par Alfa Aesar. Une analyse DRX à montré que cet échantillon contenait probablement une faible quantité de calcite. De plus, l'analyse chimique EDS montre la présence de fer dans sa composition. Le ratio Ca/Mg est de 1,14 ce qui est similaire à ce qu'observe Zhang et al. (2007) où ce ratio vaut 1,17. Ce ratio supérieur à 1 est également favorable à la présence de calcite dans le système. La taille initiale des grains de dolomite était de 0,5 mm. Afin d'augmenter sa réactivité et de se rapprocher des surface spécifiques couramment utilisées dans la littérature (i.e. de 0,1 à 0,8 $m^2.g^{-1}$), la dolomite a été broyée et deux granulométries ont été obtenues : < 10 µm et 20-40 µm. Ces deux poudres développent chacune une surface spécifique de 6,93 $m^2.g^{-1}$ et 0,39 $m^2.g^{-1}$ mesurée par BET (adsorption Kr).

c. Les minéraux argileux du COx

L'échantillon utilisé dans cette étude a été prélevé à environ 490 m (au niveau du laboratoire souterrain) et appartient à l'unité stratigraphique C2b1 (cf. chapitre 1, Figure 1) dont la composition moyenne est présentée dans le Tableau 1. L'échantillon est proche de la zone de transition des interstratifiés illite-smectite (I/S), entre le type R=0 (I/S désordonnés avec 40 à 60 % de smectite) et le type R=1 (I/S parfaitement ordonné avec 20 à 50 % de smectite). L'échantillon de COx utilisé dans cette étude est constitué de blocs de 20 à 30 cm récupérés lors du forage du puits EST 26456 (FOR 1118). Aucune précaution n'a été prise concernant l'oxydation de l'échantillon au cours du forage, du stockage ou de l'envoi au laboratoire. Une analyse par carbonamétrie, réalisée au CRPG (Centre de

Recherche Pétrographique et Géochimique, Vandoeuvre-lès-Nancy), sur l'échantillon de COx donne une teneur en carbonates de 30,8 % (25,2 % de calcite et 5,6 % d'autres carbonates) qui est légèrement supérieure à la moyenne de la formation lithographique dont l'échantillon est issu. La CEC de cet échantillon est de 15,6 meq/100 g (méthode cobaltihexamine) et la surface spécifique déterminée par BET de 36 $m^2.g^{-1}$. Dans cette étude c'est la fraction argileuse purifiée de ce COx (SCOx) qui est étudiée. Le protocole de purification est détaillé en annexe 1. Au cours de ce protocole, le SCOx a été échangé au sodium ce qui limite donc la quantité de magnésium échangeable. Le SCOx représente 50 % en masse de l'argilite initiale du COx et est composé de plusieurs phases argileuses dont notamment les kaolinites, les illites, les montmorillonites et les interstratifiés I/S dont les principales caractéristiques sont rappelées ci-dessous.

Les kaolinites $Si_2Al_2O_5(OH)_4$

La kaolinite est une argile de type 1 :1 dioctaédrique. Ses feuillets ne sont pas chargés. La distance interfoliaire est constante et de l'ordre de 7 Å. Les particules se présentent sous forme de plaquettes hexagonales. La capacité d'échange cationique de ces espèces provient essentiellement des cations échangeables de bordure et est donc très réduite (1 à 5 meq/100 g de matière sèche). La surface spécifique varie de 3 à 30 $m^2.g^{-1}$.

Les montmorillonites $Si_4(Al_{(2-x)}R^{2+}_x)_2O_{10}(OH)_2(Na,1/2Ca)_x nH_2O$

R^{2+} correspond à Mg et/ou Fe divalent le plus souvent, et plus rarement à Mn, Cr ou V divalent. Les montmorillonites sont des argiles 2:1 dioctaédriques dont le déficit de charge est compensé par des cations hydratés dans l'espace interfoliaire. Les montmorillonites au sens strict ne présentent que des substitutions octaédriques. Cependant, les phases qui présentent des états intermédiaires entre les montmorillonites au sens strict et les beidellites au sens strict ($Si_{(4-x)}Al_x)Al_2O_{10}(OH)_2(Na,1/2Ca)_x$), ne présentent que des substitutions tétraédriques. Les intermédiaires sont classés dans l'une des deux familles en fonction de la prédominance des substitutions. La distance entre les feuillets est variable en fonction du degré d'hydratation de l'argile et du type de cations hydratés compensant le déficit de charge : environ 10 Å pour le K^+ (très faible hydratation possible), 12,5 Å pour le Na^+ (correspondant à une épaisseur équivalente à une couche d'eau entre les feuillets) et 15 Å pour le Ca^{2+} (deux couches d'eau entre les feuillets). Les particules de montmorillonites sont fines, sous forme de feuillets dont les bords sont parfois enroulés. La capacité d'échange cationique de ces argiles est importante (80 à 150 meq/100 g). La surface spécifique est élevée mais varie de 30 à 120 $m^2.g^{-1}$ d'une montmorillonite à l'autre en fonction de la taille des particules.

Les illites $(Si_{(4-x)}\ Al_x)\ Al_2\ O_{10}(OH)_2K_x$

Les illites sont des argiles 2:1 dioactédriques dont l'important déficit de charge est compensé par des cations non hydratés (K principalement). La distance interfoliaire est donc constante et égale à 10 Å. Les particules d'illite sont généralement sous forme de fines plaquettes mais peuvent parfois être sous forme de lattes. La capacité d'échange cationique est plus faible que celle des smectites (20 à 50

meq/100 g) mais la surface spécifique peut atteindre des valeurs de 180 $m^2.g^{-1}$ (en fonction de la taille des particules).

Les interstratifiés illite/smectites (I/S)

Les interstratifiés sont des empilements de feuillets d'illite et de feuillets de smectite formant une même particule. Du fait de la présence d'une espèce gonflante, la particule dans son ensemble présente également une capacité de gonflement ; celle-ci est cependant amoindrie et varie en fonction de la proportion de la phase gonflante. L'ensemble des autres propriétés de ces phases mixtes dépend également de l'abondance de chacune des phases.

2. La procédure expérimentale

La poudre de verre (63-125 µm) est altérée en présence des différents minéraux magnésiens sur des temps allant de 60 à 250 jours en eau pure (résistivité: 18.2 MΩ.cm). Dans les expériences en batch, le verre et les minéraux magnésiens sont mélangés afin ne pas limiter la réactivité des poudres entre elles du fait des mécanismes de transport en solution. Toutes les expériences sont réalisées en conditions statiques (pas de renouvellement de solution) à 90 °C. Les conditions expérimentales et le dimensionnement de chaque expérience sont détaillés dans chaque partie relative aux différents matériaux utilisés. Afin de déterminer si la précipitation de phases secondaires est dépendante du pH, des expériences à pH imposé ont été lancées. Toutes ces expériences fournissent des données pour la modélisation. En plus des expériences verre/minéraux magnésiens, des expériences de référence verre/eau pure, et minéraux magnésiens/eau pure ont été lancées.

Des réacteurs fermés en acier inoxydable (316L) sont utilisés pour les expériences en présence de minéraux carbonatés pour se prémunir des échanges entre le dioxyde de carbone de l'atmosphère et le dioxyde de carbone aqueux. Une surpression de 2,5 bars en hélium ou en argon est imposée dans ces réacteurs pour permettre le prélèvement. Dans certaines expériences, des monolithes (25 × 25 × 2 mm^3) polis sont introduits dans les réacteurs pour des analyses de surface. Les réacteurs sont placés dans des étuves où la température est contrôlée à 90 ± 1 °C. Les prélèvements de solution sont espacés idéalement pour observer une évolution des concentrations qui suivraient une racine carrée du temps. Ainsi pour une expérience ayant duré 234 jours, les intervalles de prélèvement sont 1, 5, 11, 15, 21, 33, 78, 151, 187 et 234 jours. A chaque échéance, 2 ml de solution sont prélevés, ultrafiltrés à un seuil de coupure de 10 000 Dalton et ensuite acidifiés par un volume équivalent d'acide nitrique 1N. Le pH est mesuré à chaque prélèvement à la température de 90 °C. A la fin de chaque expérience, le monolithe est retiré du réacteur, rincé avec de l'eau ultra pure et séché pendant une journée dans une étuve à 50 °C avant caractérisation. Les expériences réalisées sur un seul matériau (verre ou minéral magnésien) sont menées suivant le même protocole expérimental.

Les expériences réalisées à pH imposé (6, 7, 8 et 9) suivent le même protocole que précédemment. Le tampon utilisé est le TRIS ($C_4H_{11}NO_3$, 0,2 mol/L, 99.9%, VWR pureté). Le pH est ensuite maintenu constant à ± 0,1 pH unités par ajout de HCl, de NaOH ou de KOH. Les réacteurs utilisés sont des

réacteurs en téflon de marque Savillex. Ces réacteurs ne permettent pas une étanchéité complète puisqu'il y a contact avec l'atmosphère lors du prélèvement. Cependant, ils n'ont été utilisés qu'avec l'argile purifiée qui ne comporte plus de carbonates dans sa composition par rapport au COx.

3. Expressions des résultats

Les résultats présentés dans ce mémoire reposent en partie sur des analyses de solution. La démarche de traitement de ces données se fait via les calculs des épaisseurs équivalentes[1] de verre altéré ainsi que via les calculs de pourcentages de verre altéré.

Les analyses ICP-AES permettent une mesure des concentrations en éléments dissous. Cette valeur doit être corrigée d'un facteur de dilution dû à l'acidification du prélèvement (cf. section A.2). La détermination de la concentration de bore en solution permet de remonter à l'épaisseur de verre altéré (éq. II-2) via le pourcentage de verre altéré (éq. II-1) :

$$VA\% = \frac{m_{boron}^{leached}}{m_{boron}^{0}} = \frac{m_{boron}^{leached}}{m_{glass}^{0} \cdot x_B} = \frac{C_B^t \cdot V^t + \sum_{i=1}^{t-1} C_B^i \cdot V_{PE}^i}{m_{glass}^{0} \cdot x_B} \quad \textbf{(II-1)}$$

$$Eq(i) = (1-(1-AG\%)^{1/3} R_0 \quad \textbf{(II-2)}$$

où C^t_B est la concentration du bore à l'instant t ($g.m^{-3}$), V^t est le volume à l'instant t (m^3), C^i_B est la concentration en bore au temps i ($g.m^{-3}$), V^i_{PE} est le volume du prélèvement (m^3), m^0_{bore} est la masse de bore initiale (g) et x_B est la fraction de bore dans le verre. L'équation (II-1) prend en compte le fait que la géométrie des grains est supposée sphérique. Le calcul se fait de manière itérative en considérant la quantité de matière à l'instant t en solution, les prélèvements sont aussi pris en compte. En effet, le S/V dans le système n'est pas constant dans le temps, il augmente au fur et à mesure des prélèvements. Le rayon équivalent « R_0 » de sphères qui développeraient la même surface que les grains est définie par l'équation (II-3) :

$$R_0 = \frac{3}{\rho Sp} \quad \textbf{(II-3)}$$

où S_p est la surface spécifique de la poudre ($m^2.g^{-1}$) et ρ est la masse volumique ($g.m^{-3}$)

4. Diagnostics géochimiques

Le diagnostic géochimique est réalisé avec le logiciel CHESS. Le but est de déterminer, à partir des concentrations en solution et du pH, les indices de saturation des phases primaires et secondaires. Ces calculs visent à déterminer quelles phases sont susceptibles de se former et de se dissoudre. Le pH peut être calculé via l'electroneutralité de la solution, si tous les éléments ont été correctement dosés et s'il est suffisamment éloigné de la neutralité. Lorsque la précision sur les concentrations en solution est faible, le pH calculé peut être différent du pH mesuré, du simple fait des incertitudes sur les concentrations des éléments dosés. De plus, pour les expériences proches de la neutralité, les

[1] Epaisseur équivalente : épaisseur de verre altéré calculée à partir des concentrations en bore traceur de l'altération et en considérant l'ensemble des grains de verres comme sphériques

concentrations en ions hydroxyles sont très faibles, inférieures aux incertitudes sur la mesure de la somme des charges des anions et des cations. Dans ce cas, les indices de saturation doivent être calculés en utilisant les pH mesurés.

L'indice de saturation d'un minéral à l'équilibre sera égal à zéro ; s'il est positif, la solution est sursaturée par rapport à ce minéral ; s'il est négatif, la solution est sous-saturée. A noter qu'un minéral sursaturé ne sera pas systématiquement observé expérimentalement : d'une part, une sursaturation est toujours nécessaire à la précipitation des minéraux ; d'autre part, la cinétique de précipitation peut être très lente.

B. Méthodes de caractérisation employées

1. Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

a. Principe

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) est une méthode d'analyse multi-éléments. Le principe de la mesure repose sur une nébulisation de la solution injectée qui, après avoir formé un aérosol, sera mélangée à de l'argon (Schwedt, 1993). Ce nuage de fines gouttelettes est ensuite dirigé au sein d'un plasma qui est engendré par ionisation de l'argon dans la bobine d'induction d'un générateur de hautes fréquences.

L'analyse se fait par l'intermédiaire de photomultiplicateurs disposés en arc de cercle de façon à balayer une large gamme spectrale permettant ainsi d'analyser simultanément jusqu'à 48 éléments. Ces photomultiplicateurs, associés à un réseau optique classique, vont récolter l'intensité du rayonnement émis au sein du brûleur à plasma, qui sera proportionnelle à la quantité d'éléments analysés.

b. Incertitude sur la mesure

Pour chaque mesure effectuée, l'intégrateur de l'appareil détermine l'incertitude sur la concentration en ions analysés. Cette incertitude est fonction de plusieurs paramètres dont la nature de l'entité étudiée et de la concentration de cette dernière. Ainsi, dans la majorité des cas, la précision est de l'ordre de 5 % mais, dès lors que l'on s'approche de la limite de détection de l'appareil (quelques centaines de ppb), l'erreur relative est alors d'au moins 10%.

2. Analyseur de carbone (COT-mètre)

a. Principe

Pour l'analyse du carbone organique total (COT), tout comme le carbone organique dissous (COD), l'échantillon contenant des composés carbonylés est introduit dans un tube chauffé à 680 °C qui contient un catalyseur agissant comme oxydant. Les composés de combustion et de dégradation sont sous forme de CO_2, qui est analysé par détection infrarouge et quantifié par comparaison à une courbe d'étalonnage. Le carbone organique dissous (COD) et le carbone organique total (COT) réfèrent au carbone organique non volatile, qui est mesuré en acidifiant l'échantillon au préalable à l'aide de l'acide chlorhydrique (1 mol/L) et en y faisant barboter de l'air de qualité ultrapure.

Pour la détermination du carbone inorganique dissous (CID), l'échantillon et une solution acide (H_3PO_4) sont mis en contact dans un tube réacteur à l'intérieur duquel barbote un gaz vecteur. Seuls les composés inorganiques sont décomposés en CO_2, qui est détecté par l'analyseur infrarouge. Le carbone qui est sous forme de carbonate et bicarbonate est mesuré par cette méthode (CID).

b. Préparation de l'échantillon

Les mesures de carbone inorganique ont été réalisées avec l'analyseur de carbone organique total (TOC-Vcsh, Shimadzu). Les solutions sont prélevées directement des réacteurs en acier inoxydable. Contrairement aux solutions destinées à l'analyse des autres éléments, les échantillons ne sont pas ultrafiltrés. Ceci s'explique par le fait que le filtre des cellules d'ultrafiltration est fait à partir de cellulose capable d'apporter du carbone à la solution. Les échantillons ont donc été filtrés avec un filtre en polypropylène (0,45 µm) avant d'être placés dans le COT-mètre. Durant les 10 minutes de la mesure, la solution est en contact avec l'atmosphère mais plusieurs tests ont montré que l'équilibre entre le CO_2 aqueux et gazeux n'était pas atteint suffisamment rapidement pour changer la valeur mesurée de la concentration en carbonates dissous en solution. L'incertitude associée à cette mesure est de 5 %.

3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

a. Principe

La microscopie électronique repose sur le même principe que la microscopie optique, à la différence près que le rayon incident est constitué d'un faisceau d'électrons et non d'un rayon de lumière visible. La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à 100 000 fois) de l'échantillon, révélant des détails sur la texture du matériau et l'état de sa surface. Il est possible de coupler une microsonde à rayons X. Cette sonde est un système EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) installé sur le microscope électronique dont le faisceau ponctuel d'électrons envoyé sur l'échantillon génère des rayons X par fluorescence. Ce dispositif permet la microanalyse chimique du matériau avec une sensibilité qui varie notablement en fonction de la masse des éléments analysés (par exemple 1% pour le bore, 0,1 % pour le carbone et 0,01 % pour

l'uranium). La surface de l'échantillon bombardée est de quelques µm², sur une épaisseur de l'ordre du µm, et on peut effectuer des balayages pour chaque micron afin d'établir des cartes de distribution séparées de chaque élément qui seront caractéristiques des différents matériaux.

b. Préparation de l'échantillon

Deux types d'échantillons ont été observés : des poudres brutes et des sections polies. La préparation de ces dernières consiste à enrésiner la poudre et à polir l'échantillon pour réaliser des observations morphologiques (épaisseur de la couche d'altération) et des caractérisations chimiques.

Les échantillons sont recouverts d'une couche de carbone ou de platine afin de rendre la surface conductrice et d'évacuer les électrons qui viennent frapper l'échantillon. Les analyses ont été réalisées soit avec un JEOL JSM-6330F SEM, soit avec un Zeis supra 55 SEM. La métallisation au platine est utilisée pour améliorer la qualité des images à fort grandissement et ainsi mesurer de fines pellicules d'altération. En parallèle, des analyses chimiques ont été réalisées pour déterminer la composition des pellicules d'altération. Ces analyses sont généralement faites avec une métallisation au carbone car la raie d'adsorption du platine est confondue avec celle du zirconium présent dans le verre.

4. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes X permettent d'identifier les phases minérales cristallisées et d'évaluer leur degré de cristallinité. Concernant les matériaux de départ, la DRX est notamment utilisée pour vérifier la pureté des phases et l'efficacité de la purification dans le cas des argiles. Sur les échantillons après réaction, les nouvelles phases formées ainsi que la disparition de certaines phases primaires ou leurs modifications structurales peuvent être mises en évidence.

a. Principe

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1 et 10 Å. Quand un faisceau de rayons X rencontre un matériau, une partie du faisceau pénètre dans le matériau (transmission et absorption) et l'autre partie du faisceau est diffusée, c'est-à-dire ré-émise sous forme de rayons X dans des directions différentes de celle du faisceau incident. Un faisceau diffracté peut être considéré comme un faisceau constitué d'un grand nombre de rayons diffusés qui s'additionnent les uns aux autres (interférences constructives).

Un cristal est constitué de plans atomiques. Quand un cristal est éclairé par une onde plane de longueur d'onde λ, le phénomène de diffraction est observé car les rayons X sont diffusés par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase si la différence entre leur chemin parcouru au sein du cristal est égale à n fois leur longueur d'onde :

$$2.d_{h,k,l}\sin\theta = n\lambda \qquad \textbf{(II-4)}$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire du plan cristallographique, θ l'angle d'incidence des rayons X avec les plans du réseau, *n* l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ la longueur d'onde des rayons X. Ainsi, en faisant varier l'angle θ d'incidence des rayons X sur l'échantillon et en mesurant l'intensité du faisceau diffracté, il est possible de déterminer les distances interréticulaires des minéraux présents et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins et d'en déduire ainsi la nature des minéraux présents.

b. Préparation de l'échantillon

Cas des échantillons présentant peu de phases cristallines (expériences verre/carbonates)

Les diffractogrammes DRX sont obtenus avec un Phillips X'pert équipé d'une anticathode au cuivre à 40 mA et 40 kV. Une vitesse d'analyse de 0,00079 °/s et un pas de 0,017 ° ont été sélectionnés sur une échelle de 3,5 à 70 °. Comme le verre est amorphe, seules les phases secondaires et le carbonate de magnésium peuvent être détectés. Cependant, leur quantité est relativement faible comparée au verre en présence dans ces expériences. Ainsi, un protocole de séparation de phases a été utilisé pour mettre en évidence la raie (001) des argiles formées. Ce protocole développé par Moore and Reynolds, (1997) vise à enlever le maximum de verre de l'échantillon afin d'améliorer le rapport signal sur bruit du diffractomètre.

Cas des échantillons présentant beaucoup de phases cristallines (expériences verre/argiles)

Dans le cas d'expériences verre/argile, les quantités d'argiles utilisées dans les expériences permettent de ne pas réaliser de protocole de purification. De plus, les paramètres d'analyse sont les mêmes excepté pour la vitesse qui est de 0,00158 °/s. Ceci permet de réduire le temps d'analyse par deux par rapport aux échantillons précédents (~ 6h).

Tous les diffractogrammes X présentés sont réalisés après mise à l'équilibre des poudres à l'atmosphère. Aucune précaution particulière n'a été prise pour s'affranchir des effets d'hydratation sur la forme, la position et l'intensité des raies de diffraction des phyllosilicates.

Préparations orientées (expériences verre/argiles)

Les préparations orientées sont réalisées à partir de la fraction fine (< 4 µm) extraite de l'échantillon global. Pour cela, 500 mg de poudre sont dispersés dans 80 mL d'eau ultra-pure. La suspension est laissée à décanter pendant 32 min. A l'issue de ce temps, les 3 cm supérieurs de la suspension sont récupérés à l'aide d'une seringue (loi de Stokes). La suspension est centrifugée à 5700 g pendant 1h30. La poudre ainsi récupérée est utilisée pour les tests nécessaires à la détermination des phases argileuses (éthylene glycol et montée en temperature).

Détermination de la nature des phases argileuses

Dans le cas des argiles, l'analyse diffractométrique des préparations orientées est, dans les conditions naturelles, insuffisante pour distinguer entre elles certaines espèces argileuses dont les espacements interfoliaires sont voisins ou variables. De plus, le protocole de séparation de phases ne suffit pas non plus pour déterminer avec exactitude la nature des phases en présence. Ces échantillons sont donc soumis à des traitements qui modifient l'espacement interfoliaire de manière contrôlée.

Dans le cas du protocole de séparation de phase, la quantité de phases cristallisées ne permet généralement pas de faire plusieurs lames. Ainsi, une première analyse est réalisée sur l'échantillon brut puis ce dernier est placé dans un dessiccateur qui contient une source d'éthylène-glycol liquide. Après un vide de 1 heure, la lame est saturée à l'éthylène-glycol pendant 1 heure et ensuite analysée.

Dans le cas des argiles, un test à l'éthylène-glycol et un test en température sont réalisés. Pour le premier test, la poudre est placée dans un dessiccateur qui contient une source d'éthylène-glycol liquide. Après un vide de 3 heures, la poudre est saturée à l'éthylène-glycol pendant 12 heures. Pour le second test, la poudre est placée dans un creuset en platine puis chauffée à 500 °C pendant 2 heures avec une montée en température de 5°C/min et une descente libre. La détermination des différents minéraux argileux en fonction des espacements obtenus suite aux différents traitements se fait grâce aux informations récapitulées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Effet de différents traitements sur la position des réflexions principales des minéraux argileux (N : sans traitement, EG : éthylène glycol, T : température) (Brindley and Brown, 1980).

Type d'argile	Minéral	Traitements	Valeurs en A des réflexions	
			(001)	(002)
TO	kaolinite, berthiérine odinite, cronstedtite	N	7	3,5
		EG	7	3,5
		T	-	-
TOT	illite	N	10	5
		EG	10	5
		T	10	5
	montmorillonite Na	N	12,5	6,3
		EG	17	8,5
		T	10	5
	montmorillonite Mg, Ca	N	15	7,5
		EG	17	8,5
		T	10	5
TOTO	chlorite chamosite	N	14 ou -	7
		EG	14 ou -	7
		T	14 ou -	7 ou -

(-) absence de réflexions

Le traitement et l'analyse des données sont réalisés à l'aide du logiciel EVA (suite DIFFRACplus de Bruker) et les raies de diffraction sont attribuées par comparaison avec les fiches JCPDS (Joint committee on powder diffraction standards).

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

Le TOF-SIMS (Time Of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy) permet de réaliser des profils de la pellicule d'altération et d'obtenir une information sur les éléments qui la composent en fin de reaction.

a. Principe

Le principe de fonctionnement analytique de l'appareil est basé sur celui du SIMS avec une résolution de masse par temps de vol. Une source d'ions primaires va interagir avec le matériau et procéder par cascade à l'ionisation d'une partie de ce dernier. Les entités chargées seront ensuite collectées et discriminées en fonction de leur temps de parcours dans l'analyseur après avoir reçu la même énergie cinétique. Contrairement au SIMS, le canon d'ions primaires (Ga ou Bi) n'est utilisé ici qu'à des fins d'analyse et un second canon est utilisé pour l'abrasion en mode d'analyse profilométrique (Ar). Ainsi, le TOF-SIMS n'a pas été conçu à l'origine comme un appareil de profilométrie mais comme un outil d'analyse spectroscopique. Le canon d'ions primaires de faible énergie permet l'analyse de polymères, de traces de surface, de matériaux isolants ou conducteurs et n'engendre qu'une faible zone de mélange contrairement au SIMS. Le mode profilométrique est de surcroît beaucoup plus précis et permet l'analyse de couches de quelques nanomètres d'épaisseur grâce au découplage des phases d'abrasion et d'analyse. En outre, le TOF-SIMS possède une très bonne résolution en masse qui permet de différencier les différents isotopes d'un même élément et permet d'analyser l'ensemble des éléments du matériau.

b. Etude de la pellicule d'altération

De par sa résolution en profondeur inférieure au nanomètre, le TOF-SIMS est l'outil idéal pour la caractérisation de pellicules d'altération qui n'excèdent pas quelques dizaines de nanomètres au bout d'une année de lixiviation à 90°C. Cependant, les analyses demandent de nombreuses précautions. En effet, au cours de l'interaction des ions primaires avec le verre, de nombreuses charges de surface sont créées. Dans le cas d'un matériau isolant comme le verre, les charges vont s'accumuler en surface ce qui va perturber l'émission et l'extraction des ions secondaires. L'utilisation d'un canon à flux d'électrons de faible énergie (flood gun) qui va compenser la création de ces charges et l'ajout local d'un gaz (Ar/O2 par exemple) à la surface de l'échantillon au cours de l'analyse permettent de palier ce problème.

Un autre point important concernant les analyses en profondeur est la calibration de l'épaisseur sondée. Une analyse TOF-SIMS ne donne pas de valeur absolue de la profondeur abrasée mais

seulement un nombre de cycles et un temps d'abrasion. La vitesse d'abrasion dépend des conditions d'analyses et du matériau. Elle peut être évaluée par l'équation (II-5).

$$V_{abrs(nm.s^{-1})} = K.\frac{i_{(nA).}\overline{M}_{(g)}}{\rho_{(g.cm^{-3})}.d^{2}_{(\mu m)}} \quad \textbf{(II-5)}$$

avec : K = constante d'appareillage = 36.47
i = intensité du faisceau (25 ou 50 nA)
M = masse moyenne de l'élément abrasé (20 g)
r = densité de l'élément abrasé (2.8 g.cm^{-3})
d = surface abrasée (150 ou 225 µm)

En complément, une profilométrie mécanique est réalisée ce qui permet de calibrer l'échelle du temps d'abrasion avec l'épaisseur d'abrasion pour un matériau monocouche.

Le TOF-SIMS possède une grande sensibilité et permet de détecter certains éléments sous forme de trace (>ppm). Cependant, comme dans le cas des épaisseurs, ces données ne sont pas absolues et généralement purement qualitatives. Les mesures quantitatives impliquent une connaissance parfaite du matériau et la détermination des rendements ioniques de chaque élément pour une matrice donnée. En effet, la moindre variation au sein de la matrice est susceptible d'induire une modification du comportement de l'élément de façon plus ou moins importante en fonction de la matrice et de l'élément considéré. Les analyses quantitatives sur une pellicule d'altération de verre R7T7 sont donc difficiles à établir car il faudrait accéder à la composition et/ou aux propriétés physiques exactes de la couche amorphe et de l'interface avec le verre sain pour chaque échantillon étudié. Couplées aux analyses de solution, elles sont néanmoins très utiles pour reconstruire le bilan de matière des éléments lors de l'altération.

c. Préparation de l'échantillon et condition de la mesure

Dans cette thèse, des monolithes sont utilisés pour ce type d'analyse. Ils ne subissent aucune préparation lorsque la pellicule d'altération attendue est inférieure à 5 µm. Dans le cas où les pellicules d'altération envisagées sont supérieures à 5 µm, les monolithes sont enrésinés et polis jusqu'au poli-miroir. Dans ce dernier cas, le profil (lines scans) est réalisé à partir d'analyse d'images.

Les analyses sont réalisées avec un spectromètre TOF-SIMS 5 (IONTOF – Munster, Germany, ION-TOF GmbH, Germany). La pression dans l'enceinte est de 10^{-9} mbar. Une source ionique primaire de Bi^+ (25 keV) délivrant 1,2 pA sur une surface de 50 × 50 µm^2 a été utilisée pour les analyses. L'abrasion est réalisée avec un rayon O_2^+ de 2 keV avec un angle d'incidence de 45 ° avec la surface et une intensité cible de 600 nA sur une surface de 150 × 150 µm^2. La dose d'ions primaires est gardée sous 10^{12} ions.cm^{-2} pour assurer des conditions statiques. La calibration de la masse des ions positifs a été réalisée en utilisant les pics des ions H^+, CH^+, CH_3^+, $C_2H_3^+$, $C_2H_5^+$, $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$ et $C_4H_5^+$. Pour éviter que l'échantillon ne charge à cause des ions bismuths, l'échantillon est exposé à des électrons de faible énergie (20 eV) entre les décharges d'ions primaires.

6. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le MET permet l'observation d'échantillons fins à très haute résolution (grandissement possible jusqu'au million) et de combiner à l'image une analyse chimique quantitative. Cet outil est utilisé afin d'évaluer la morphologie des phases secondaires formées dans les expériences.

a. Principe

Un microscope électronique à transmission est constitué d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles magnétiques et de diaphragmes. Le faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince. En fonction de l'épaisseur, de la densité et de la nature chimique de l'échantillon, les électrons sont plus ou moins absorbés. En mode image, le système de projection permet d'observer sur l'écran l'image de l'échantillon. En mode diffraction, il est possible d'acquérir des clichés de diffraction à une échelle microscopique, afin d'obtenir des informations sur la structure cristalline du matériel étudié. L'utilisation d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permet d'analyser les photons X émis par l'échantillon et d'obtenir une analyse quantitative élémentaire de la zone éclairée par le faisceau.

b. Préparation des échantillons

Observation de la poudre

Quelques milligrammes de poudre sont mis en suspension dans de l'éthanol. La suspension est passée 5 min aux ultrasons. Une goutte de la suspension est prélevée, déposée sur une grille en cuivre puis séchée à l'atmosphère. Les appareils utilisés sont le TEM TECNAÏ G20 (équipé STEM, EDX, Tomographie) et le TEM JEOL2010F (équipé EDX oxford inca 300 GIF Gatan). Le premier est utilisé pour la haute résolution et les analyses chimiques, le second n'est utilisé que pour la haute résolution.

Coupes ultrafines

Les coupes ultrafines sont découpées au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M, Faculté des sciences de Saint Jérôme, université Aix-Marseille III) à l'aide d'un ultra-microtome muni d'un couteau diamant. L'épaisseur des coupes obtenues est de l'ordre de 80 nm. Les lames sont directement déposées sur une grille MET identique à celles utilisées pour l'observation des poudres.

7. Spectroscopie infrarouge à transmission de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Les modifications des liaisons moléculaires des

argiles et l'apparition de nouveaux types de liaison après réaction peuvent ainsi être mis en évidence sur les échantillons.

a. Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse, mettant en jeu les interactions rayonnement-matière et sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement ce qui va conduire à une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine infrarouge, les noyaux vibrent selon différents mouvements. Les vibrations sont classées en trois catégories : vibrations d'élongation (stretching), de déformation des angles (bending) ou de balancement (rocking). Ces vibrations peuvent impliquer une variation du moment dipolaire de la molécule et créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire et les fréquences d'absorption correspondent aux fréquences des vibrations moléculaires. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption repose sur la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

b. Préparation des échantillons et conditions expérimentales

Le montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR) est utilisé. La poudre est mise en contact avec un diamant et une pression est appliquée. La profondeur de pénétration du faisceau est de l'ordre de 1 à 2 µm. Ce montage permet donc d'analyser la surface de l'échantillon. Compte tenu de la taille des particules d'argiles (~ 4µm), aucune mesure en transmission n'a été réalisée pour mettre en évidence les propriétés internes du minéral. De plus, Rivard, (2012) a montré que lors des mesures en transmission, les modifications de l'argile étaient moins marquées. L'argile subit donc des modifications de surface avant que son cœur ne soit altéré.

Les mesures sont réalisées avec le spectromètre IRTF Brucker vertex 70. Les spectres sont enregistrés sur une gamme de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1}. Un spectre est obtenu par l'accumulation de 100 scans. Avant chaque mesure, une référence à l'air est mesurée afin de soustraire les bandes de la vapeur d'eau et du CO_2 atmosphérique. Les attributions des bandes sont effectuées à partir d'ouvrages de référence (Nakamoto, 1970; Farmer, 1974; Russel and Fraser, 1994).

C. Code de transport réactif HYTEC et le modèle GRAAL

1. Le code de transport réactif HYTEC

Dans le stockage, les processus d'interactions chimiques dans le champ proche seront couplés plus ou moins fortement selon les cas. Les trois principales perturbations géochimiques à investiguer dans le contexte d'un stockage profond sont, à court terme, l'oxydation par l'oxygène importé (perturbation oxydante) et à long terme, la migration des panaches alcalins des matériaux cimentaires (perturbation alcaline) ainsi que les effets liés à la corrosion anoxique des aciers (perturbation en fer ferreux et hydrogène). Ces perturbations peuvent, dans certains cas, se combiner entre-elles. Un autre aspect important à considérer dans le contexte de ces perturbations chimiques des composants d'un stockage sont les processus tampons de ces perturbations par la roche hôte et les divers matériaux du champ proche (acier, béton, verre).

L'outil de simulation HYTEC est l'un des quelques codes capables d'intégrer l'ensemble de ces processus à des échelles d'espace et de temps représentatives des applications industrielles (van der Lee et al., 2003). Techniquement, HYTEC est une plate-forme de simulation modulaire et évolutive, principalement composée du module hydrodynamique R2D2 (Lagneau, 2002) et du module de réaction CHESS (van der Lee and De Windt, 2002) ainsi que d'un coupleur. HYTEC fonctionne sur une ferme (cluster) de multi-processeurs.

a. Processus clefs du transport réactif

Processus physico-chimiques (Equilibre thermodynamique et/ou contrôle cinétique)

L'ensemble des réactions chimiques en solution aqueuse est pris en compte par HYTEC : spéciation et oxydo-réduction, dissolution et précipitation de phases minérales et colloïdales, échange ionique et complexation de surface (sorption).

L'équilibre thermodynamique local est résolu selon la méthode des composantes de base s'appuyant sur les équations de bilan de masse (De Windt et al., 2005) :

$$K = \frac{(C)^{n_c}(D)^{n_d}}{(A)^{n_a}(B)^{n_b}} = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)} \qquad \textbf{(II-6)}$$

où les parenthèses correspondent à l'activité des espèces, K et $\Delta_r G^0$ sont respectivement la constante d'équilibre et l'enthalpie libre standard (1 atm, 25 °C) caractéristiques de la réaction. Les calculs de bilan de masse font appel à des bases de données thermodynamiques étendues (cf. section C.b). Différentes formulations de corrections d'activité sont disponibles dans HYTEC. La formule empirique de Davies tronqué, qui dérive du modèle physico-chimique de Debye-Huckel, est applicable pour des solutions faiblement à modérément minéralisées (force ionique inférieure à 0,5 molal). Les modèles du

B-dot et de SIT sont disponibles pour les solutions plus concentrées, en prenant en compte également le changement d'activité de l'eau selon la force ionique.

Les réactions d'échange ionique au sein de la partie argileuse du COx sont probablement importantes pour la présente étude, du fait de la présence de verre capable d'apporter du calcium en solution par sa dissolution. La réaction d'échange entre un ion B^{2+} (e.g. Ca^{2+} suite à la dissolution du verre) de la solution et deux ions A^{+} (e.g. Na^{+}) échangeables d'une argile se décrit dans HYTEC également suivant une loi d'action de masse, par exemple :

$$2\overline{A}^{+} + B^{2+} \leftrightarrow \overline{B}^{2+} + 2A^{+} = \frac{\left(\overline{B}^{2+}\right)\left(A^{+}\right)^{2}}{\left(\overline{A}^{+}\right)^{2}\left(B^{2+}\right)} \qquad \textbf{(II-7)}$$

HYTEC traite de l'activité des ions fixés par le formalisme de Gaines-Thomas basé sur la notion de fraction équivalente.

Il en est de même des réactions de surface des argiles et oxydes, qui ont un effet sur la floculation des particules constitutives des sols. L'interruption du réseau cristallin à l'interface solide/solution de certains minéraux génère des groupes fonctionnels hydroxylés de surface tels que =Al-OH ou =Fe-OH. Ces groupes de surfaces sont réactifs vis-à-vis de la solution en termes de réactions acide/base et de sorption, par exemple :

$$\equiv S - OH_{2}^{+} \leftrightarrow \equiv S - OH + H^{+} \qquad \textbf{(II-8)}$$

La constante d'équilibre correspondante va être dans ce cas le produit d'une constante intrinsèque, liée au type de site et d'ion en interaction, et d'un terme d'interaction électrostatique, stabilisant ou déstabilisant selon l'état de charge de la surface. Le modèle standard de la double couche est implémenté dans HYTEC, parmi d'autres.

Les réactions de dissolution/précipitation de minéraux (cinétique hétérogène) et les réactions d'oxydoréduction impliquant le transfert d'électrons sont plus spécialement tributaires de la cinétique réactionnelle. La vitesse de dissolution ou de précipitation d'un minéral M est souvent modélisée par l'intermédiaire de la loi cinétique suivante :

$$\frac{d[M]}{dt} = kA_{v}\prod_{i}\left(A_{i}\right)^{a_{i}}\left(\left(\frac{Q}{K_{S}}\right)^{p} - 1\right) \qquad \textbf{(II-9)}$$

Il s'agit d'une cinétique hétérogène puisque la phase aqueuse et une phase solide interviennent. La variation de la concentration du minéral est proportionnelle à la constante cinétique intrinsèque de la réaction k (mol/m^2/s), négative en cas de dissolution et positive en cas de précipitation, et à la surface volumique du minéral Av. En première approximation, la vitesse de réaction peut être supposée proportionnelle à l'aire du solide. Le terme $((Q/Ks)^{p} - 1)$ est apparenté à la notion d'indice de saturation : précipitation si Q > Ks, sinon dissolution. Le terme produit Π_i intègre l'activité d'une espèce

Ai dissoute et ai un exposant quelconque, décrit la dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de la chimie de la solution ou d'espèces de surface des solides. L'espèce agira comme un catalyseur si l'exposant associé est positif, comme un inhibiteur si l'exposant est négatif.

Processus hydrodynamiques (Couplage hydrodynamique/chimie)

L'équation de base du transport réactif, ou couplé chimie/transport, s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial \omega c_i}{\partial t} + \frac{\partial \omega \bar{c}_i}{\partial t} = div\left(D(\omega)\overrightarrow{grad c_i} - c_i\vec{U}\right) \qquad \textbf{(II-10)}$$

où c_i et $\bar{c}_i$ représentent respectivement les concentrations mobiles en solution et les concentrations fixées, par sorption (dont l'échange ionique) ou en tant que phase solide, des éléments chimiques (composantes de base en fait). U est la vitesse de Darcy, calculée par HYTEC en régime transitoire ou permanent, dans un milieu poreux hydriquement saturé ou non, selon les systèmes étudiés. ω est la porosité locale du milieu poreux. Le symbole D associe les coefficients de dispersion α et de diffusion effective De, soit D = αU + De.

HYTEC simule les réactions géochimiques au sein de chaque maille du modèle en fonction des évolutions de concentrations inhérentes au temps pour les réactions cinétiques, et au transport des espèces dissoutes. HYTEC gère ainsi simultanément plusieurs centaines d'espèces chimiques. Les réactions chimiques agissent comme un terme source, par désorption ou dissolution, ou comme un terme puits, par sorption ou précipitation ; ce qui modifie en retour le transfert de masse d'un élément à l'autre du maillage.

Pour les calculs en zone non saturée, il est essentiel de pouvoir relier la saturation, la teneur en eau, la succion et la perméabilité. Les lois de van Genuchten ont ainsi été implémentées dans HYTEC (Lagneau, 2002).

Rétroaction de la chimie sur le transport

HYTEC permet de simuler la rétroaction de la chimie sur les paramètres d'écoulements et de transport et pas seulement sur le champ des concentrations. Le couplage repose sur l'hypothèse que la rétroaction de la chimie sur l'hydrodynamique peut être décrite à l'aide de la seule variable porosité. HYTEC propose plusieurs lois, dont celle d'Archie relative aux coefficients de diffusion :

$$D_e(\omega) = D_e(\omega_0)\left(\frac{\omega - \omega_c}{\omega_0 - \omega_c}\right)^m \qquad \textbf{(II-11)}$$

Le paramètre ω_c représente le seuil de porosité critique en dessous duquel toute diffusion s'arrête, tandis que m est un coefficient empirique et ω_0 est la porosité initiale du sol traité.

Méthodes numériques

L'algorithme général de couplage suivi par HYTEC consiste en une approche séquentielle, calcul du transport puis de la chimie séparément, mais itérative, c'est-à-dire un aller-retour entre les deux

modules jusqu'à convergence pendant un même intervalle de temps. Dans l'optique du couplage, un schéma de discrétisation spatiale en volumes finis a été choisi dans le cadre général de l'approximation des volumes élémentaires représentatifs (VER). Ce schéma en volumes finis est particulièrement bien adapté aux systèmes réactifs. La fabrication du maillage de type Voronoï repose sur un algorithme récursif (Lagneau, 2002). La discrétisation en espace de l'équation de transport utilise massivement de nombreuses caractéristiques du maillage de Voronoï. La discrétisation en temps de l'équation de transport est basée sur un schéma implicite (partie diffusive-dispersive de l'équation) et un schéma de Crank-Nicholson centré (partie advective).

D'un point de vue numérique, le module chimique de HYTEC revient à résoudre un système d'équations non linéaires uniquement exprimé en composantes de bases. Les racines sont calculées par un moteur de résolution dérivé de l'algorithme de Newton-Raphson et fortement optimisé pour les calculs couplés (van der Lee, 1998). Le formalisme de l'algèbre matricielle est employé pour faciliter la résolution du système d'équation.

HYTEC permet de traiter de configurations 1D à 3D, en coordonnées cartésiennes, radiales ou cylindriques. Le choix de conditions aux limites comprend :

- des conditions aux limites sur des sous-parties du bord du domaine : conditions de Riemann ou Dirichlet pour l'écoulement et le transport, voire conditions mixtes, p.ex. Darcy imposée, ruissellement ;
- une variante particulière des conditions d'écoulement que sont les conditions d'infiltration (évacuation du trop plein d'eau en entrée) et de suintement (milieu poreux au contact d'une cavité libre, . . .) ;
- conditions régionalisées, sur des sous-parties du domaine : par exemple un terme source local (et sa solution associée), une charge hydraulique imposée variable ou une concentration imposée variable.

Dans la présente étude, les phénomènes de transport se limitent à la seule diffusion. Les conditions aux limites sont de type flux nul.

b. Bases de données thermodynamiques et cinétiques

Une des questions clefs préliminaires à chaque travail de modélisation est de savoir si l'on dispose des données thermodynamiques et cinétiques nécessaires. Un premier élément de réponse a été d'interfacer HYTEC avec trois bases de données de référence internationale :

– la base EQ3/6 (Wolery, 1992), base de référence du géochimiste, riche en minéraux de tout type de roche et sur une gamme de température élargie [0 - 300 °C] ;
– la base MINTEQ (Allison J.D. et al., 1991), plus adaptée aux problématiques de chimie environnementale, et particulièrement riche en données sur les complexants organiques ;
– la base de données de la NEA ((Guillaumont et al., 2003), par ex.) est dédiée à la chimie en solution et les phases solides de produits de fission et d'actinides.

Ce corpus une fois défini, une revue de la littérature scientifique permet le plus souvent d'y intégrer des constantes complémentaires pour des phases solides bien spécifiques, en veillant à préserver au maximum la cohérence d'ensemble des données. Pour les phases argileuses, citons parmi d'autres sources : THERMODDEM développée par le BRGM et l'ADEME (Blanc et al., 2007).

2. Le modèle GRAAL

Ce modèle GRAAL est utilisé dans cette thèse afin de comprendre et confirmer les mécanismes mis en jeu lors de l'altération du verre en présence de minéraux magnésiens. Il a été construit pour prédire l'évolution de l'altération des verres en fonction du temps et des conditions d'environnement. Par rapport aux autres modèles géochimiques décrivant l'altération du verre (Paul, 1977; Crovisier et al., 1985; Crovisier et al., 1988; Curti, 1991; Crovisier et al., 1992; Advocat et al., 1995; Daux et al., 1997; Grambow and Muller, 2001; Munier et al., 2004), le modèle GRAAL couple la diffusion et la dissolution dans un même jeu d'équation. Le modèle est basé sur une description de la chimie du système, de la réactivité chimique des espèces aqueuses ainsi que des propriétés de transport convective et diffusive de ces dernières à travers les matériaux d'environnement. Frugier et al. (2008) fait une synthèse des connaissances actuelles sur l'altération du verre SON68 en proposant une description cinétique de l'altération du verre qui s'appuie sur ce modèle. Les mécanismes clés pris en compte dans ce modèle sont résumés sur la Figure 14 et justifiés dans (Frugier et al., 2008):

- La couche amorphe en surface du verre est expliquée par des réactions de dissolution/condensation (Cailleteau et al., 2008). La vitesse de dissolution du verre est contrôlée par la réactivité de la partie passivante de la couche amorphe (Rebiscoul et al., 2003; Rebiscoul, 2004; Rebiscoul et al., 2005). Cette couche passivante est appelée l'interphase réactive passivante (IRP). Cette dernière est formée une fois que la saturation en silicium est atteinte et retient les éléments solubles du verre en petite quantité (Gin et al., 2011).
- La réactivité de la couche amorphe est décrite par un pH et une température dépendants de la vitesse de dissolution et d'un terme d'affinité entre la couche amorphe et la solution suivant le formalisme proposé par Aagaard and Helgeson, (1982) et discuté récemment par Gin et al., (2008)
- Un seul coefficient de diffusion apparent est utilisé pour décrire la diffusion de l'eau à travers la couche amorphe et la diffusion des éléments hydrolysés et solvatés du verre vers la solution.
- La précipitation de phases secondaires peut maintenir la dissolution de l'IRP si l'activité des éléments en solution décroît (Frugier et al., 2009).

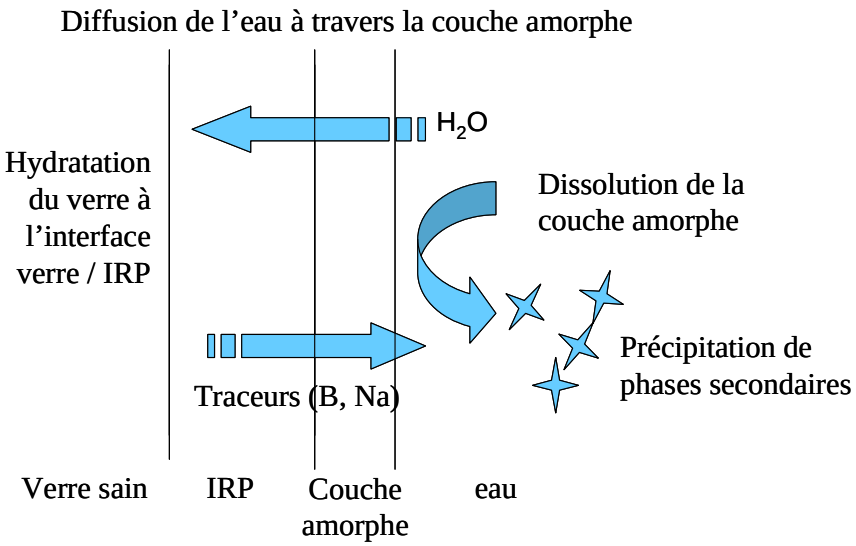


Figure 14 : Mécanismes de l'altération pris en compte dans le modèle GRAAL

La résolution analytique des équations du modèle est disponible dans Minet et al. (2010). Le code prend en compte le couplage chimie-transport à l'échelle macroscopique. Gérer l'échelle microscopique et macroscopique est trop complexe dans les calculs de comportement à long terme avec les codes de calculs actuels. Une simplification nécessaire pour réduire cette difficulté consiste à ne pas calculer les phénomènes à l'échelle nanométrique par la méthode des éléments finis mais en utilisant les équations clés du modèle GRAAL (Frugier et al., 2009; Frugier et al., 2012):

$$\frac{de}{dt} = \frac{v_{hydr}}{1 + \frac{e.v_{hyfr}}{D_{IRP}}} - \frac{dE}{dt} \qquad \textbf{(II-12)}$$

$e(t)$, m: épaisseur de l'IRP à un temps t

$E(t)$, m: épaisseur totale d'IRP dissoute à un temps t

v_{hydr}, m/s: vitesse d'hydrolyse des éléments les plus solubles du verre (Na, Li, B…) durant la création de l'IRP

D_{PRI}, $m^2.s^{-1}$: Coefficient de diffusion réactif dans l'IRP

Cette équation permet de prendre en compte les variations d'épaisseur de l'IRP à travers une loi du premier ordre qui décrit sa cinétique de formation à l'interface verre/IRP et un terme du second ordre qui décrit sa cinétique de dissolution à l'interface IRP/solution. Très rapidement, lorsque le temps de réaction dépasse un certain seuil $t_{IRP} \rangle D_{IRP} / v_{IRP}^2$ alors cette équation devient :

$$\frac{de}{dt} \sim \frac{D_{IRP}}{e} - \frac{dE}{dt} \qquad \textbf{(II-13)}$$

L'équation (II-14) exprime la dépendance en température et en pH de la vitesse initiale de dissolution de l'IRP ainsi que la baisse exponentielle quand les concentrations approchent la saturation avec l'IRP suivant un formalisme proposé par Aagaard and Helgeson, (1982).

$$\frac{dE}{dt} = k_{+}[H^{+}]^{n} e^{\frac{-E_a}{RT}} (1 - \frac{a_{Pôle}}{a^{*}_{Pôle}}) \quad \textbf{(II-14)}$$

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

n = coefficient de dépendance en pH de la vitesse initiale de dissolution

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

$a_{Pôle}$ = activité du pôle de la couche amorphe (voir ci-dessous)

$a^*_{Pôle}$ = activité du pôle de la couche amorphe à saturation (voir ci-dessous)

R = constante des gaz parfait

Le coefficient d'interdiffusion varie avec la température et le pH selon l'équation II-15 proposée par Chave et al. (2007):

$$D_{IRP} = D_0[OH^{-}]^{n'} e^{\frac{-E_a'}{RT}} \quad \textbf{(II-15)}$$

n' = facteur de dépendance en pH du coefficient d'interdiffusion (sans dimension)

Ea' = énergie d'activation associée au coefficient d'interdiffusion ($kJ \cdot mol^{-1}$)

D_0 = constante d'interdiffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$)

La vitesse d'hydratation (r_{hydr}) est pertinente pour les intervalles de temps inférieurs à la seconde qui donnent de faibles valeurs de coefficient de diffusion (Rebiscoul et al., 2007). Elle n'est pas mesurable expérimentalement. La seule contrainte sur ces valeurs numériques est qu'elle doit être plus rapide que la vitesse de dissolution de l'IRP.

Frugier et al. (2012) ont proposé un modèle détaillé pour la couche amorphe basé sur les expériences de Rajmohan et al. (2010) qui prend en compte les interactions chimiques de ses constituants majeurs (Si, Al, Ca, Zr, Na). La couche amorphe est décrite par une somme de pôles et peut donc être appliquée quelle que soit la composition du verre. Le Tableau 11 donne les équations de dissolution sélectionnées pour les pôles et les valeurs des $logK_{90\,°C}$ pour chaque pôle. Le Tableau 12 résume les valeurs numériques utilisées dans les paramètres cinétiques de la loi de vitesse. Seuls les paramètres du verre 4 et du verre 7 sont donnés car seules les modélisations de ces verres sont présentées dans ce manuscrit.

La description de la couche amorphe comme une somme de pôles empêche l'utilisation de l'équation (II-15) telle qu'elle est décrite plus haut. Plus spécifiquement, l'équation (II-15) doit être appliquée à chaque pôle de la couche amorphe. Les produits d'activités qui doivent être pris en compte sont ceux spécifiques à chaque pôle auquel l'équation est appliquée. L'épaisseur de l'IRP « e » est calculée sur la base de la quantité du pôle le plus siliceux pour refléter le fait que le silicium est indispensable à la formation de la couche passivante (Rajmohan et al., 2010). Des détails supplémentaires sur les équations et leur implémentation dans le code sont disponibles dans Frugier et al. (2012).

Tableau 11 : Constantes thermodynamiques correspondant à la formation des pôles de l'IRP

Phase	Formule	log K[a] 90 °C	Ref.[b]
SiAl_IRP	$SiAl_{0,0833}O_{2.125}$	2,4	[a]
SiCa_IRP I	$SiCaO_2(OH)_2$	-8,9	[a]
SiAlCa_IRP	$SiAl_3Ca_{1,5}O_2(OH)_{12}$	-28	[a]
SiAlNa_IRP	$SiAlNaO_2(OH)_4$	-8,5	[a]
SiZrCa_IRP	$SiZrCaO_2(OH)_6$	1,6	[a]
SiZrNa_IRP	$SiZrNa_2O_2(OH)_6$	0,0	[a]

Tableau 12 : Valeurs numériques utilisées pour les paramètres cinétiques dans la loi de vitesse

Pour les verres V4 & V7	Valeurs	Incertitudes	Unités	Commentaires et références
k_+ (V4/V7)	5,5/3,6	± 15 %	$m.j^{-1}$	Jegou, (1998) Frugier et al. (2012)
n	-0,4	± 0,1	Sans dimension	Supposé identique à celui du verre SON68 (Advocat et al., 1991b)
Ea	73	± 4	$kJ{\cdot}mol^{-1}$	Supposé être la même valeur que le verre SON68 (Advocat et al., 1991b)
$D_0\, e^{\frac{-Ea'}{RT}}$ (90 °C) (pour V4/V7)	$4,3 \times 10^{-24}$ $3,2 \times 10^{-21}$	<Facteur 2 ($\sqrt{2}$ effet sur les concentrations)	$m^2{\cdot}s^{-1}$	Rajmohan et al. (2010)
n' (V4/V7)	0,86/0,37	± 0,2	Sans dimension	Rajmohan et al. (2010)
Ea'	94	± 2	$kJ{\cdot}mol^{-1}$	Supposé être la même valeur que le verre SON68 (Chave et al., 2007) et (Frugier données non publiées)

Chapitre 3: Influence de l'hydromagnésite sur l'altération du verre : expériences en batch

Ce chapitre fait l'objet d'un article scientifique publié dans une revue à comité de lecture :
Debure, M., Frugier, P., De Windt, L., and Gin, S., 2012. **Borosilicate glass alteration driven by magnesium carbonates**. *Journal of Nuclear Materials*, **420**(1-3): 347-361.

L'hydromagnésite a été choisie comme premier minéral d'étude à cause de sa simplicité chimique et de sa solubilité plus grande par rapport à la dolomite : ceci devrait augmenter sa réactivité avec le verre et donc faciliter la caractérisation du système et réduire les temps d'expérience.

A. Choix des conditions expérimentales et dimensionnement des expériences

Des expériences mettant en jeu du verre au contact de l'hydromagnésite ($Mg_4(CO_3)_2(OH)_2.4H_2O$) ont été lancées à différents pH (cf. Tableau 13). Ces expériences ont été dimensionnées afin d'observer une réactivité du verre en présence de carbonate de magnésium. Le but étant d'observer une réactivité solide-solide en présence de fluide, des quantités importantes des deux matériaux ont été mises en contact. Les expériences à pH imposé ont été lancées afin de tester l'influence que peut avoir une variation de pH sur les concentrations en solution mais aussi sur les solides formés. Le fait de connaître les mécanismes à différents pH permettra d'expliquer le comportement du système à pH libre si des variations de pH sont observées. Le pH est maintenu constant grâce à une solution tampon de TRIS ($C_4H_{11}NO_3$, 0.2 mol.L^{-1}, 99.9%, VWR pureté) et par ajout de HCl ou de NaOH.

L'utilisation de minéraux carbonatés pose la question du dosage des carbonates rendu complexe du fait de la réaction d'échange entre le $CO_{2(aq)}$ de la solution et le $CO_{2(g)}$ de l'atmosphère. Ce transfert de dioxyde de carbone peut impacter le cours de l'expérience en abaissant ou en augmentant le pH et donc inhiber ou favoriser la précipitation de carbonates de calcium mais aussi de silicates de magnésium, ce qui a des conséquences directes sur la dissolution du verre. L'utilisation de réacteurs hermétiques en acier inoxydable et non de réacteurs en téflon (utilisés pour les expériences à pH imposé), est apparue comme la meilleure solution pour éviter les échanges gazeux avec l'atmosphère, lors du lancement des expériences à pH libre. Une autre solution aurait été d'effectuer les expériences en boîte à gants, tout en maintenant une pression partielle connue en $CO_{2(g)}$ dans les réacteurs. Cette méthode avait plusieurs limitations. Outre une plus grande complexité de réalisation sur le plan expérimental, elle posait le problème de la quantification du flux de carbonate entrant en solution et introduisait donc une inconnue expérimentale supplémentaire, l'expérience étant dès lors considérée comme un système ouvert, sans pour autant mieux répondre à l'objectif visé. Il est à noter, cependant, que le fait d'utiliser des réacteurs en acier inoxydable permet de s'affranchir des échanges avec l'atmosphère pendant le temps de l'expérience mais pas sur l'échantillon prélevé.

Plusieurs compositions de verres ont été étudiées (Verre 2, Verre 4 et Verre 8). Les compositions de ces verres sont données dans le Tableau 7. Les expériences ont été réalisées à 90°C à pH libre, à deux rapports S/V : 4 et 20 cm^{-1}. L'étude de ces verres vise à statuer sur l'influence du calcium et de l'aluminium lorsqu'ils sont présents dans la composition du verre.

Deux expériences ont été réalisées sur le verre 4 à pH libre (cf. Tableau 13) : l'une de telle sorte que le verre soit excédentaire, la seconde de telle sorte que l'hydromagnésite le soit. Dans le cas où l'hydromagnésite est en excès et se révélerait très réactive, on attend donc une altération complète du verre. Dans le cas ou le verre est en excès, les quantités de verre et d'hydromagnésite mises en solution ont été calculées pour que le verre s'altère significativement plus qu'en eau pure. Le pourcentage de verre altéré a été déterminé en faisant l'approximation que les phases secondaires formées ont un rapport Mg/Si de 1 (cf. Tableau 13). L'avantage d'étudier le comportement de ces verres à deux S/V différents tout en gardant la même quantité d'hydromagnésite permet de se placer dans deux cas extrêmes. Ainsi, le verre est en excès lorsque le rapport S/V étudié est de 20 cm^{-1} alors que l'hydromagnésite est en excès lorsque le rapport S/V étudié est de 4 cm^{-1}.

Une expérience où seule l'hydromagnésite est en solution a été lancée à pH libre (cf. Tableau 13 : expérience Hydro/EP). Des expériences où seuls les verres sont en solution ont également été lancées (cf. Tableau 13 : expériences V4/EP). Il est à noter que dans le cas du pH 9, il n'y a presque pas de réajustement à faire étant donné qu'il s'agit du pH d'équilibre du verre à 90°C. Ces expériences sont réalisées à pH imposé afin d'étudier le comportement du verre en fonction du pH.

Les conditions expérimentales des expériences verre 4/eau pure, verre 4/hydromagnésite et hydromagnésite/eau pure sont répertoriées dans le (cf. Tableau 13). Les conditions expérimentales des expériences verre 2/hydromagnésite et verre 8/hydromagnésite sont données dans l'annexe 2. La procédure expérimentale est détaillée dans la section A.2 du chapitre 2 relatif à la méthodologie.

Tableau 13 : Conditions expérimentales des expériences réalisées à pH libre et à pH imposés.

Paramètres	V4/EP	pH imposé	V4-20/Hy	V4-4/Hy	Hydro/EP
Temps (jours)	29	29	234	234	181
pH	6, 7, 8, 9	6, 7, 8, 9	8,2	8,3	8,65
S/V (cm^{-1})	18	18	4	20	-
T (°C)	90	90	90	90	90
Réacteur	PTFE	PTFE	Acier 316L	Acier 316L	Acier 316L
Atmosphère	Air	Air	He	He	He
V_{eau} (ml)	100	100	200	101	200
m_{verre} (g)	3,07	3,07	1,33	3,38	-
$m_{Hydromagnesite}$ (g)	-	0,4	1,6	0,8	1.6
Surface spécifique$_{verre}$ (m^2/g)	0,059	0,059	0,059	0,059	-
Surface spécifique$_{hydro}$ (m^2/g)	-	11	24	24	24
Pourcentage de verre altéré attendu (%VA)	-	40	40	100	-

L'interprétation de ces expériences s'appuie sur les résultats des analyses de solution, la caractérisation des solides mais aussi sur des modélisations réalisées avec le modèle GRAAL.

B. Résultats expérimentaux

1. L'analyse chimique des expériences V4/EP

Dans ces expériences, seul le bore a été dosé. Les concentrations sont présentées Figure 15 pour les différents pH.

Plus le pH augmente et plus la cinétique d'altération diminue. L'augmentation de la vitesse d'altération du verre n'est pas linéaire, le verre est beaucoup plus altéré à pH 6 qu'aux autres pH.

Cette augmentation d'altération s'explique par la baisse du coefficient de diffusion de l'eau à travers la couche amorphe qui diminue quand le pH augmente (Ferrand et al., 2006; Rajmohan et al., 2010).

Ainsi, si une augmentation de l'altération du verre est observée dans les expériences à pH libre en présence d'hydromagnésite (V4-4/Hy et V4-20/Hy) il conviendra de la déconvoluer de l'effet de pH.

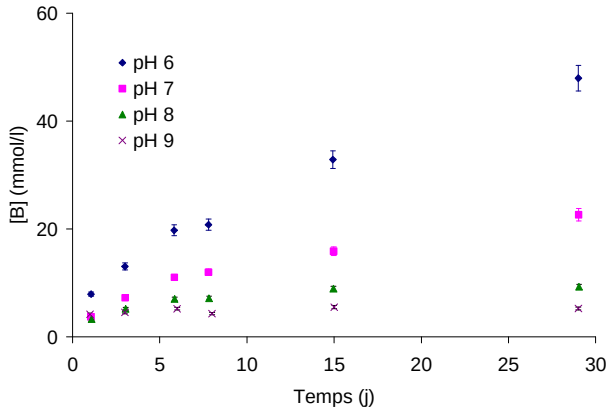


Figure 15 : Evolution des concentrations en bore dans les expériences V4/EP

2. L'expérience Hydro/EP

a. L'analyse chimique des solutions

Les concentrations des éléments en solution ainsi que l'évolution du pH au cours du temps sont reportés sur la Figure 16.

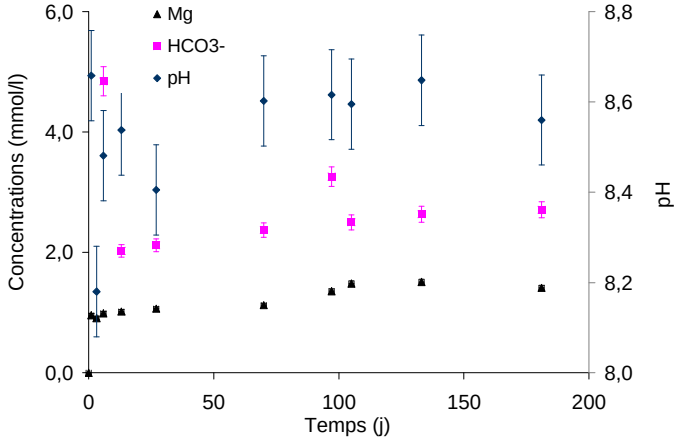


Figure 16 : Dissolution de l'hydromagnésite en eau pure à 90°C pendant 176 jours

Le magnésium atteint un état stationnaire dès la première échéance, alors que les carbonates ne sont stables qu'après 13 jours de réaction. Le point à 97 jours qui est plus élevé traduit une erreur de mesure puisque le pH et la concentration en magnésium ne semblent pas affectés par cette hausse de carbonates. Le pH oscille autour de 8,5. Ce système a atteint rapidement l'équilibre.

b. Calcul des indices de saturation

La démarche réalisée lors du diagnostic géochimique est décrite dans la section A.4 du chapitre 2. Les indices de saturation des phases minérales susceptibles de se former dans les expériences hydromagnésite/eau pure sont répertoriés dans le Tableau 14. Dans ce tableau seuls les indices de saturation de quelques phases représentatives du système sont donnés mais aucune phase n'a été écartée dans le calcul.

Tableau 14 : Indice de saturation de la brucite, de la magnésite et de l'hydromagnésite dans l'expérience hydromagnésite/eau pure

Phases / Temps (j)	6	13	27	70	97	105	133	181
Brucite	1,19	1,07	0,84	1,21	1,30	1,33	1,42	1,22
Hydromagnesite	4,97	3,36	2,82	4,07	4,96	4,67	5,03	4,48
Magnesite	2,46	2,09	2,01	2,23	2,43	2,35	2,42	2,33

Le système est sursaturé par rapport à la brucite, à la magnésite et même à l'hydromagnésite. La sursaturation vis-à-vis de l'hydromagnésite pourrait être due à l'incertitude sur l'expérience ou sur la base de données ou encore sur la valeur du pH (cf. section C.3.b). Il est à noter que si le pH est libre dans le calcul d'indices de saturation (i.e. non fixé à la valeur mesurée expérimentalement) alors l'hydromagnésite est sous-saturée à presque toutes les échéances. Cette différence de comportement s'explique par le fait que la concentration en ions hydroxyles est faible aux pH observés qui sont proches de la neutralité.

c. Caractérisation des solides

Les poudres d'hydromagnésite ont été caractérisées par MEB (cf. Figure 17) et par DRX (cf. Figure 18). Les micrographies MEB ne montrent pas de différence entre le produit initial et le produit final. Les diffractogrammes DRX des deux poudres sont identiques et ne montrent que la présence d'hydromagnésite. Il est à noter qu'une phase ne peut être identifiée en DRX que si elle représente plus de 5% de la quantité de poudre.

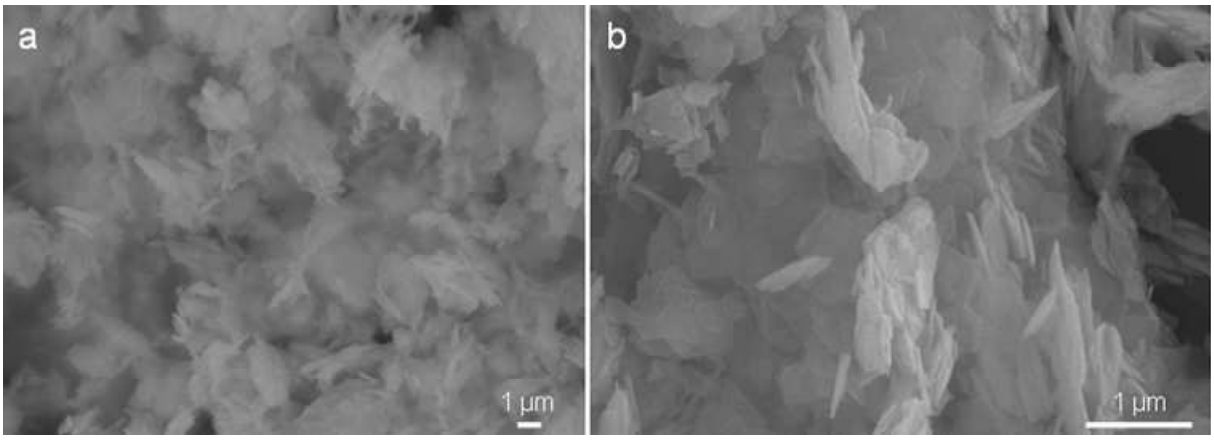


Figure 17 : Micrographies de poudre d'hydromagnésite ; a : avant réaction, b : après 181 jours de réaction à 90°C

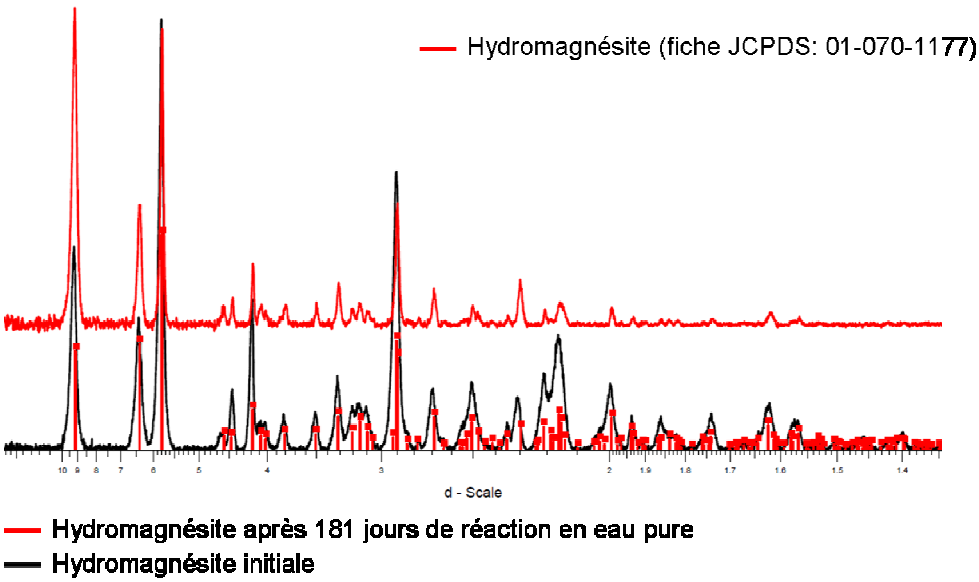


Figure 18 : Diffractogramme DRX de l'hydromagnésite initiale et après 181 jours d'altération en eau pure à 90°C

L'étude de la dissolution de l'hydromagnésite en eau pure à 90°C n'a pas permis de mettre en évidence la précipitation d'autres phases telles que la magnésite ou la brucite. La question qui se pose maintenant est: Quel est l'influence de la dissolution du verre sur la réactivité de ce minéral?

3. Les expériences verre 4/hydromagnésite

Les rapports de surface de verre sur volume de solution (S/V) étudiés sont 20 ± 0,25 cm^{-1} et 4 ± 0,05 cm^{-1} pour l'expérience V4-20/Hy et V4-4/Hy respectivement. Dans le premier cas, le verre est en excès alors que c'est l'inverse dans la deuxième expérience.

a. L'expérience V4-20/Hy

Les analyses chimiques de solution

Le magnésium est presque intégralement consommé après 150 jours de réaction (Figure 19.a). La concentration en silicium augmente rapidement à partir du moment où le magnésium commence à décroître. Elle atteint un état d'équilibre à 150 jours quand l'essentiel du magnésium a été consommé (Figure 19.a). Le bore et le sodium sont congruents les 27 premiers jours de la réaction (Figure 19.b) Au-delà, l'épaisseur équivalente en bore devient significativement supérieure à celle du sodium. Cette incongruence traduit soit une précipitation de phase(s) secondaire(s) sodique(s) soit un enrichissement de la couche amorphe en sodium. Ce phénomène est discuté dans la partie modélisation (cf. section C.2).

Les concentrations en aluminium n'augmentent pas en solution tant que le magnésium n'a pas été consommé dans le système (cf. Figure 20.a). Ceci pourrait traduire une consommation de l'aluminium simultanément à la consommation du silicium et du magnésium en solution. Cependant, un simple effet de pH sur la spéciation de l'aluminium pourrait également expliquer cette évolution. En effet, La solubilité de l'aluminium peut rester faible par rapport à une phase de type gibbsite. Le calcium croît en solution jusqu'à 27 jours puis décroît jusqu'à 150 jours. La présence du calcium en solution traduit une altération du verre. La baisse de calcium peut s'expliquer par une précipitation d'une ou de plusieurs phases calciques : carbonates de calcium (aragonite, calcite), silicate de calcium, favorisée par l'augmentation du pH…

L'évolution du pH est liée à celle du magnésium (cf. Figure 20.b). En effet, il décroît les 27 premiers jours de la réaction puis ré-augmente jusqu'à atteindre sa valeur d'équilibre à 150 jours lorsque le magnésium a disparu de la solution (cf. Figure 19.a). Il est impossible de conclure quant à l'évolution des carbonates puisqu'ils n'ont pu être dosés qu'aux trois dernières échéances. Cependant, comme pour le pH, il semble qu'un état stationnaire soit atteint à partir de 150 jours de réaction.

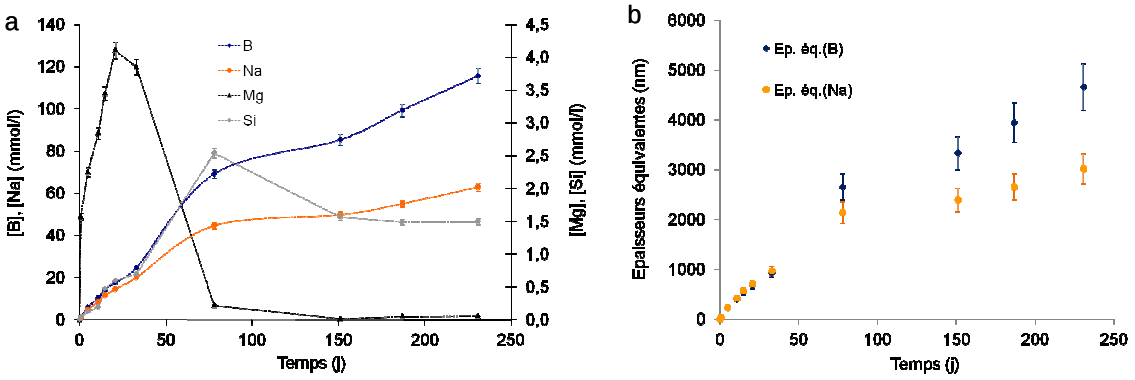


Figure 19 : a : Evolution des concentrations en bore, sodium, silicium et magnésium en solution au cours du temps dans l'expérience V4-20/Hy ; b : Epaisseurs équivalentes en bore et en sodium

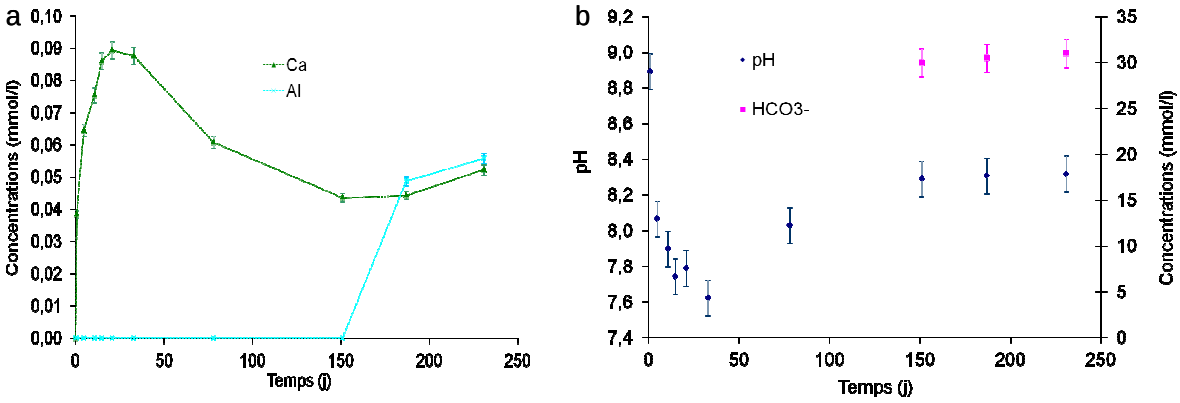


Figure 20 : Evolution des concentrations dans l'expérience V4-20/Hy ; a : calcium et aluminium ; b : pH et carbonates (les carbonates n'ont été dosés que pour les trois dernières échéances)

Comparaison de l'altération du verre en fonction de son environnement

La comparaison de l'altération du verre en présence d'hydromagnésite par rapport à l'eau pure permet de mettre en exergue l'influence de ce carbonate sur l'altération du verre (cf. Figure 21). Les données sur les expériences en eau pure ne sont disponibles que sur 29 jours (cf. Tableau 13). Cependant, compte tenu de la bonne adéquation entre la modélisation et l'expérience lorsque le verre se dissout en eau pure (cf. (Debure et al., 2012)), les comparaisons aux temps plus longs se fait à partir des données issues de la modélisation de l'altération du verre à pH 9 (= pH d'équilibre du verre en eau pure).

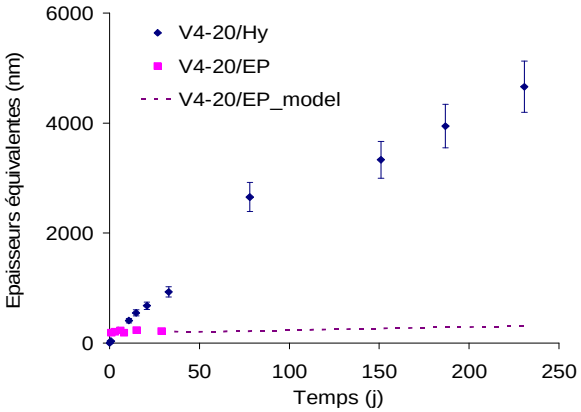


Figure 21 : Comparaison des épaisseurs équivalentes en bore en fonction de l'environnement du verre (eau pure ou hydromagnésite)

Les épaisseurs équivalentes en bore sont de 4700 nm en présence d'hydromagnésite alors qu'elles ne sont que de 250 nm en eau pure à 234 jours. Cependant, le pH au cours de l'altération du verre en eau pure est constant alors que celui dans l'expérience V4-20/Hy varie entre 7,8 et 9 au début de l'expérience (cf. Figure 20.b). Il est donc nécessaire de prendre en compte un efffet de pH. Néanmoins, comme il l'a été montré à la section B.1, les concentrations en bore sont deux fois plus importantes lorsque le verre s'altère à pH 8. Les épaisseurs équivalentes en bore du verre à pH 8 ne sont donc pas susceptibles de dépasser les 500 nm ce qui est dix fois moins important que celles calculées en présence d'hydromagnésite. Le verre est donc beaucoup plus altéré en présence d'hydromagnésite qu'en eau pure à pH 8.

En conclusion de cette section, l'analyse des concentrations en solution dans l'expérience V4-20/Hy permet donc d'avancer plusieurs hypothèses et de calculer les vitesses moyennes d'altération du verre[2] :

- Un silicate magnésien précipite tant que le magnésium est présent en solution.
- Une baisse de pH est observée concomitamment à la précipitation du silicate magnésien.
- Le sodium est retenu dans la couche amorphe du verre ou précipite sous forme de phases secondaires après 78 jours de réaction.
- La vitesse d'altération du verre est plus importante lorsque le magnésium est présent en solution (33,3 ± 3 nm/j) qu'après son épuisement (13,1 ± 1 nm/j) après 78 jours de réaction. Ces vitesses sont plus importantes que celle mesurée en eau pure (0,4 ± 0,04 nm/j).

Les analyses des solides ainsi que le diagnostic géochimique réalisé à partir des concentrations en solutions permettront de valider ou d'infirmer ces hypothèses.

[2] Les vitesses d'altération sont calculées par régression linéaire à partir des épaisseurs équivalentes en bore sur les intervalles de temps donnés

Diagnostic géochimique

La brucite et l'hydromagnésite sont sous-saturées (cf. Tableau 15). L'aragonite, la calcite, la magnésite mais également la dolomite sont sursaturées tout comme la sepiolite ($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2.6H_2O$), les saponites ($(Al)_{0.33}Mg_{3.165}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$) et les silicates-Mg ($Mg_4Si_3O_{10}(OH)_2$). Les stœchiométries de ces phases ainsi que leurs constantes thermodynamiques sont données dans le Tableau 18 et dans les Tableaux A3-1 at A3-3 de l'annexe 3. A ce stade, il est encore impossible de statuer sur la ou les phase(s) secondaire(s) qui se forment mais les caractérisations des solides permettront de répondre à cette question.

Tableau 15 : Indice de saturation des phases minérales susceptibles de se former dans l'expérience V4-20/Hy

Phases / Temps (j)	151	187	231
Aragonite	0,36	0,36	0,45
Brucite	-1,64	-1,23	-1,23
Calcite	0,50	0,50	0,59
Dolomite-dis	1,17	1,57	1,65
Dolomite-ord	2,33	2,73	2,81
Hydromagnesite	-4,68	-2,68	-2,73
Magnesite	0,76	1,15	1,14
Silicate-Mg	3,34	4,45	4,41
Quartz	0,27	0,24	0,23
Saponite-Mg	7,04	8,59	8,57
Sepiolite	2,86	4,33	4,27
Silicate-Mg-I[3]	10,75	12,24	12,25
Silicate-Mg-nl	11,11	12,49	12,50
Silicate-Mg (V4/20Hy)	10,13	11,77	11,80
$SiO_{2(am)}$	-0,66	-0,70	-0,70

Caractérisations des solides

La poudre issue de l'expérience V4-20/Hy a été caractérisée à 234 jours par Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Spectrométrie de masse à mesure de temps de vol (TOF-SIMS) et par Microscopie Electronique à Transmission (MET).

Des sections polies de la poudre finale ont été observées par MEB (cf. Figure 22). Le verre est altéré sur une épaisseur de 3 µm, ce qui est un peu moins élevé que l'épaisseur calculée à partir des analyses de solution (cf. Figure 19.b). Plusieurs types de phases secondaires se sont formés en surface du verre mais également en solution (cf. amas sur la Figure 22.b).

La Figure 23 montre que la couche amorphe est appauvrie en sodium et en calcium. Il y a un enrichissement relatif en silicium dû à cette perte de sodium et de calcium. De nombreuses phases secondaires sont présentes : des carbonates de calcium, des carbonates de magnésium et un silicate magnésien.

[3] Les stoechiométries de ces phases ont été déterminées par analyse chimique au MET (cf. annexe 3). Les variations de stoechiométries et de constantes thermodynamiques expliquent la différence observée pour les indices de saturation.

Une cartographie des deux amas de phases secondaires observés sur la micrographie Figure 22.b a été réalisée (cf. Figure 24). Ces amas sont constitués de silicium, de magnésium et d'aluminium. L'amas de gauche contient plus de silicium et de magnésium que l'amas de droite mais moins d'aluminium. La quantification de ces phases par MEB s'est révélée impossible compte tenu de leur porosité (l'analyse ne boucle pas à 100%). Notons que le carbone rend compte de la pénétration de la résine utilisée pour réaliser la section polie.

Ces cartographies ont permis de mettre en évidence la formation de trois types de phases secondaires : les carbonates de calcium, les carbonates de magnésium et les silicates magnésiens.

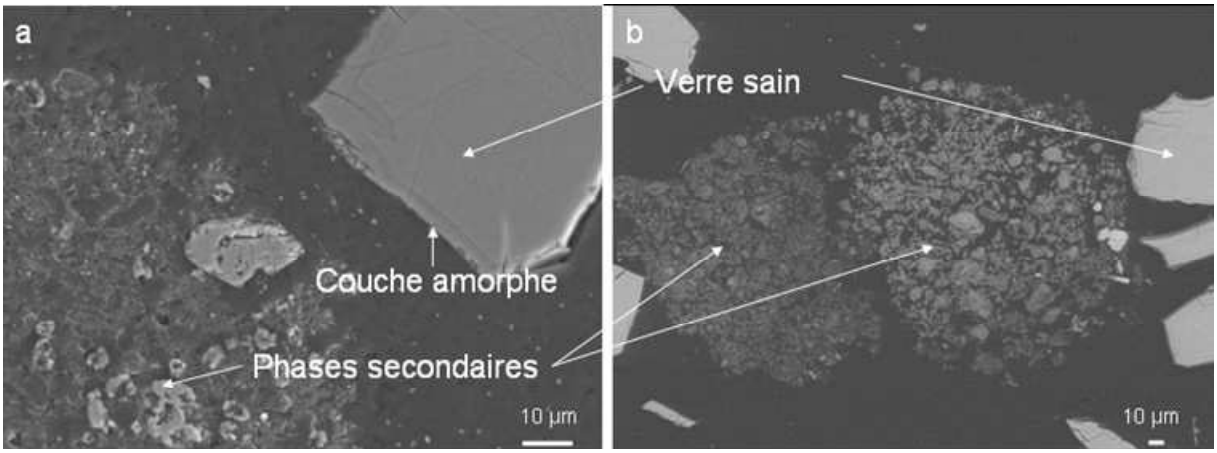


Figure 22 : Micrographies MEB réalisées sur une section polie de poudre issue de l'expérience V4-20/Hy

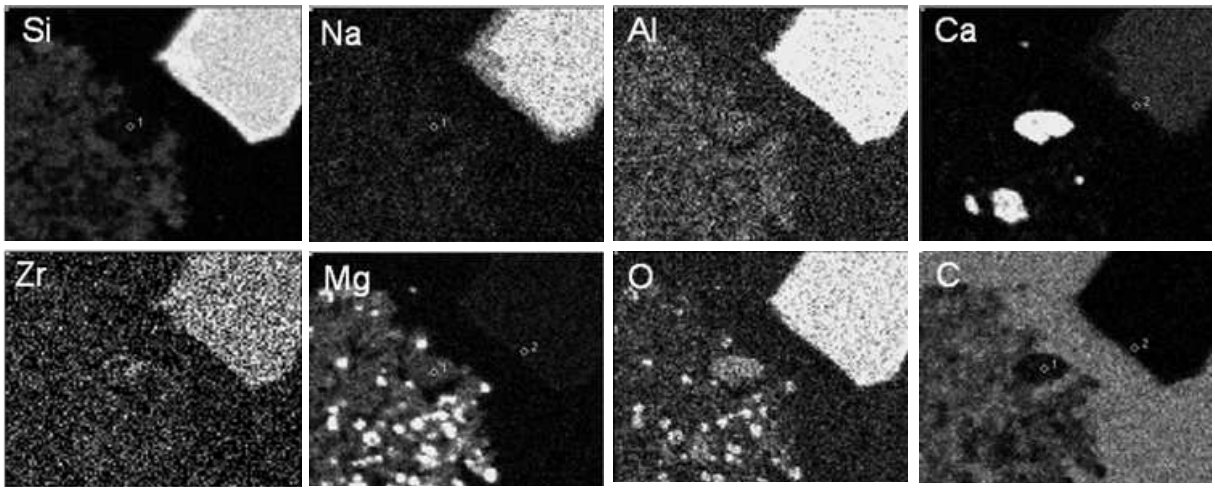


Figure 23 : Cartographie du verre et des phases secondaires observées dans l'expérience V4-20/Hy

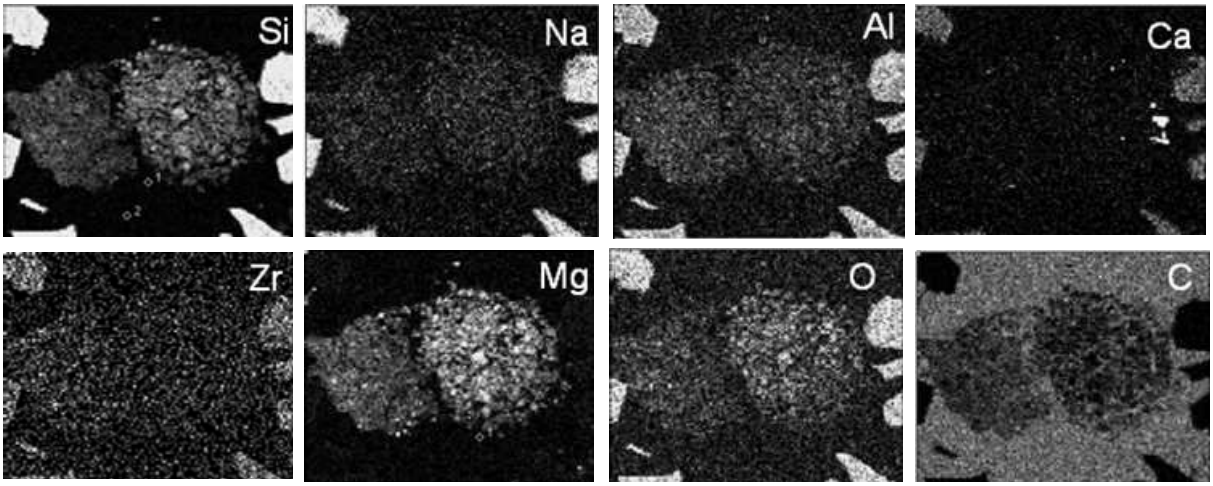


Figure 24 : Cartographie des phases secondaires observées dans l'expérience V4-20/Hy

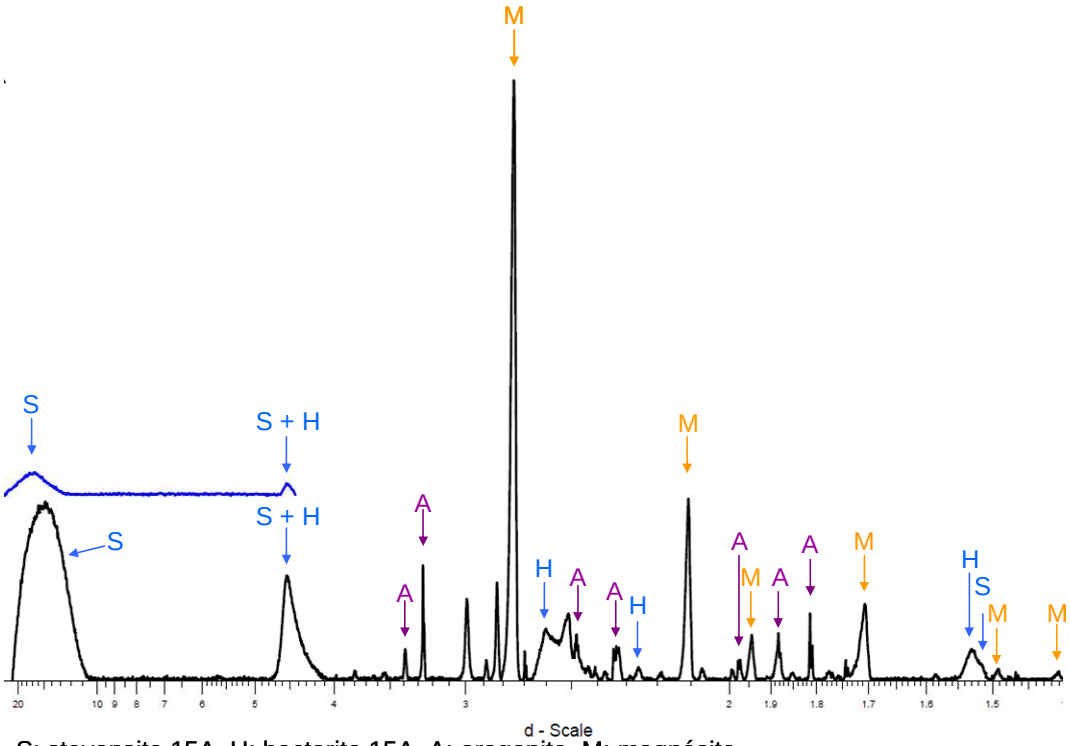


Figure 25 : Comparaison des diffractogrammes DRX réalisés avec et sans éthylène glycol sur la poudre issue de l'expérience V4-20/Hy

Afin de déterminer la nature des phyllosilicates formés, un test à l'éthylène glycol a été réalisé sur la poudre récoltée en fin d'expérience. L'éthylène glycol permet de faire gonfler les feuillets des smectites et donc de mettre en évidence leur présence via le déplacement du pic (001). La comparaison entre le spectre initial et le spectre avec éthylène glycol (cf. Figure 25) montre un déplacement de ce pic de 14,98 Á vers 17,37 Á. De plus, le pic (002) se situe à 4,55 Á et le pic (060)

diffracte à 1,53 Å ce qui signifie que c'est une smectite trioctaédrique (i.e. le magnésium est incorporé dans les octaèdres). L'identification à l'aide des fiche JCPDS montre que c'est une stevensite 15 Å ($Ca_{0,1}Mg_{2,9}Si_4O_{10}(OH)_2.4H_2O$). Outre ce silicate magnésien une hectorite ($Na_{0,2}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2.4H_2O$), de l'aragonite ($CaCO_3$) et de la magnésite ($MgCO_3$) se forment. Toutes ces phases sont des produits d'altération dus à la réaction entre le verre 4 et l'hydromagnésite. L'hydromagnésite s'est complètement dissoute pour former de la magnésite et des silicates magnésiens puisqu'elle n'est plus observée en fin de réaction. Même si la nature des silicates magnésiens formés a été déterminée, leur quantification est impossible par DRX. En effet, le protocole de séparation de phase nécessaire à l'observation des silicates magnésiens (cf. chapitre 2, section B.4.b) empêche la quantification par Rietveld. Afin de palier ce problème, une quantification a donc été entreprise par MET.

Quatre zones sont identifiables à partir de la lame MET : le verre, deux zones amorphes, l'une dense, à proximité du verre, l'autre appauvrie à la périphérie, et enfin les phases cristallines qui sont des argiles (cf. Figure 26). Ces quatre zones sont identifiables via le profil chimique des éléments normé au zirconium (cf. Figure 27). La zone amorphe dense présente, par rapport au verre sain, un appauvrissement en sodium et en calcium. Le silicium et l'aluminium y restent aux mêmes niveaux de concentration. Une chute importante de tous les éléments est observée dans la zone amorphe appauvrie du fait de sa porosité importante. Le magnésium commence à augmenter dans cette zone appauvrie (cf. Figure 28), ce qui n'était pas observé dans la dense. Le magnésium est présent en grande quantité dans la zone contenant les phases cristallines. Ce profil confirme la précipitation de phases secondaires magnésiennes en surface du verre. Afin d'optimiser la quantification sur les argiles, une deuxième lame (cf. Figure 29) a été réalisée sur un grain de verre et sur les amas observés au MEB (Figure 22.b).

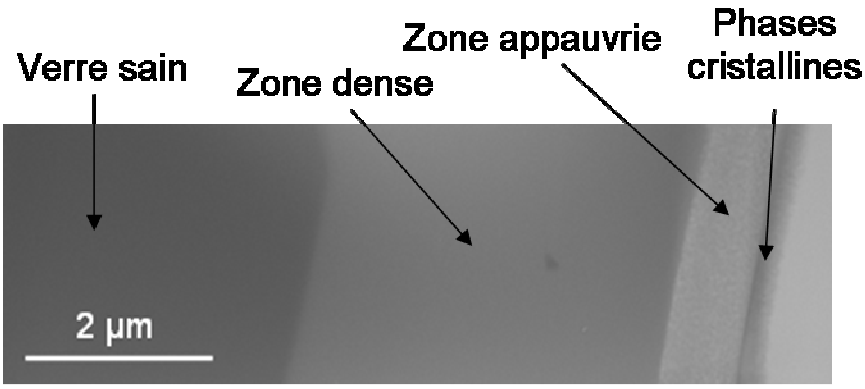


Figure 26 : vue d'ensemble de toute la zone d'altération d'un grain de verre issu de l'expérience V4-20/Hy observée par MET

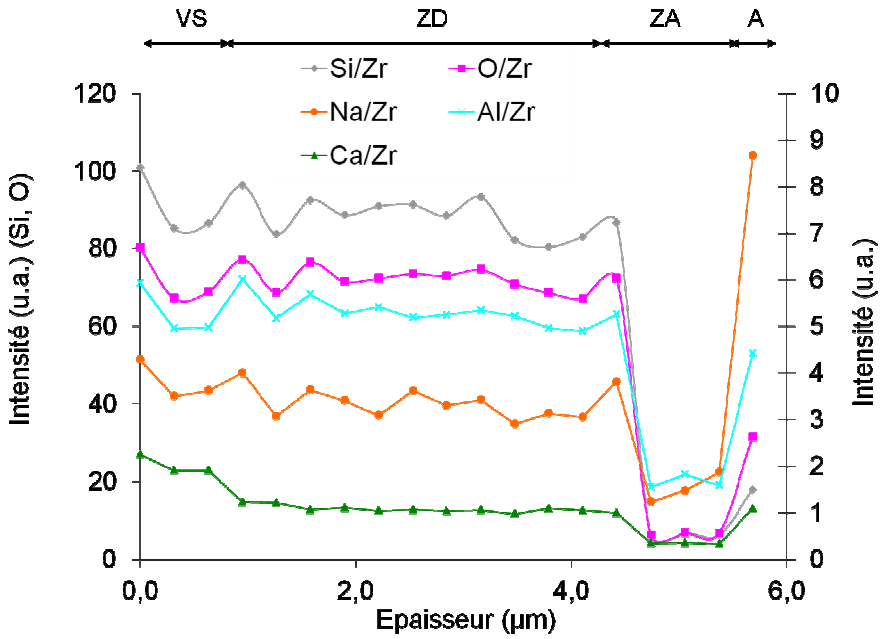


Figure 27 : Profil chimique normé au zirconium de la lame (VS : verre sain, ZD : zone dense, ZA : zone appauvrie, A : argile)

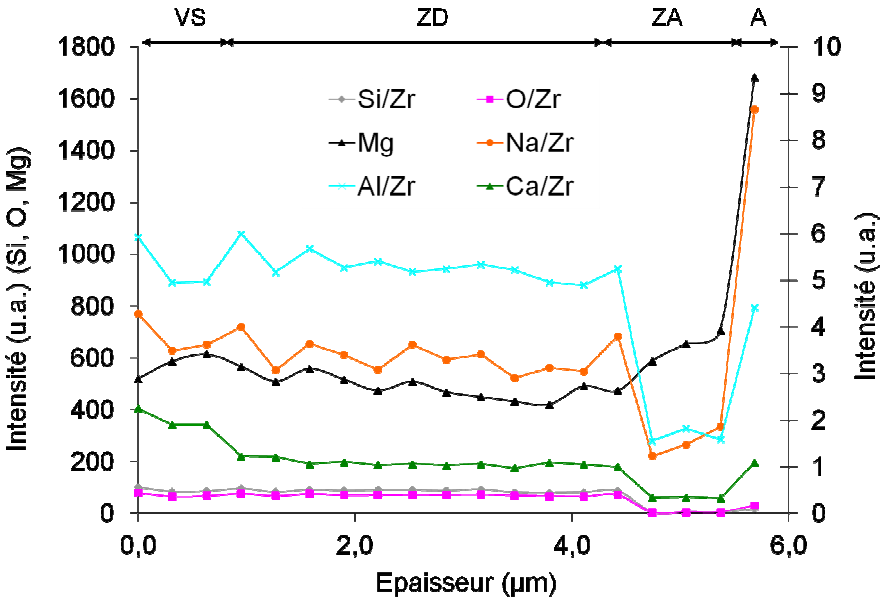


Figure 28 : Profil chimique de la lame avec prise en compte du magnésium (VS : verre sain, ZD : zone dense, ZA : zone appauvrie, A : argile)

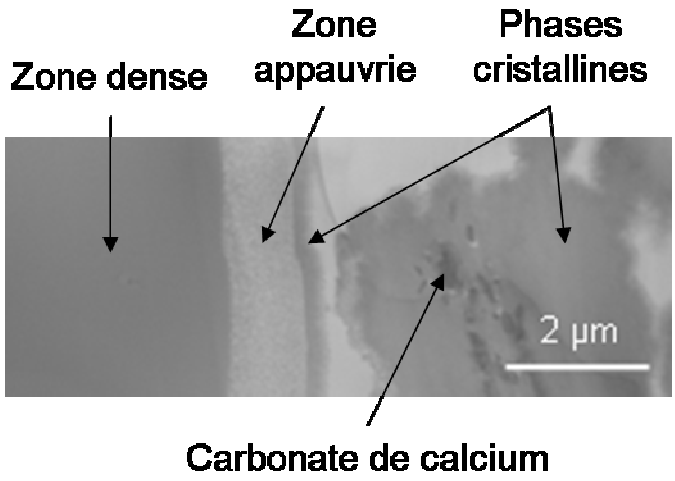


Figure 29 : vue de la zone d'altération d'un grain de verre et d'un amas de phases secondaires issus de l'expérience V4-20/Hy observée par MET

Trois quantifications ont été réalisées pour chaque zone, les moyennes ainsi que les incertitudes sur les mesures sont données dans le Tableau 16. Le magnésium est peu incorporé dans la zone dense et dans la zone appauvrie. Les éléments constituant les argiles sont le silicium, le magnésium, l'aluminium, le sodium et le calcium en traces. Des cristaux de carbonates de calcium sont notamment visibles à l'intérieur des amas d'argile.

Le rapport Mg/Si varie de 0,54 sur les bords à 0,72 dans les amas. Compte tenu de la taille de la sonde d'analyse (1 μm^3), il est possible qu'une partie de la zone appauvrie soit analysée lors de la quantification des argiles de surface. Cette hypothèse est renforcée par la présence de zirconium dans la quantification de ces argiles alors que c'est un élément très peu soluble. Il ne peut donc pas former d'argiles par un mécanisme de dissolution/précipitation.

Tableau 16 : pourcentages atomique des éléments présents dans les zones verre, verre hydraté, gel et argile

Eléments	VS	ZD	ZA	A-surface	A	Incertitudes
O(K)	69,6	70,4	68,2	66,9	69,2	0,37
Na(K)	3,8	0,3	4,6	1,1	1,6	0,06
Al(K)	2,8	3,4	4,1	3,6	2,6	0,09
Si(K)	21,2	24,8	20,9	18,2	15,3	0,17
Ca(K)	1,9	0,2	0,4	0,2	0,3	0,03
Zr(K)	0,7	0,7	1,8	0,2	-	0,12
Mg (K)	-	0,1	0,1	9,8	11,0	12,57

Ces quantifications ont permis de déterminer une stœchiométrie pour les argiles formées durant la réaction (cf. Annexe 3 : Silicate-Mg-(V4-20/Hy) = $(Na_{0,37}Ca_{0,07}\ (Mg_{2,606}Al_{0,221})(Si_{3,615}Al_{0,385})O_{10}(OH)_2)$) et ont montré une incorporation de magnésium dans la zone appauvrie. De plus, le rapport Mg/Si calculé

ici est très proche de celui de la stevensite et de l'hectorite identifiées par DRX qui est de 0,75 (cf. Annexe 4).

Un profil élémentaire du monolithe de verre altéré dans l'expérience V4-20/Hy a été réalisé par TOF-SIMS (cf. Figure 30). Une couche amorphe épaisse de 3 µm est analysée. Ce résultat est en accord avec l'épaisseur mesurée par MEB (Figure 19.b) mais inférieur aux 4,5 µm calculés à partir des analyses de solution. Cette différence peut être expliquée soit par un rétrécissement pendant le séchage, soit par une incertitude sur la vitesse d'abrasion du TOF-SIMS. Le bore est absent de la couche d'altération. Il sera montré ultérieurement que le profil de bore dans la zone intermédiaire (ZI) ne doit pas être interprété comme une zone de mélange due à la rugosité de surface entre le verre riche en bore et la couche amorphe dépourvue de cet élément mais plutôt comme un profil de diffusion à travers la couche passivante puisque son épaisseur est en accord avec ce qui a été calculé pour l'IRP (cf. paragraphe C.2). Une petite quantité de calcium est retenue dans la pellicule d'altération. Les quantités d'aluminium mesurées dans le verre et dans la couche amorphe sont identiques. Par conséquent, seulement une petite quantité d'aluminium est susceptible d'être relâchée en solution ou piégée lors de la précipitation de phases secondaires. Le sodium est partiellement retenu dans la couche amorphe sûrement comme compensateur de charge de l'aluminium et du zirconium (Angeli et al., 2001; Angeli et al., 2008; Pélegrin et al., 2010) Il est à noter que dans le cas d'expériences en eau pure, le calcium est retenu préférentiellement au sodium dans la couche amorphe (Rajmohan et al., 2010). Enfin, le magnésium est présent dans la couche d'altération et dans la zone intermédiaire.

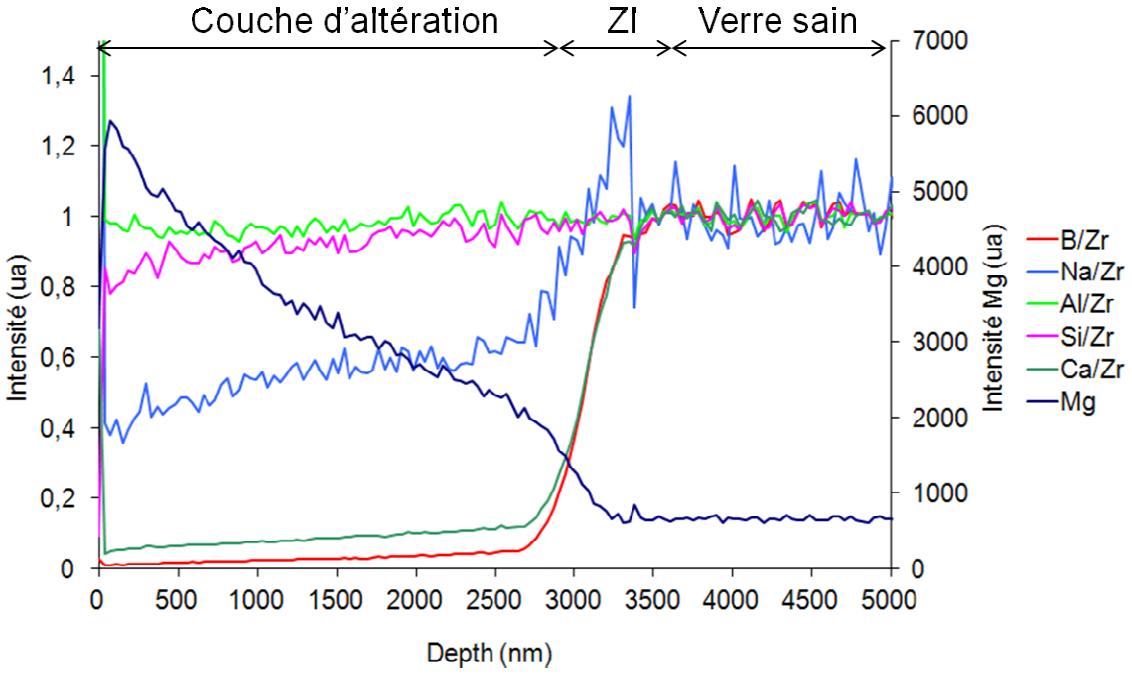


Figure 30 : Profil des éléments d'un grain de verre altéré dans l'expérience V4-20/Hy réalisé par TOF-SIMS

Les caractérisations des solides ont permis de confirmer les hypothèses faites à partir des analyses de solution (précipitation d'un silicate magnésien et d'aragonite, rétention du sodium dans la couche amorphe).

b. L'expérience V4-4/Hy

Dans cette expérience, l'hydromagnésite est en excès par rapport au verre et pourrait donc fournir suffisamment de magnésium pour altérer l'intégralité du verre.

Les analyses de solution

La concentration en silicium augmente faiblement pendant toute la durée de l'expérience et semble se stabiliser autour d'une valeur stationnaire lorsque les concentrations en magnésium deviennent très faibles (à partir de 186 jours de réaction). Le bore et le sodium sont congruents aux premiers instants de la réaction puis divergent à partir de 78 jours de réaction. Ce phénomène identique à celui observé dans le cas de l'expérience V4-20/Hy est expliqué au paragraphe C.2.

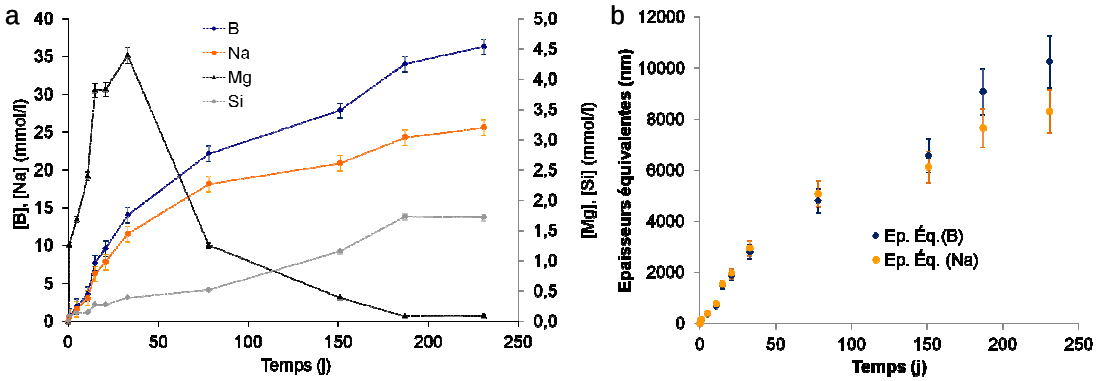


Figure 31 : a : Evolution des concentrations en bore, sodium, silicium et magnésium en solution ; b : épaisseurs équivalentes en bore et en sodium au cours du temps dans l'expérience V4-4/Hy

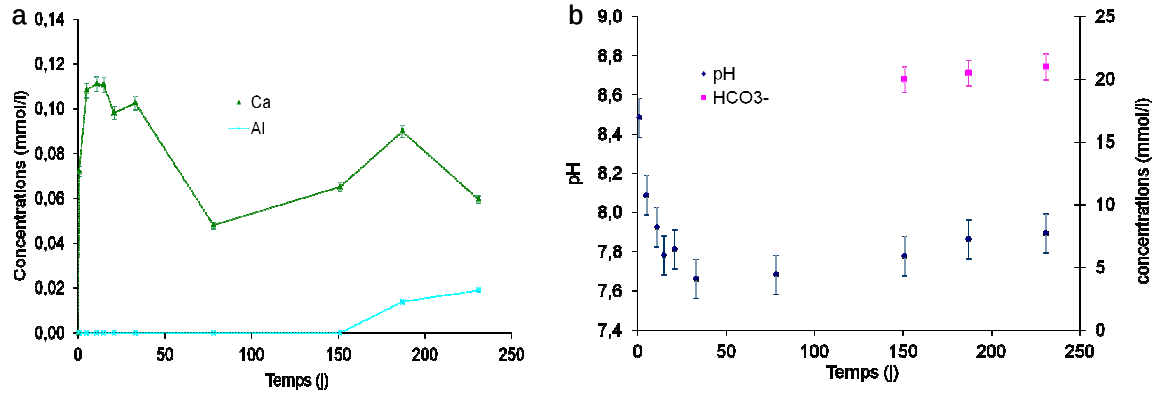


Figure 32 : Evolution des concentrations dans l'expérience V4-4/Hy ; a : calcium et aluminium ; b : pH et carbonates

Comme dans l'expérience précédente, la concentration en aluminium augmente seulement en solution aux dernières échéances, lorsque la concentration en magnésium est faible et alors que le pH ré-augmente (cf. Figure 31.a et Figure 32.b). Ceci serait en accord avec une consommation de l'aluminium par la précipitation de silicate(s) magnésien(s). La présence du calcium en solution montre que le verre s'altère.

Le pH (cf. Figure 32.b) décroît d'une unité les trente-trois premiers jours de réaction puis ré-augmente doucement pendant le reste de l'expérience. Il atteint une valeur stationnaire au moment où la concentration de magnésium en solution devient très faible (cf. Figure 31.a). Les carbonates ont une valeur stationnaire aux trois dernières échéances.

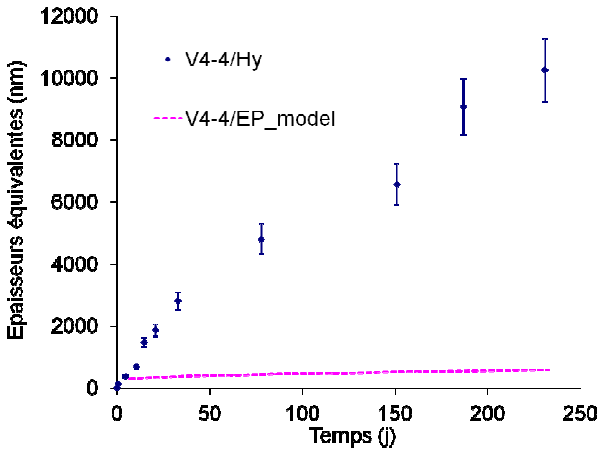


Figure 33 : Comparaison des épaisseurs équivalentes en bore en fonction de l'environnement du verre (eau pure ou hydromagnésite)

La précipitation d'un silicate magnésien, d'un carbonate de calcium et d'un carbonate de magnésium semble envisageable. La vitesse d'altération du verre est liée à la quantité de magnésium présent en solution. Ainsi jusqu'à 78 jours, la vitesse d'altération du verre est de 62 ± 6 nm/j alors qu'après, elle n'est plus que de 36 ± 4 nm/j. Ces valeurs restent très élevées comparées à celles calculées en eau pure (1,2 ± 0,3 nm/j) après 5 jours de réaction. Elles s'expliquent par la grande quantité de magnésium disponible en solution.

Diagnostic géochimique

Les indices de saturation des principales phases sont répertoriés dans le Tableau 17. La brucite et l'hydromagnésite sont sous-saturées. L'aragonite, la calcite, la magnésite mais également la dolomite sont sursaturées ainsi que plusieurs silicates magnésiens.

Tableau 17 : Indice de saturation des phases minérales susceptibles de se former dans l'expérience V4-4/Hy

Phases / Temps (j)	151	187	231
Aragonite	0,31	0,48	0,32
Brucite	-1,11	-1,64	-1,54
Calcite	0,45	0,62	0,47
Dolomite-dis	2,01	1,57	1,49
Dolomite-ord	3,17	2,73	2,65
Hydromagnésite	-0,59	-3,57	-3,16
Magnésite	1,65	1,03	1,11
silicate-Mg	4,70	3,78	4,06
Quartz	0,21	0,38	0,37
Saponite-Mg	8,69	7,73	8,11
Sépiolite	4,64	3,53	3,89
Silicate-Mg-l	12,11	11,31	11,66
Silicate-Mg- nl	12,34	11,49	11,82
Silicate-Mg (V4-20/Hy)	11,28	10,77	11,18
$SiO_{2(am)}$	-0,72	-0,55	-0,56

Caractérisation des solides

Les caractérisations ont été réalisées par les mêmes méthodes que celles employées à la section B.3.a.

L'analyse des sections polies de la poudre finale montre que le verre est altéré sur une épaisseur variable entre 3 et 15 µm (cf. Figure 34). Cette dernière valeur est en accord avec les épaisseurs calculées à partir des analyses de solution (cf. Figure 31.b). Des cartographies de ces deux micrographies ont été réalisées afin de déterminer quelles phases se sont formées (cf. Figure 35 et Figure 36).

La couche amorphe est appauvrie en sodium et en calcium (cf. Figure 35). De nombreuses phases secondaires sont présentes : des carbonates de calcium, des carbonates de magnésium et un silicate magnésien. Le liseré en périphérie du grain est constitué de silicium, de magnésium, d'aluminium et d'un peu de calcium et de zirconium. Sa présence pourrait s'expliquer par un rétrécissement lors du séchage mais les images MET de sections polies issues de l'expérience V4-20/Hy ont montré qu'il s'agissait de phases secondaires (cf. Figure 26 et Figure 29). Les mêmes figures ont montré que la zone entre le liseré et la couche amorphe est en fait très poreuse et non totalement dépourvue de matière comme la Figure 34 le laisse suggérer.

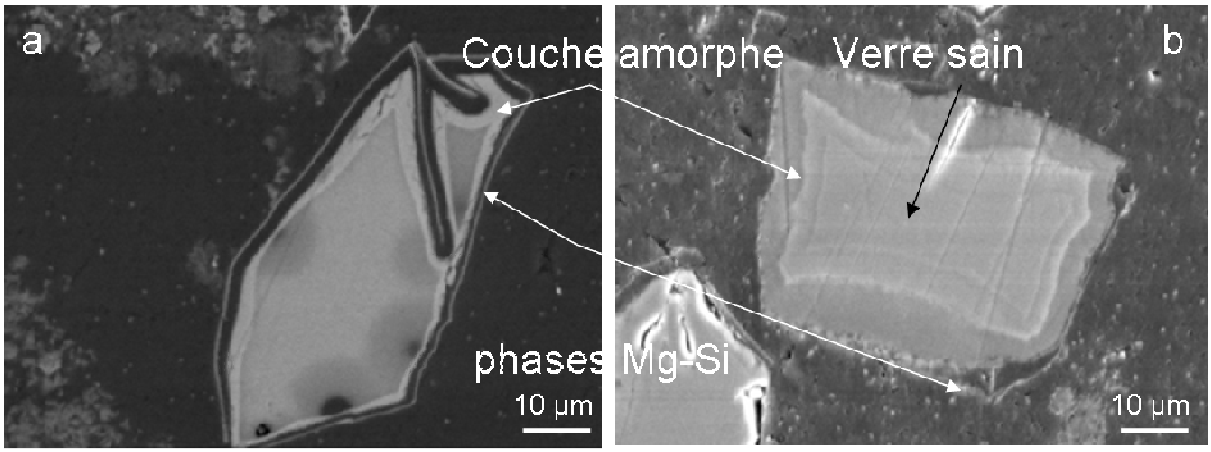


Figure 34 : Sections polies de grains altérés à la fin de l'expérience V4-4/Hy visualisées par MEB

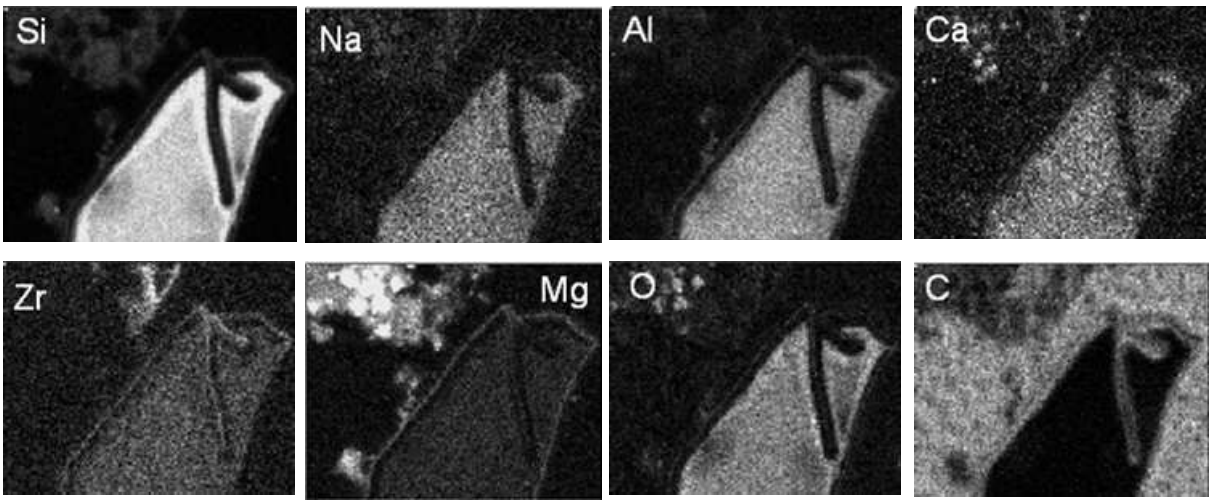


Figure 35 : Cartographie du verre et des phases secondaires observées sur la micrographie Figure 34.a dans l'expérience V4-4/Hy

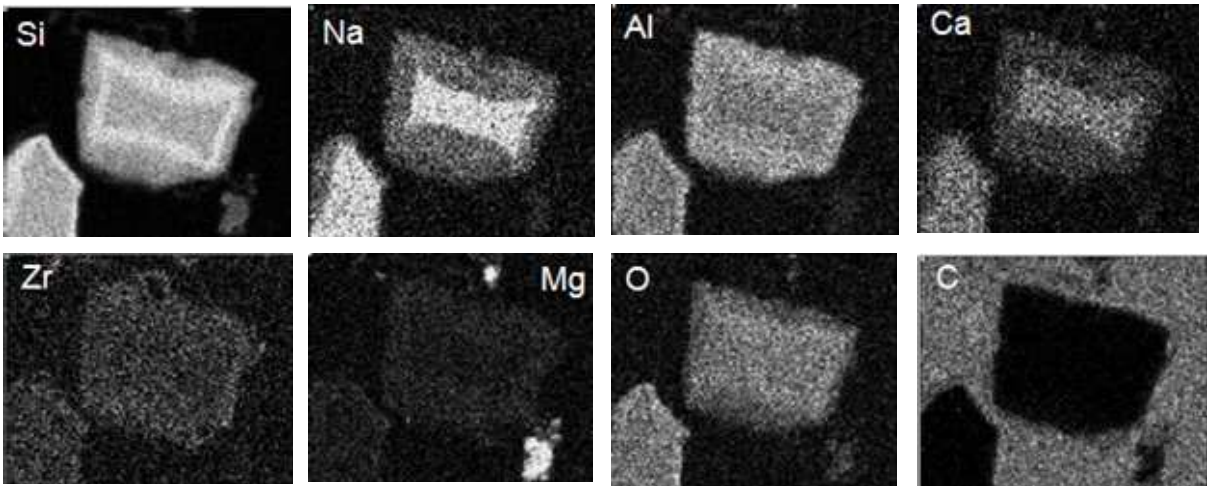


Figure 36 : Cartographie de grains de verre et de phases secondaires observées sur la micrographie Figure 34.b de l'expérience V4-4/Hy

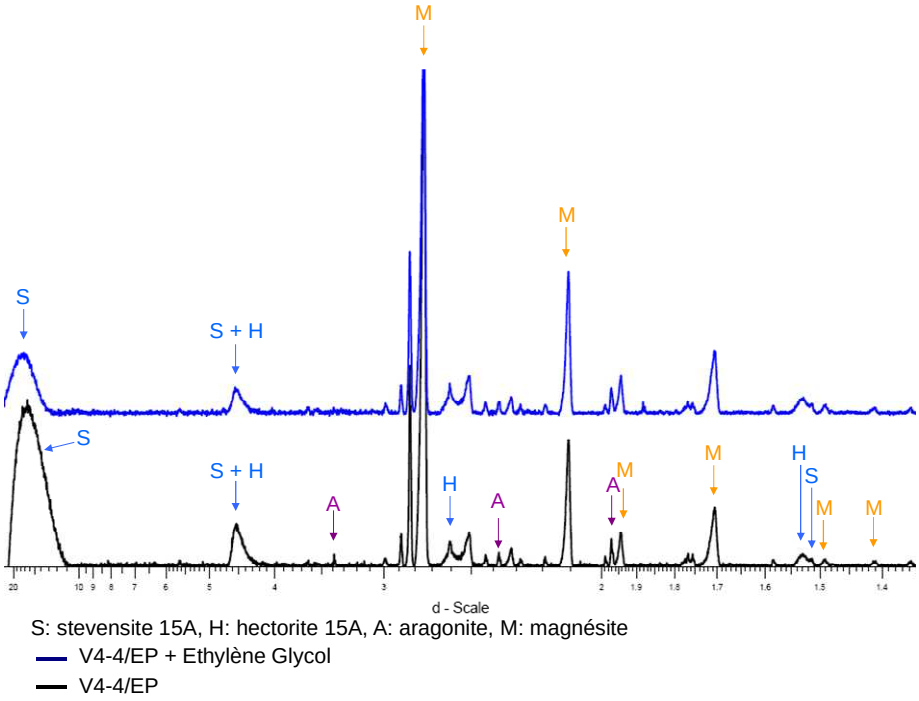


Figure 37 : Comparaison des diffractogrammes DRX réalisés avec et sans éthylène glycol sur la poudre issue de l'expérience V4-4/Hy

La cartographie du grain de verre observé sur la micrographie Figure 34.b permet de différencier trois zones observées sur le grain de la micrographie Figure 34.a : le verre sain, la couche amorphe et un liseré de phases secondaires en surface (cf. Figure 36).

Un déplacement du pic (001) est visible de 16,61 Å vers 17.57 Å grâce au test à l'éthylène glycol (cf. Figure 37). De plus, le pic (002) se situe à 4,54 Å et le pic (060) diffracte à 1,53 Å ce qui signifie que c'est une smectite trioctaédrique (i.e. le magnésium est incorporé dans les octaèdres). Les phases formées semblent être les mêmes que celles formées dans l'expérience V4-20/Hy. Cependant, le pic (001) diffracte à 14,98 Å dans cette dernière alors que dans l'expérience V4-4/Hy il diffracte à 16,61 Å. Il est impossible de différencier les phases secondaires qui se forment dans ces deux expériences.

Un profil élémentaire du monolithe de verre altéré dans l'expérience V4-4/Hy a été réalisé. L'épaisseur de la couche amorphe est de 10 µm d'après les calculs faits à partir des analyses de solution. Les micrographies MEB ont montré que cette épaisseur pouvait être d'environ 15 µm (cf. Figure 34.b). Cependant, le verre sain n'a pas été atteint après 15 µm d'abrasion. Ce résultat s'explique par le fait que le monolithe a été placé en dehors de la poudre. A cause de la présence d'hydromagnésite en grande quantité, l'altération du monolithe a été plus importante que celle de la poudre.

c. Conclusion sur les expériences verre 4/hydromagnésite

Les analyses de solutions et les caractérisations de solides présentées dans les paragraphes précédents pour les expériences V4-4/Hy et V4-20/Hy permettent de montrer les points suivants :

- Les $pH_{90°C}$ des expériences sont proches de 9 après quelques heures d'expérience. Ils diminuent ensuite en quelques jours sous une valeur de 8. Après 50 jours, le pH remonte doucement. A 234 jours, ce dernier est cependant un peu plus haut pour l'expérience où le ratio verre/hydromagnesite est plus important (V4-20/Hy), environ 8,3 contre 7,9 pour l'expérience V4-4/Hy.
- La même vitesse de dissolution est observée pour le bore et pour le sodium au début de l'expérience. Après 50 jours pour l'expérience V4-20/Hy et après 100 jours pour l'expérience V4-4/Hy, la vitesse de dissolution déduite du sodium décroît par rapport à celle du bore, ce qui laisse envisager que le sodium est retenu dans des produits d'altération.
- La concentration en magnésium augmente les premiers jours de réaction tandis que le pH décroît. Un tel comportement est en accord avec le fait que le magnésium est contrôlé par la solubilité de l'hydromagnésite. Le magnesium disparaît ensuite de la solution rapidement.
- La concentration en silicium demeure faible tant que la concentration en magnésium est forte. Une fois que le magnésium a disparu de la solution, la concentration en silicium augmente jusqu'à atteindre des valeurs comparable à celles observées en eau pure (Rajmohan et al., 2010).
- La concentration en calcium augmente au dessus de 0,1 mmol/L pendant les premiers jours tandis que le pH décroît. Ensuite, elle décroît de moitié.
- Les carbonates n'ont été dosés que trois fois, et ce, après 150 jours de réaction. Leur concentration est plus élevée dans l'expérience V4-4/Hy que dans l'expérience V4-20/Hy.

Les phyllosilicates contiennent du silicium et du magnésium mais aussi de l'aluminium et du sodium. Les phases formées ont précipité en surface des grains mais également sous forme d'amas détachés de la surface. Une quantification de ces phases a été réalisée par MET. Elle a été complétée par une étude de la formation de ces phases secondaires avec ajouts de $MgCl_2$ (cf. annexe 4). Ainsi trois stœchiométries de silicates magnésiens ont été déterminées : le silicate-Mg-(V4-20/Hy) ($Na_{0,37}Ca_{0,07}(Mg_{2,606}Al_{0,221})(Si_{3,615}Al_{0,385})O_{10}(OH)_2$), le silicate-Mg-I ($Na_{0,133}Ca_{0,18}Mg_{2,968}(Si_{3,637}Al_{0,341})O_{10}(OH)_2$) et le silicate-Mg-nl ($Na_{0,268}Ca_{0,121}Mg_{3,036}(Si_{3,697}Al_{0,210})O_{10}(OH)_2$)). La détermination de chaque formule chimique de ces phases secondaires se base sur l'analyse de la composition chimique mais également sur la mesure de la distance des interfoliaires (~ 10 Å) qui permet de connaître le nombre d'oxygènes présents dans la phase. Ces données ont permis de calculer des constantes thermodynamiques utilisées dans les calculs de sensibilité (cf. section C.3.a) mais en l'absence de caractérisations structurales plus fine il convient de manier ces résultats avec précaution.

L'altération du verre 4 est augmentée en présence d'hydromagnésite et les phases secondaires formées responsables de cette augmentation d'altération ont été identifiées. Afin de mettre en évidence l'influence de l'hydromagnésite sur l'altération de verres de différentes compositions, des expériences similaires ont été lancées avec les verres 2 (SiBNaAl) et 8 (SiBNaCa).

4. Comparaison de l'altération du verre en fonction de sa composition

a. Les épaisseurs d'altération et le pH

Dans ce paragraphe, l'influence du calcium et de l'aluminium contenus dans le verre sur l'altération sont étudiés. Les paramètres expérimentaux sont les mêmes que ceux du verre 4 et sont définis en annexe 2. Seules les épaisseurs équivalentes en bore, traceur de l'altération, et les pH sont présentés ici. Le dernier point de l'expérience V8-20/Hy n'est pas présent sur le graphique car il y a eu une erreur sur le dosage[4].

Dans les expériences où le verre est en excès par rapport à l'hydromagnésite (S/V = 20 cm^{-1}), l'absence d'aluminium de la composition du verre a des effets bien supérieurs à l'absence de calcium sur son altération (cf. Figure 38.a). La différence d'altération entre le verre 2 et le verre 4 est très faible. L'altération du verre 8 est 1,5 fois supérieure à l'altération du verre 2 et du verre 4 à 100 jours. La vitesse d'altération du verre 8 est de 411 ± 40 nm/j (=V_0/9) entre 1 et 8 jours puis elle décroît à 5,4 ± 0,5 nm/j (=V_0/700) à partir de 15 jours. La vitesse d'altération du verre 2 est de 29 ± 3 nm/j (=V_0/16) les quinze premiers jours puis décroît à 19 ± 2 nm/j (=V_0/24) à partir de 15 jours. La vitesse d'altération du verre 4 quant à elle passe de 33 ± 3 nm/j (=V_0/20) entre 0 et 78 jours à 13 ± 1,3 nm/j (=V_0/50) entre 78 et 234 jours.

Dans l'expérience V8-20/Hy, le pH augmente jusqu'à 13 jours puis reste stable (cf. Figure 38.b). Le pH des expériences V2-20/Hy et V4-20/Hy quant à lui diminue fortement les quarante premiers jours puis ré-augmente jusqu'à une valeur stationnaire de 8,2 pour l'expérience V4-20/Hy. Le plus faible pH est observé dans l'expérience V2-20/Hy.

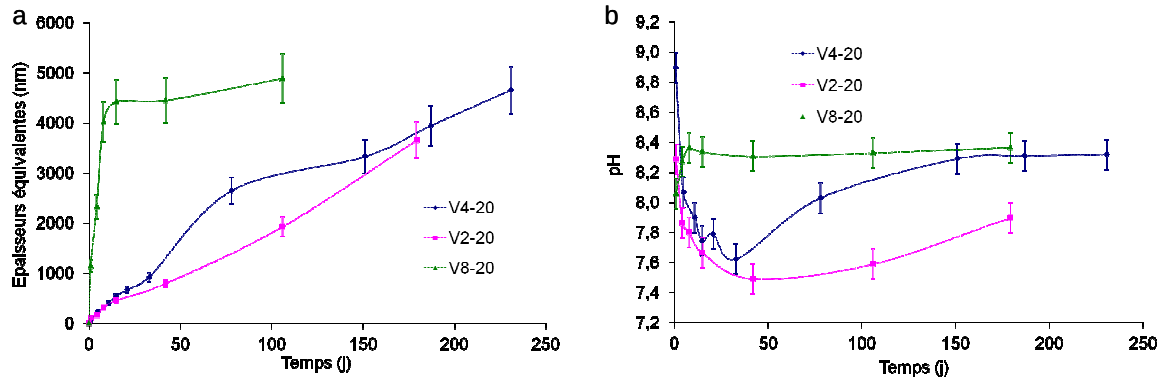


Figure 38 : Verres 2, 4 et 8 avec un rapport $(S/V)_{verre}$ = 20 cm^{-1} ; a : comparaison des épaisseurs équivalentes en bore ; b : pH

[4] Les concentrations en bore mesurées en solution à la dernière échéance sont deux fois inférieures à celle mesurées au point précédent. Les concentrations en bore ne peuvent pas diminuer compte tenu du fait que cet élément ne peut pas recondenser sous forme de phases secondaires, c'est la raison pour laquelle il est traceur de l'altération

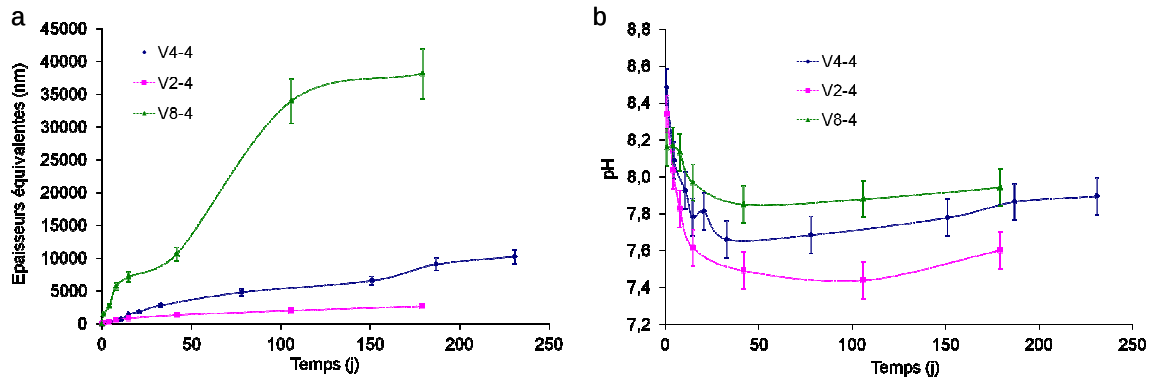


Figure 39 : Verres 2, 4 et 8 avec un rapport $(S/V)_{verre}$ = 4 cm^{-1} ; a : comparaison des épaisseurs équivalentes en bore ; b : pH

Les observations réalisées sur les expériences où le $(S/V)_{verre}$ = 20 cm^{-1} sont confirmées par les expériences où le $(S/V)_{verre}$ = 4 cm^{-1}. L'altération du verre est plus importante lorsque l'aluminium est absent de sa composition (cf. Figure 39.a). L'altération du verre 8 est 20 fois supérieure à celle du verre 2 qui contient de l'aluminium mais pas de calcium. L'altération du verre 4 qui contient du calcium et de l'aluminium est trois fois plus importante que celle du verre 2 mais six fois moins importante que celle du verre 8. La vitesse d'altération dans l'expérience V2-4/Hy varie de 57 ± 6 nm/j ($=V_0/8$) les quinze premiers jours à 10 ± 1 nm/j ($=V_0/45$) entre 15 et 180 jours. La vitesse d'altération dans l'expérience V4-4/Hy varie quant à elle de 86 ± 9 nm/j ($=V_0/8$) entre 0 et 32 jours à 37 ± 4 nm/j ($=V_0/18$) entre 32 et 234 jours. En ce qui concerne les vitesses d'altération dans l'expérience V8-4/Hy, elles varient entre 471 ± 50 nm/j ($=V_0/8$) et 300 ± 30 nm/j ($=V_0/13$) si l'on considère les 15 premiers jours ou les 105 premiers jours. A partir de 105 jours, la vitesse d'altération décroît à 57 ± 6 nm/j ($=V_0/67$). Cette dernière vitesse est la même que celle calculée dans l'expérience V2-4/Hy les quinze premiers jours.

Les valeurs de pH sont faibles et inférieures au pH imposé par l'hydromagnésite seule (pH ~ 8,6) et par le verre seul (pH ~ 9) (cf. Figure 39.b).

b. Discussion sur l'effet de la composition

La vitesse d'altération des verres 2, 4 et 8 est fortement dépendante de l'environnement du verre. Les vitesses d'altération du verre 4 sont plus importantes lorsque le magnésium est présent en solution (cf. section B.3.a et b). Cette observation faite sur le verre 4 est également valable pour les verres 2 et 8.

La différence de comportement entre les verres pourrait s'expliquer par le fait que le magnésium s'incorpore dans la couche amorphe lorsque le calcium n'est pas présent dans la composition du verre. Cette idée est supportée par les cartographies réalisées sur les grains de verre dans les expériences V2-4/Hy et V2-20/Hy (cf. annexe 5) où du magnésium semble être présent dans la couche amorphe. Cependant, même si cet élément s'incorpore dans la couche amorphe du verre, son

rôle dans l'altération ne semble pas majeur. En effet, la différence en termes de vitesse d'altération est importante mais si l'on compare ces vitesses aux vitesses initiales (V_0) de chaque verre l'amplitude, de l'altération est conservée. Il est à noter également que les V_0 n'ont été mesurés qu'à pH 9. Or, le pH est différent dans toutes les expériences présentées ci-dessus. Afin de démontrer que l'amplitude d'altération est conservée pour les verres lorsqu'ils sont en eau pure et en présence d'hydromagnésite, il conviendrait de mesurer ces V_0 à différents pH. En effet dans le cas du verre R7T7, le V_0 augmente avec le pH de la solution lorsque ce dernier est supérieur à 7 (Advocat et al., 1991b) alors que la précipitation de silicates de magnésium est favorisée à pH plus élevé. De plus, le fait d'ajouter de l'aluminium dans la composition du verre signifie que du sodium et du calcium sont retenus comme compensateurs de charges ce qui a pour effet de baisser le pH. Plusieurs hypothèses semblent donc possibles pour expliquer la différence d'altération observée entre les verres 2, 4 et 8 :

- En l'absence de calcium, le magnésium s'incorpore dans la couche amorphe et joue un rôle dans sa réorganisation (Thien, 2010).
- Le magnésium entretient l'altération du verre par la précipitation de silicates magnésiens.
- La différence d'altération est liée au pH qui est lié à la précipitation des silicates magnésiens. La différence d'altération n'est donc peut être qu'un effet de pH.
- Le verre 8 s'altère plus vite en eau pure et en présence d'hydromagnésite par rapport aux autres verres. Les V_0 ne sont données qu'à pH 9, afin de confirmer cette hypothèse il convient de les mesurer à pH inférieur.

Les mécanismes de l'altération du verre en fonction de sa composition et en présence d'hydromagnésite sont complexes et ne peuvent pas être identifiés à partir de ces seules expériences. Cependant, les mécanismes identifiés pour le verre 4 (précipitation de silicates magnésiens…) semblent pouvoir s'appliquer aux autres verres. Il est à noter que les résultats préliminaires de l'expérience R7T7/hydromagnésite (cf. annexe 2) montrent également la formation de phases silicatées magnésiennes (cf. annexe 5). Les mécanismes cités ci-dessus semblent donc également transposables au verre de référence.

C. Comparaison modélisation/expérience V4/Hy

La méthode de modélisation est décrite en détail dans le chapitre 2. Les phases prises en compte dans les calculs de modélisation et les réactions propres au système V4/Hy sont décrites dans ce paragraphe.

1. Les paramètres thermodynamiques et cinétiques

a. Les constantes thermodynamiques

Un modèle couplé cinétique et thermodynamique est utilisé dans cette étude. La cinétique de dissolution du verre limite sa réactivité. Le Tableau 18 résume les constantes thermodynamiques des

phases solides qui sont prises en compte dans le modèle. Une analyse de sensibilité a été réalisée sur les constantes de la magnésite et de l'hydromagnésite qui varient selon les bases de donnée EQ3/6 (Wolery, 1992), MINTEQ (Allison J.D. et al., 1991) ou Pokrovsky et al. (2009). La justification de la stœchiométrie des silicates magnésiens utilisés est donnée dans la section C.3.a. Le fichier d'entrée utilisé pour les calculs de l'expérience V4-20/Hy est donné en annexe 6.

Tableau 18 : Constantes thermodynamiques d'équilibre de formation des solides considérés dans les calculs.

Phase	Formule	Type	log K[a] 25 °C	log K[a] 100 °C	Réf.[b]
$Al(OH)_{3(am)}$ [c]	$Al(OH)_3$	Hydroxyde	-10.80	-6.89	[b]
Aragonite [c]	$CaCO_3$	Carbonate	-1.99	-0.92	[b]
Brucite [c]	$Mg(OH)_2$	Hydroxyde	-16.30	-12.45	[b]
Hydromagnesite	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2{:}4H_2O$	Carbonate	-30.85	-19.91	[b]
Hydromagnesite	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2{:}4H_2O$	Carbonate	-32.55	-24.17	[c]
Magnesite	$MgCO_3$	Carbonate	-2.29	-0.59	[b]
Magnesite [c]	$MgCO_3$	Carbonate	-2.01	-0.36	[a]
Portlandite [c]	$Ca(OH)_2$	Hydroxyde	-22.56	-18.06	[b]
Saponite-H	$(Al)_{0.33}Mg_3Si_{3.67}O_{9.67}(OH)_{2.33}$	Argile	-25.33	-17.52	[b]
Saponite-Mg	$(Al)_{0.33}Mg_{3.165}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	Argile	-26.25	-18.07	[b]
Saponite-Ca	$(Ca)_{0.165}(Al)_{0.33}Mg_3Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	Argile	-26.29	-18.20	[b]
Saponite-Na	$(Na)_{0.33}(Al)_{0.33}Mg_3Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	Argile	-26.35	-18.51	[b]
Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Argile	-21,14	-15,09	[b]
Silicate-Mg	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Argile	-24.14	-18.09	[d]
$SiO_{2(am)}$ [c]	SiO_2	Oxyde	2.71	2.18	[b]

[a] Les composantes de base sont: Al^{3+}, Ca^{2+}, H^+, H_2O, HCO_3^-, Mg^{2+}, Na^+, $SiO_{2(aq)}$

[b] [a] (Pokrovsky et al., 2009); [b] base EQ3/6; [c] base Minteq [d] valeur choisie, voir paragraphe C.3.a

[c] Phases prises en compte dans les calculs du paragraphe C.2.

b. La réaction de transformation de l'hydromagnésite en magnésite

Outre l'altération du verre, une autre réaction est prise en compte dans le modèle, il s'agit de la transformation de l'hydromagnésite en magnésite. En effet à ces températures et dans ces conditions, l'hydromagnésite est une phase métastable. Cependant, elle ne se transforme pas en magnésite aussi rapidement qu'en conditions industrielles à haute température (e.g.: 200 °C (Hollingbery and Hull, 2010)). Par conséquent, un paramètre cinétique doit être implémenté dans le modèle. D'après Saldi et al. (2009), la croissance de la magnésite entre 25°C et 100°C est décrite par l'équation (III-1) :

$$r = k_m (\Omega - 1)^2 \quad \textbf{(III-1)}$$

k_m, la constante cinétique à 90 °C est égale à 3,77 × 10^{-12} mol.m^{-2}.s^{-1} et Ω est la saturation par rapport à la magnésite.

L'équation de dissolution de la magnésite est écrite dans le code CHESS avec les espèces de base suivante :

$$MgCO_{3(s)} + H^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + HCO_3^- \quad \textbf{(III-2)}$$

Les constantes thermodynamiques implémentées dans la base EQ36 étant en formation, l'indice de saturation s'exprime donc par:

$$\Omega = \frac{a_{Mg^{2+}} a_{HCO_3^-}}{a_{H^+} K_{MgCO_3}^{-1}} \quad \textbf{(III-3)}$$

où a_i sont les activités des espèces aqueuses et K_{MgCO3}, la constante d'équilibre de la réaction (III-2). Les activités des ions, l'indice de saturation et la spéciation en solution sont déterminés par le code CHESS. L'hypothèse est faite que la transformation de l'hydromagnésite en magnésite est un remplacement pseudomorphique (Putnis A., 2009). Par conséquent, la surface considérée pour la transformation cinétique de l'hydromagnésite en magnésite est identique à celle développée par les grains d'hydromagnésite initiaux.

Dans les conditions expérimentales de l'étude, il est supposé que la dissolution de l'hydromagnésite est favorisée par sa très grande surface spécifique et parce que c'est une phase métastable (Hollingbery and Hull, 2010) qui se dissout bien plus vite que les verres étudiés ici ; aussi la dissolution de l'hydromagnésite n'est pas contrôlée cinétiquement. Seule une cinétique de précipitation/dissolution de la magnésite a été fixée à 1,1 x 10^{-10} et 9,8 x 10^{-11} mol.m^{-2}.s^{-1} pour l'expérience V4-4/Hy et V4-20/Hy, respectivement. La concentration en magnésium atteint un état stationnaire au regard de l'équilibre thermodynamique avec l'hydromagnésite alors qu'il est consommé par la formation de magnésite et de silicates magnésiens dont la précipitation est possible grâce au silicium provenant de la dissolution du verre. L'hypothèse est donc que l'altération du verre est le mécanisme limitant dans le système. De plus, il est supposé que la précipitation des phases secondaires (i.e. l'aragonite et les silicates magnésiens) est assez rapide pour ne pas limiter la réactivité du verre.

2. Les résultats de modélisation

a. L'expérience hydro/EP

Le modèle prédit la précipitation de la brucite et de la magnésite en très faible quantité (< 5%) ce qui explique pourquoi ces phases ne sont pas identifiables par DRX.

Cette modélisation a permis de montrer que l'hydromagnésite de la base de données EQ36 décrivait mieux les concentrations en solution observées dans les expériences Hydro/EP que l'hydromagnésite de la base Minteq (cf. section 3.b).

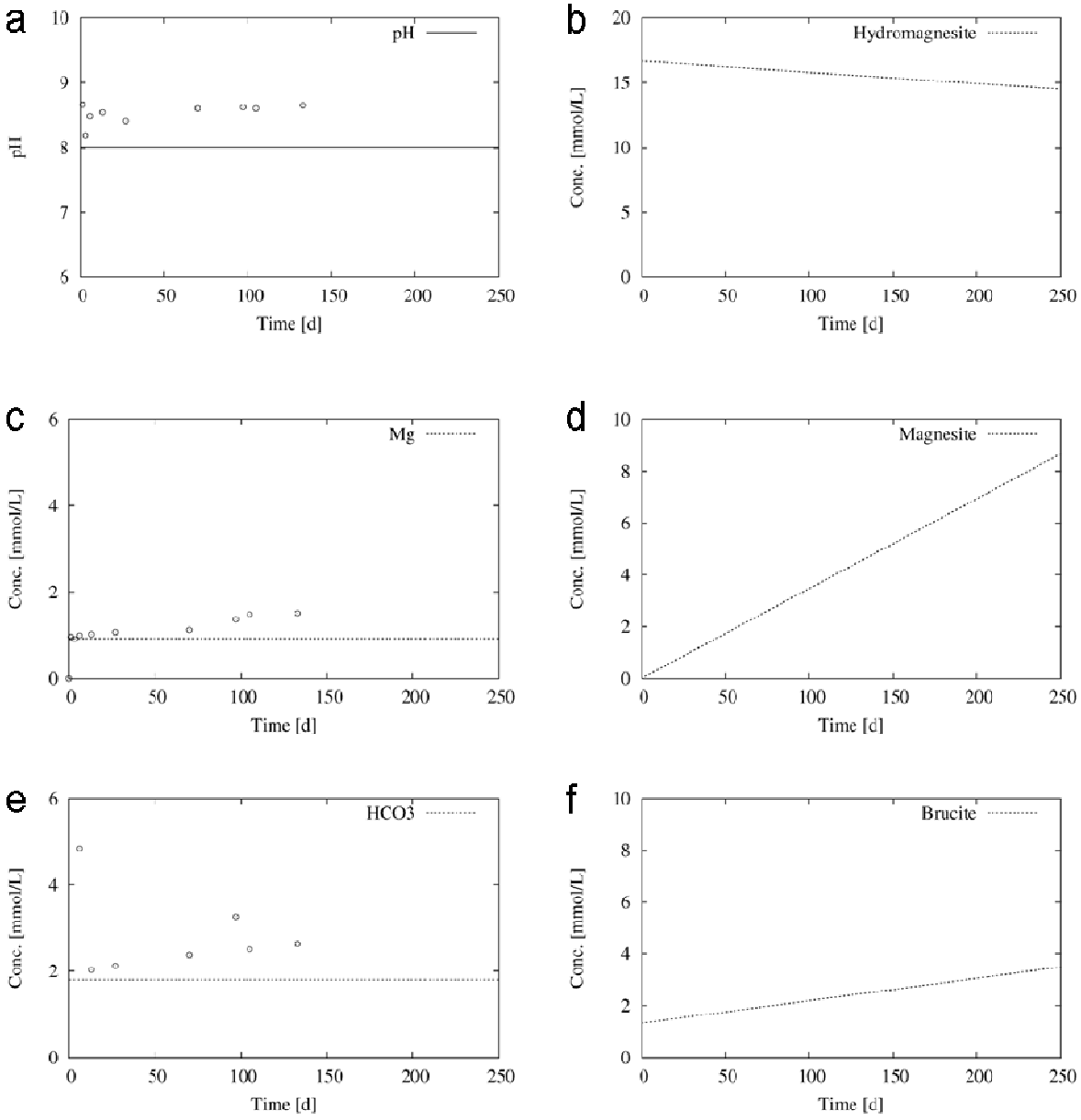


Figure 40 : Variation en fonction du temps des concentrations en éléments et des minéraux dans les expériences et dans les modélisations dans l'expérience Hydro/EP

b. L'expérience verre 4/hydromagnésite

Les Figure 41 (V4-20/Hy) et Figure 42 (V4-4/Hy) montrent une bonne adéquation entre le modèle et l'expérience. Les constatations suivantes peuvent être déduites de ces résultats:

- La concentration en bore augmente rapidement (cf. Figure 41.a) tant que le pole passivant (SiAl) n'est pas formé en grande quantité (cf. Figure 41.b). Ce phénomène n'existe qu'un temps très court en eau pure au même rapport S/V car il n'y a pas de phases secondaires qui se forment.

- La précipitation d'un silicate magnésien explique que l'altération du verre augmente en présence d'hydromagnésite par rapport à l'eau pure (cf. Figure 41.h et Figure 42.h).
- La précipitation d'un silicate magnésien induit une diminution de pH selon la réaction (III-4) (cf. Figure 41.a et Figure 42.a) :

$$4H_4SiO_4(aq) + 3Mg^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow MgSi_{phase} + 6H_3O^+ \quad \textbf{(III-4)}$$

- La concentration en silicium est faible tant que l'hydromagnésite n'est pas totalement consommée et apporte du magnésium en solution. L'apport de magnésium permet de précipiter un silicate magnésien et de maintenir les faibles concentrations en silicium (cf. Figure 41.d et Figure 42.d).
- L'apport des alcalins du verre en solution concomitamment au relâchement du bore permet de maintenir un pH suffisamment élevé pour que le silicate magnésien précipite.
- L'accumulation des carbonates en solution (cf. Figure 41.f et Figure 42.f) conduit à la précipitation de l'aragonite. Cette précipitation entraîne la formation des pôles sodiques de l'IRP (SiZrNa et SiAlNa) au détriment des pôles calciques (SiZrCa et SiAlCa) (cf. Figure 41.g et Figure 42.g). La rétention du sodium dans l'IRP est confirmée expérimentalement par l'analyse TOF-SIMS et par le fait que le bore et le sodium ne sont plus congruents après 50 jours de réaction. La Figure 44 montre le ratio épaisseurs équivalentes en sodium / épaisseurs équivalentes en bore calculé à partir des résultats expérimentaux et modélisés
- L'épaisseur de la zone de gradient dans l'IRP est de 1400 nm à la fin de l'expérience. Cette valeur est en accord avec le profil de diffusion du bore observé entre ~2500 and ~3500 nm sur la Figure 30 au regard de l'incertitude des épaisseurs sur le TOF-SIMS. La conversion de la quantité de silicium dans les pôles en épaisseur est basée sur l'hypothèse d'une IRP isovolumique (cf. chapitre 1, section C.2) : le volume occupé par une mole de silicium issu du verre est égal au volume occupé par une mole de silicium issu des pôles de l'IRP. Cette hypothèse est inséparable de la méthode de mesure expérimentale du coefficient de diffusion : il a été mesuré en supposant que l'IRP est isovolumique (Rajmohan et al., 2010).

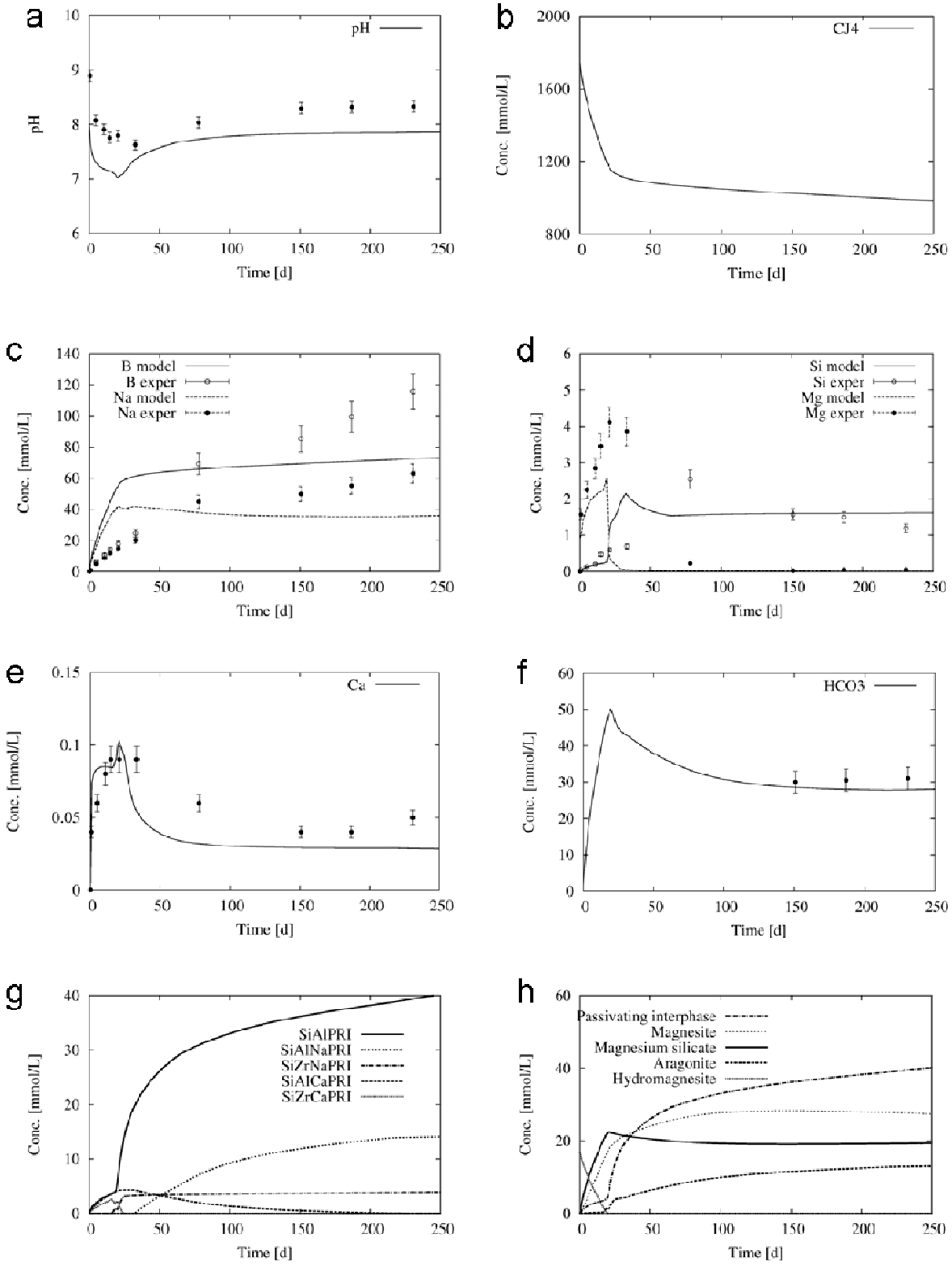


Figure 41 : Variation en fonction du temps des concentrations en éléments, des minéraux et des pôles de l'IRP dans les expériences et dans les modélisations dans l'expérience V4-20/Hy

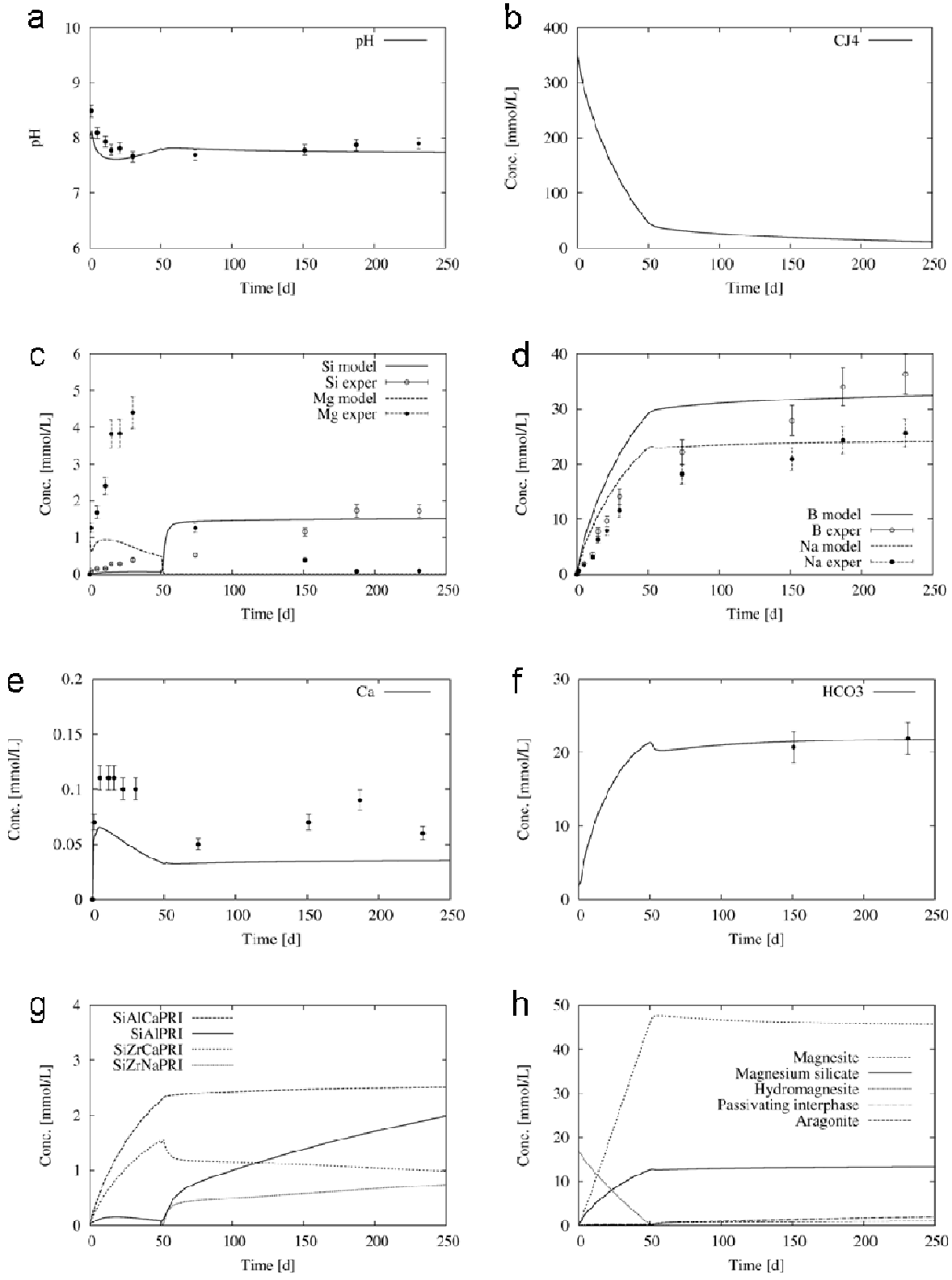


Figure 42 : Variation en fonction du temps des concentrations en éléments, des minéraux et des pôles de l'IRP dans les expériences et dans les modélisations dans l'expérience V4-4/Hy

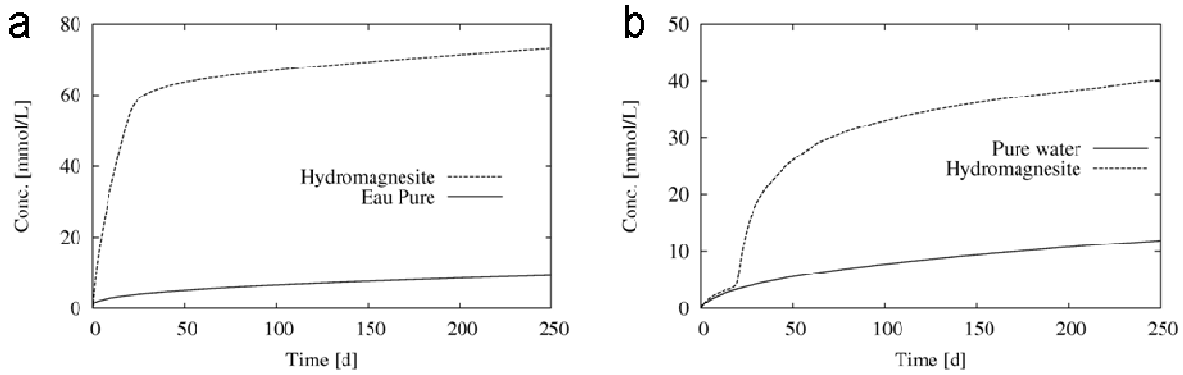


Figure 43 : Comparaison des concentrations en bore (a) et du pôle passivant SiAl (b) modélisé dans le cas d'une altération du verre en eau pure et en présence d'hydromagnésite pour l'expérience V4-20/Hy

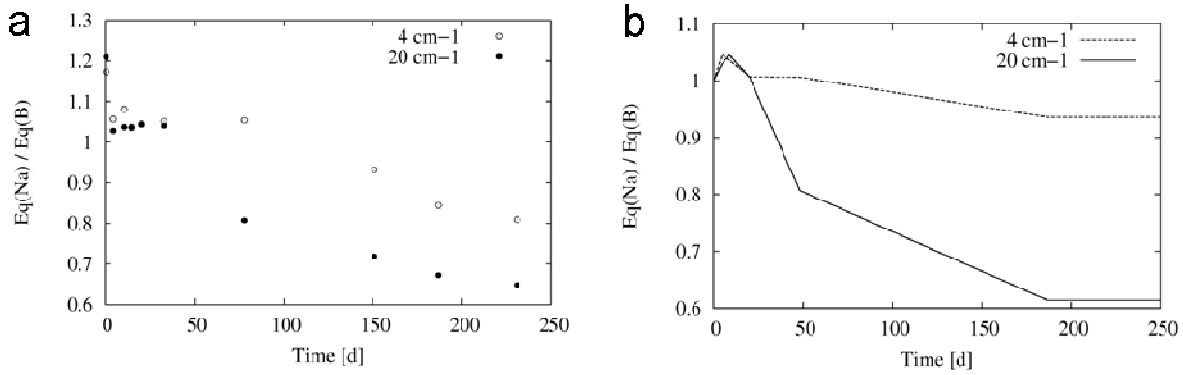


Figure 44 : Variation en fonction du temps du ratio des épaisseurs équivalentes de sodium sur les épaisseurs équivalentes de bore. (a) expérience, (b) modélisation

Dans l'expérience V4-20/Hy l'hydromagnésite n'est pas présente en quantité suffisante pour dissoudre tout le verre. Si tel était le cas, la concentration en silicium resterait faible durant toute l'expérience et la concentration en magnésium serait en équilibre avec l'hydromagnésite en excès; ce qui n'est ni observé pour l'expérience, ni calculé pour le modèle (cf. Figure 42.b). Après 50 jours, une baisse de la concentration en magnésium et une augmentation de la concentration en silicium sont observées (cf. Figure 42.c). Ceci est dû à la formation de la magnésite (cf. Figure 42.h) qui réduit les quantités de magnésium en solution qui peuvent réagir avec le verre. Une fois que l'hydromagnésite a été consommée après 50 jours (cf. Figure 42.h), seule la magnésite peut réagir et apporter du magnésium au système. A cause de sa plus faible solubilité, la magnésite rend moins facile la formation de silicates magnésiens car cette précipitation ne peut se produire qu'à pH plus élevé (cf. Figure 45). Or, à pH plus élevé le coefficient de diffusion à travers l'IRP est plus faible. Par conséquent, la magnésite est moins réactive avec le verre que ne l'est l'hydromagnésite.

Dans l'expérience V4-4/Hy, le silicate magnésien ne peut plus précipiter après 40 jours car le pH de l'expérience est de 8. Par conséquent, la concentration en silicium augmente pour arriver à un état

stationnaire imposé par l'IRP et la décroissance de la concentration en magnésium va de pair avec la plus faible solubilité du carbonate magnésien. Dans ces expériences, une infime fraction de verre sain demeure à la fin de l'expérience (cf. Figure 42.b). Le fait que la quantité de verre tende vers zéro est dû au rapport initial hydromagnésite/verre et à la transformation d'hydromagnésite en magnésite. Le remplacement de l'hydromagnésite en magnésite a moins d'influence dans l'expérience V4-20/Hy car le verre est présent en plus grande quantité comparé à l'hydromagnésite et parce que l'interdiffusion conduit à un pH et à une réactivité plus élevés. Peu de magnésite est formée dans cette expérience car l'hydromagnésite est consommée en quelques jours pour former des silicates magnésiens.

La modélisation s'avère utile pour expliquer les mécanismes mis en évidence et les quantifier : le magnésium issu de la dissolution de l'hydromagnésite réagit avec les carbonates pour former de la magnésite et avec le silicium issu de la dissolution du verre pour former des silicates magnésiens. Cette précipitation entraîne la dissolution de la couche qui passive le verre (IRP). Bien que le mécanisme soit évident, sa quantification n'est pas aussi simple : la précipitation du silicate magnésien ne consomme pas seulement du silicium mais abaisse le pH également. La baisse de pH a deux conséquences : le coefficient d'interdiffusion au travers de l'IRP augmente et les produits d'activités de tous les minéraux et des pôles de l'IRP sont modifiés. La précipitation de silicate magnésien est limitée lorsque le pH décroît à 8 à 90°C car cela entraîne une augmentation de la solubilité de ces phases (cf. équation (III-4)). Par conséquent, la valeur du pH modélisé est très liée aux valeurs des constantes thermodynamiques des pôles de l'IRP et des phases minérales.

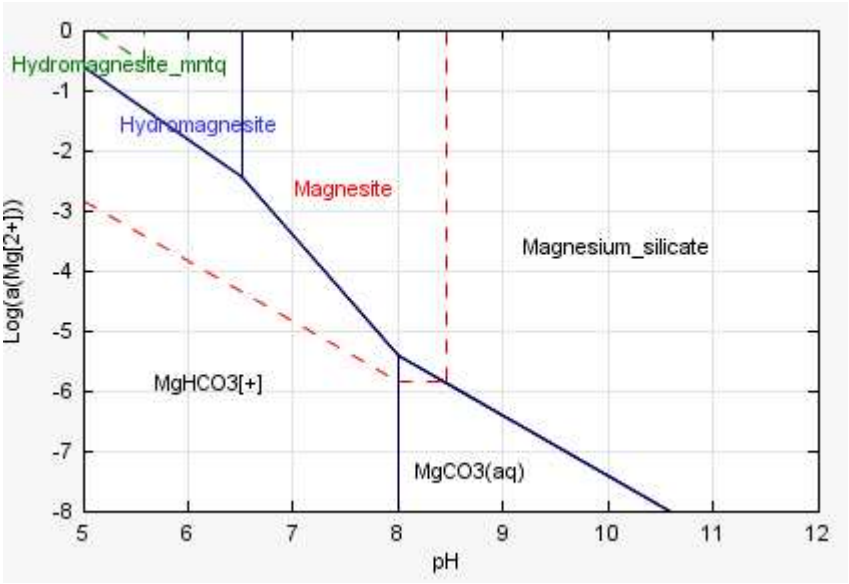


Figure 45 : Diagramme de solubilité des phases magnésiennes calculées avec CHESS et la base EQ36 (à l'exception de l'hydromagnésite_mntq qui provient de la base Minteq)

3. Analyse de sensibilité

La nature des phases Mg-Si formées a été précisée mais comporte une grande variabilité. Or, la cinétique de dissolution du verre dépend de ces phases. Une comparaison entre les résultats obtenus en considérant les phases Mg-Si les plus réalistes disponibles dans les bases de données et celles déterminées à partir des expériences a été réalisée pour mettre en avant les principales différences. De plus, les bases de données fournissent plusieurs constantes thermodynamiques pour la magnésite et l'hydromagnésite, ces constantes peuvent également influencer l'altération du verre et doivent donc être étudiées.

a. Les silicates magnésiens

La détermination de la nature de la phase secondaire est une étape clef dans la modélisation de l'altération du verre. D'après les analyses chimiques réalisées par MEB sur les expériences V4-4/Hy et V4-20/Hy, les phases secondaires formées sont composées de magnésium, de silicium, d'aluminium et de sodium. Les tests à l'éthylène glycol réalisés pour déterminer la nature de la phase par DRX montrent que le pic (001) se déplace de d = 14,98 Å vers 17,76 Å. Ce déplacement est caractéristique d'une smectite. Le pic (002) et le pic (060) diffractent à 4,55 Å et à 1,53 Å, respectivement, ce qui implique que la smectite est trioctaédrique (à cause de l'incorporation de magnésium). Les diffractogrammes DRX ont permis d'identifier deux phases : la stevensite ($Ca_{0,1}Mg_{2,9}Si_4O_{10}(OH)_2.4H_2O$) et l'hectorite ($Na_{0,2}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2.4H_2O$). Ces phases sont dépourvues d'aluminium et même de sodium pour la stevensite, ce qui est en désaccord avec les analyses chimiques. Cependant, les tests réalisés sur un verre dépourvu d'aluminium et de sodium montrent que les pics de diffraction sont identiques (cf. annexe 4). Un silicate magnésien dépourvu d'aluminium et de sodium a donc été considéré dans les modélisations de base en première approximation.

Les produits de solubilité de la stevensite et de l'hectorite ne sont pas disponibles dans les bases de données. Dans ces bases de données, le talc est la phase Mg-Si la plus proche de ces phases du fait d'un rapport Mg/Si de 0,75 très proche des 0,72 donné par l'analyse quantitative au MET (Tableau 16). Cependant, le talc ne précipite pas rapidement à basse température et n'a pas été identifié par DRX. D'après Tosca et al. (2011), la phase formée à basse température (< 100 °C) est plus soluble et moins cristallisée que le talc. Ainsi, ces auteurs suggèrent que le produit de solubilité de la phase formée à basse température est plus élevé que celui du talc. Une analyse de sensibilité a été réalisée avec des silicates magnésiens envisageables tels qu'une saponite-Mg ($((Ca/2,Na)_{0,3}(Mg,Fe^{2+})_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2•4(H_2O))$ et une sepiolite ($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2.6H_2O$). Les résultats des modélisations ne sont pas significativement différents entre eux en termes d'altération du verre et de concentrations en solution. Cependant, le silicate magnésien avec une plus faible solubilité peut précipiter à un pH plus bas : plus la solubilité du silicate magnésien est faible, plus les pH modélisés sont faibles. C'est une preuve supplémentaire du fait que l'interdiffusion qui est un mécanisme conduisant à l'augmentation du pH est essentielle pour permettre la précipitation des silicates

magnésiens. Ceci suggère également que la précipitation des silicates magnésiens pourrait être favorisée dans le cas de verres riches en alcalins. Ainsi, le produit de solubilité le plus adéquat (d'après Tosca et al. (2011)) et sa stœchiométrie sont donnés dans le Tableau 18 (silicate-Mg). Ce produit de solubilité, défini en précipitation dans la base EQ36, est trois ordres de grandeur inférieur à celui du talc à toutes les températures. Afin de déterminer les constantes thermodynamiques, des méthodes de calculs comme celle développée par Vieillard on été mises en place (Vieillard, 2000). Ici il s'avère que les constantes thermodynamiques choisies pour le silicate-Mg sont proches de celles calculées à partir de cette méthode (cf. Tableau A3-3, annexe 3)

En conclusion, prendre en compte la sepiolite, le Silicate-Mg ou encore les phases identifiées expérimentalement change légèrement les figures mais pas les conclusions de ce chapitre : en effet, tous les silicates magnésiens étudiés précipitent dans ces conditions expérimentales.

b. L'hydromagnésite et magnésite

Les deux constantes thermodynamiques issues des bases de données sont renseignées dans le Tableau 18. Les simulations présentées Figure 41 et Figure 42 ont été réalisées à partir des données de la base EQ36. Une comparaison a été faite avec les données de la base Minteq. La concentration en magnésium en solution est moins importante lorsque l'hydromagnésite de la base EQ36 est utilisée du fait de sa plus forte constante de solubilité. Comme la concentration en magnésium est plus faible, un pH plus alcalin est requis pour que le silicate magnésien précipite. A pH plus élevé, le coefficient de diffusion est plus faible et par conséquent toutes les cinétiques du système sont ralenties. Ainsi, l'hydromagnésite est consommée moins rapidement dans l'expérience V4-20/Hy. Cependant, les résultats des modélisations sont comparables quelle que soit la valeur du produit de solubilité de l'hydromagnésite.

Deux constantes de formation sont proposées pour la magnésite (cf. Tableau 18). Quelle que soit la valeur choisie, les résultats des modélisations sont identiques. La solubilité de la magnésite a peu d'influence sur les conditions d'altération car sa vitesse de précipitation est cinétiquement limitée (Saldi et al., 2009) (cf. section C.1.b) et car la réactivité du système dépend principalement de l'hydromagnésite. Cependant, la cinétique de formation de la magnésite modifie la quantité d'hydromagnésite susceptible de réagir. Dans le cas de l'expérience V4-20/Hy, toute l'hydromagnésite s'est transformée en magnésite. Ce paramètre cinétique n'a pas été ajusté mais a été recalculé à partir des données de Saldi et al. (2009). Si la transformation de l'hydromagnésite en magnesite n'avait pas été prise en compte, les concentrations calculées en bore de l'expérience V4-20/Hy auraient été surestimées de 30%.

D. Conclusions

Le but de ce chapitre était de comprendre le comportement du verre en présence d'un carbonate magnésien. La source de magnésium utilisée dans cette étude (i.e. hydromagnésite) est le plus simple et le plus réactif des minéraux carbonatés capables d'apporter du magnésium en solution.

Les expériences ont révélé que l'altération du verre est augmentée en présence de carbonate de magnésium. Les analyses de solution montrent un lien entre les concentrations en magnésium et celles en silicium via la précipitation d'un silicate de magnésium qui a été confirmée par DRX.

Les modélisations ont été utiles pour expliquer les mécanismes mis en jeu: le magnésium issu de la dissolution de l'hydromagnésite réagit avec le silicium issu de la dissolution du verre pour former un silicate de magnésium mais aussi avec les carbonates pour former de la magnésite. Comme l'expérience, le modèle montre que la magnésite, moins soluble, est par conséquent moins réactive que l'hydromagnésite. Les modélisations du pH, des concentrations des éléments en solution ainsi que des solides formés (IRP et phases secondaires) sont en bon accord avec les données expérimentales. La rétention du sodium dans l'IRP à cause de la précipitation d'aragonite est notamment prédite précisément. Le fait qu'aucune autre cinétique que celle de précipitation de la magnésite et de formation/dissolution de l'IRP ne soit implémentée renforce la robustesse du modèle GRAAL.

L'influence de phases magnésiennes simples sur un verre synthétique a donc été mise en évidence. Cet exercice de modélisation est une première étape vers la compréhension et la modélisation de systèmes plus complexes et plus représentatifs de l'argilite du Callovo-Oxfordien. La modélisation de telles interactions avec des minéraux plus complexes semble à ce stade un objectif atteignable si les réactions principales qui se produisent dans le système ainsi que les phases secondaires formées sont connues.

L'argilite du Callovo-Oxfordien est une source de magnésium (carbonates, argiles) qui pourrait maintenir l'altération du verre à des vitesses élevées. Cependant, au moins trois mécanismes sont susceptibles de limiter la dissolution du verre dans les conditions de stockage : le transport des espèces solubles à travers les produits de corrosion ferreux, la porosité de l'argile et la plus faible réactivité des minéraux magnésiens de la roche par rapport à l'hydromagnésite de ces expériences qui est une phase métastable. L'étude de l'influence des minéraux magnésiens sur l'altération du verre passe par l'étude de minéraux plus représentatifs de l'argilite du Callovo-Oxfordien tels que la dolomite ou les smectites magnésiennes mais aussi par une investigation du transport réactif qui implique le verre et les minéraux magnésiens.

Chapitre 4: Influence de la dolomite sur l'altération du verre : expériences en batch

Ce chapitre fait l'objet d'un article scientifique soumis dans une revue à comité de lecture :
Debure, M., Frugier, P., De Windt, L., and Gin, S. **Dolomite effect on borosilicate glass alteration**. *Applied geochemistry*, acceptée avec révisions.

Il a été montré dans le chapitre précédent qu'un minéral magnésien pouvait entretenir l'altération du verre par apport de magnésium en solution. Ce dernier consomme alors le silicium issu du verre via la précipitation d'un silicate magnésien. Le minéral étudié (hydromagnesite= $Mg_5(CO_3)_4(OH).4H_2O$) est très réactif et se dissout rapidement lorsqu'il est en présence du verre. Cependant, ce type de minéral n'est pas présent dans l'argilite du Callovo-Oxfordienne étudiée en France comme roche hôte pour un site de stockage potentiel pour les déchets radioactifs. En effet, les minéraux susceptibles d'apporter du magnésium par leur dissolution dans la roche hôte sont les illites, les interstratifiés illite/smectite, la dolomite, l'ankérite et la chlorite. Parmi ces minéraux, la dolomite est le minéral le plus connu grâce aux études détaillées sur sa dissolution (Gautelier et al., 1999; Pokrovsky et al., 2005; Gautelier et al., 2007; Zhang et al., 2007; Pokrovsky et al., 2009; Fukue et al., 2010), sa croissance (Brady et al., 1996), sa réactivité de surface (Fenter et al., 2007) et sa complexation de surface (Pokrovsky et al., 1999). De plus, la dolomite est présente dans de nombreux assemblages minéralogiques envisagés pour le stockage des déchets nucléaires dans plusieurs pays (Belgique, France, Suisse…). Par ailleurs, de nombreuses données (thermodynamiques et cinétiques) sont disponibles sur sa dissolution. Ce minéral a donc été choisi pour poursuivre les études sur l'impact de la présence de minéraux magnésiens sur l'altération du verre.

Le but de ce chapitre est donc d'étudier la dissolution d'un verre borosilicaté simple en présence de dolomite afin de quantifier l'impact de cette dernière sur l'altération du verre mais aussi de comparer son effet à celui de l'hydromagnésite. Comme dans le chapitre 3 la modélisation des interactions verre/dolomite sera réalisée avec le modèle GRAAL implémenté dans le code géochimique CHESS/HYTEC.

A. Dimensionnement des expériences

Afin de quantifier l'impact de la dolomite sur l'altération du verre, des expériences similaires à celles menées avec l'hydromagnésite ont été lancées (cf. Tableau 19). Le même protocole expérimental a été adopté. Ces expériences ont été dimensionnées en supposant que l'altération du verre serait entretenue par la formation d'un silicate magnésien ayant un rapport Mg/Si = 0,75. A partir de cette hypothèse, des pourcentages d'altération maximaux ont été calculés en supposant que tout le magnésium de la dolomite serait disponible pour former un silicate magnésien. Ces pourcentages de verre altéré attendus sont renseignés dans le Tableau 19.

Deux verres simples sont étudiés, l'un dépourvu de calcium (Verre 7 = V7) et l'autre en comportant (Verre 4 = V4) (cf. Tableau 20). Le comportement de ces verres en eau pure à pH 8 et pH 9 a été étudié afin de statuer sur l'influence de la dolomite sur l'altération du verre. Ces valeurs de pH ont été choisies en accord avec le pH d'équilibre de la dolomite (pH = 8) et le pH d'équilibre du verre à 90 °C (pH = 9). Le pH est maintenu constant grâce à une solution tampon de TRIS ($C_4H_{11}NO_3$, 0.2 mol.L^{-1}, 99.9%, VWR pureté) et par ajout de HCl ou de NaOH.

La dolomite a été broyée à deux granulométries différentes (<10µm et 20-40µm) développant respectivement des surfaces spécifiques (Sp) de : 0.39 $m^2.g^{-1}$ (dolomite A) et 6.93 $m^2.g^{-1}$ (dolomite B). La dissolution de ces poudres est également étudiée dans l'eau pure (cf. Tableau 21). La différence de surface spécifique entre les deux dolomites utilisées s'explique par des tailles de grains différentes (cf. Figure 46). L'analyse par diffraction des rayons X n'a pas mis en évidence la formation d'une autre phase que la dolomite (cf. Figure 47). Cependant une phase ne peut apparaître en DRX que si elle est présente en une quantité supérieure à 5%. Il est à noter que le rapport Ca/Mg calculé à partir d'analyses EDS réalisées au MEB est de 1,14, ce qui semble indiquer la présence de calcite dans la poudre de dolomite.

La différence de réactivité sur le verre des deux dolomites a été étudiée. Les expériences ont été conduites sous atmosphère d'argon, en statique à 90°C.

Tableau 19: Conditions expérimentales des expériences verre / dolomite/eau pure

Paramètres	V4/Dol A1	V4/Dol B1	V4/Dol $A2_g$	V7/Dol A	V7/Dol B
Temps (jours)	206	206	68	235	179
$(S/V)_{Verre}$ (cm^{-1})	20,09	19,75	20,07	19,97	19,98
Verre	SiBNaAlCaZr	SiBNaAlCaZr	SiBNaAlCaZr	SiBNaAlZr	SiBNaAlZr
T (°C)	90	90	90	90	90
Réacteur	Inox	Inox	Inox	Inox	Inox
V_{Eau} (ml)	200,05	100,40	199,93	200,31	200,30
m_{Verre} (g)	6,75	3,37	6,75	7,02	5,63
$m_{Monolithe_verre}$ (g)	3,02	3,02	3,04	-	3,04
$m_{Dolomite}$ (g)	0,80	0,40	7,1	0,80	0,80
$Verre_{surface_specifique}$ ($m^2.g^{-1}$)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07
$Dolomite_{surface_spécifique}$ ($m^2.g^{-1}$)	A 0,39	B 6,93	A 0,39	A 0,39	B 6,93
S_{Verre} / $S_{dolomite}$	1,28	0,07	0,14	1,29	0,07
Quantité verre altéré prévue (%)	10	10	82	10	10

Tableau 20 : Conditions expérimentales des expériences verre / eau pure

Paramètres	V4/EP	V7/EP
Verre	SiBNaAlCaZr	SiBNaAlZr
pH	8, 9	8, 9
Temps (jours)	29	29
T (°C)	90	90
Réacteur	Savilex	Savilex
V_{Eau} (ml)	100,01	100,01
m_{verre} (g)	3,07	2,82
Verre $_{surface_spécifique}$ ($m^2.g^{-1}$)	0,0595	0,0710

Tableau 21: Conditions expérimentales des expériences dolomite / eau pure

Paramètres	Dol A/EP	Dol B/EP
Dolomite	dolomite A	dolomite B
Temps (jours)	181	181
T (°C)	90	90
Réacteur	Inox	Inox
V_{Eau} (ml)	200,01	200,13
$m_{dolomite}$ (g)	0,80	0,80
Dolomite $_{surface_spécifique}$ ($m^2.g^{-1}$)	0,39	6,93

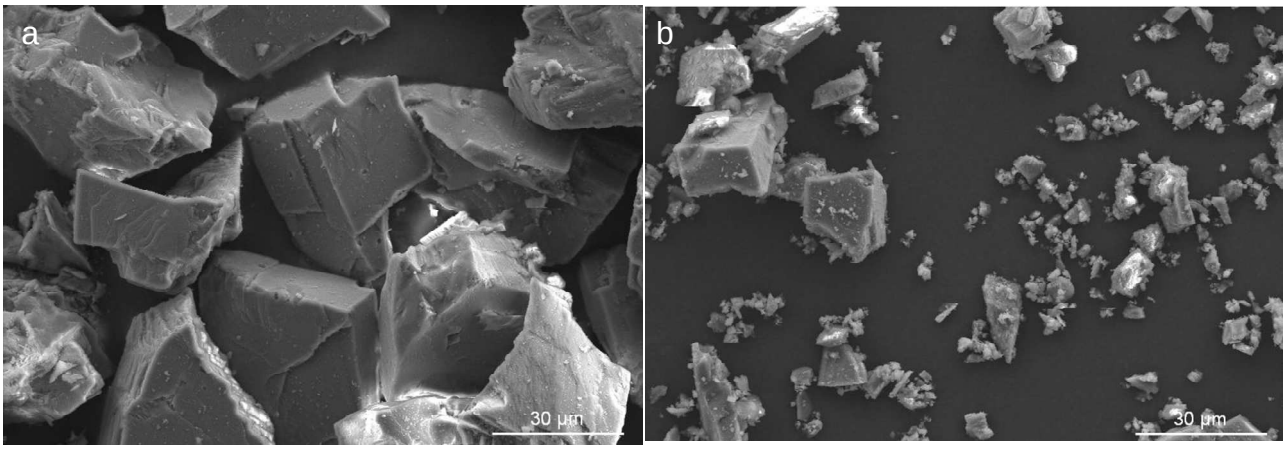


Figure 46 : Micrographies MEB de la dolomite après broyage ; a: dolomite A lavée (surface spécifique = 0.39 $m^2.g^{-1}$); b: dolomite B non lavée (surface spécifique = 6.93 $m^2.g^{-1}$)

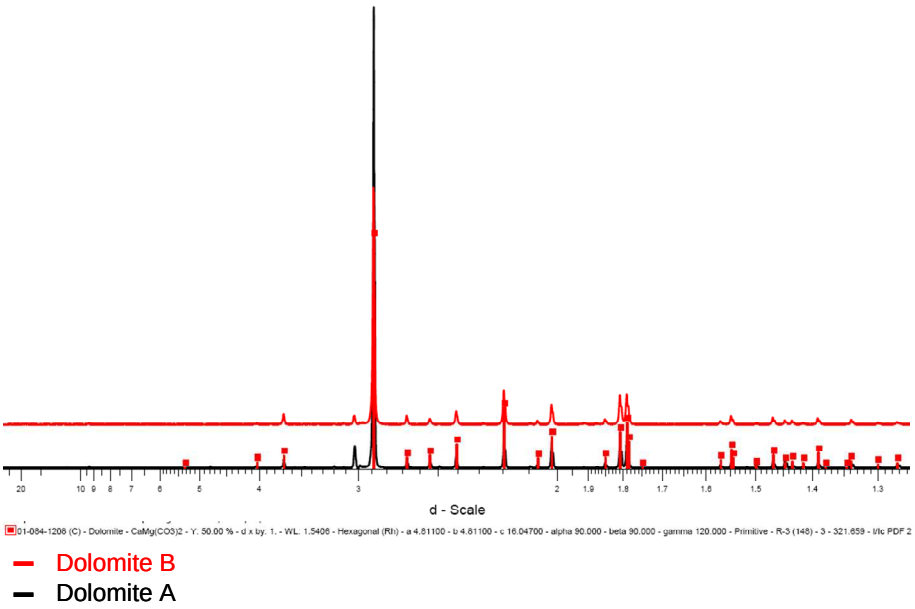


Figure 47 : Diffractogramme DRX réalisé sur les poudres initiales de dolomite

B. Résultats expérimentaux

1. Le comportement des verres 4 et 7 en eau pure

Les expériences de dissolution du verre en eau pure ont été réalisées sur 29 jours à pH 8 et 9. Quel que soit le verre, l'altération est plus importante lorsque le pH diminue. Le verre 4 s'altère moins que le verre 7 aux deux pH une fois le régime de vitesse résiduel atteint (cf. Figure 48).

La baisse d'altération avec le pH s'explique par le fait que le coefficient de diffusion à travers la couche amorphe des éléments de la solution et du verre augmente lorsque le pH diminue (Rajmohan et al., 2010). La plus faible altération observée pour le verre 4 est dû à la présence de calcium qui joue un rôle dans la réorganisation de la couche amorphe pour former une couche passivante (Frugier et al., 2009).

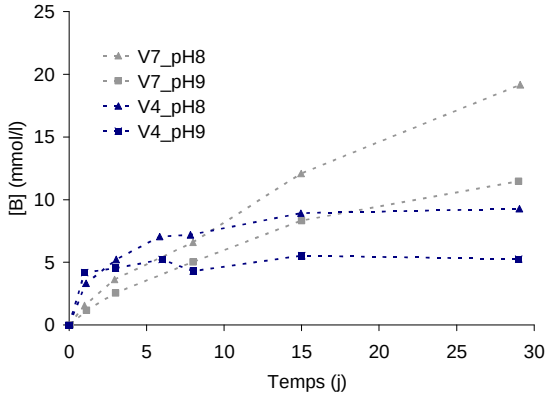


Figure 48 : Evolution des concentrations en bore en fonction du temps et du pH dans les expériences V4/eau pure et V7/eau pure

2. Expériences dolomite/eau pure

a. Les analyses chimiques des solutions

La Figure 49 présente l'évolution des concentrations en solution lors de la dissolution de la dolomite A et de la dolomite B en eau pure. Ces deux expériences montrent une dissolution incongruente de la dolomite. Le calcium est relâché préférentiellement dans le cas de la dolomite A alors que les concentrations en magnésium sont plus importantes dans le cas de la dolomite B. Dans les deux cas, les concentrations en carbonates sont similaires. Les pH des deux expériences sont très proches, leur écart est inférieur à l'incertitude sur la mesure. Cependant, le pH mesuré dans l'expérience dolomite A/eau pure est systématiquement plus élevé de 0,1 unité. Dans le cas des carbonates, l'inverse est observé, à savoir que leur concentration est plus importante dans les expériences où la dolomite B est présente.

A noter que 2,1 % du calcium initialement présent dans la dolomite A est passé en solution contre 1,6 % dans le cas de la dolomite B. 0,6 % du magnésium issu de la dolomite A est présent en solution contre 6,8 % pour la dolomite B. Ces valeurs montrent que les deux dolomites ont un comportement différent et que le calcium et le magnésium ne peuvent pas servir de traceur de la dissolution de la dolomite.

La dissolution observée sur la Figure 49.a. confirme les résultats de Pokrovsky and Schott (2001), Pokrovsky et al. (2005) et Zhang et al. (2007) où le calcium est relâché préférentiellement au détriment du magnésium. Dans ces études, la surface spécifique de la dolomite varie de 0,1 à 0,8 $m^2.g^{-1}$. Ces valeurs sont à comparer au 0,39 $m^2.g^{-1}$ et au 6.93 $m^2.g^{-1}$ des poudres de dolomite A et B. Pokrovsky et al. (1999) ont montré que les concentrations observées en solution étaient dépendantes du pH. Ainsi, les quantités de magnésium disponible en solution sont plus importantes que celles de calcium à pH > 8,5. Dans cet article, la surface spécifique de la dolomite était de 2,8 $m^2.g^{-1}$, ce qui est plus élevé que les surfaces spécifiques de la dolomite utilisées habituellement dans la littérature, mais plus proche de la surface spécifique de la dolomite B. Néanmoins, le pH ne peut pas expliquer ces différences de concentrations car les pH mesurés sont comparables (8,06 et 7,95 respectivement pour l'expériences dolomite A/eau pure et dolomite B/eau pure).

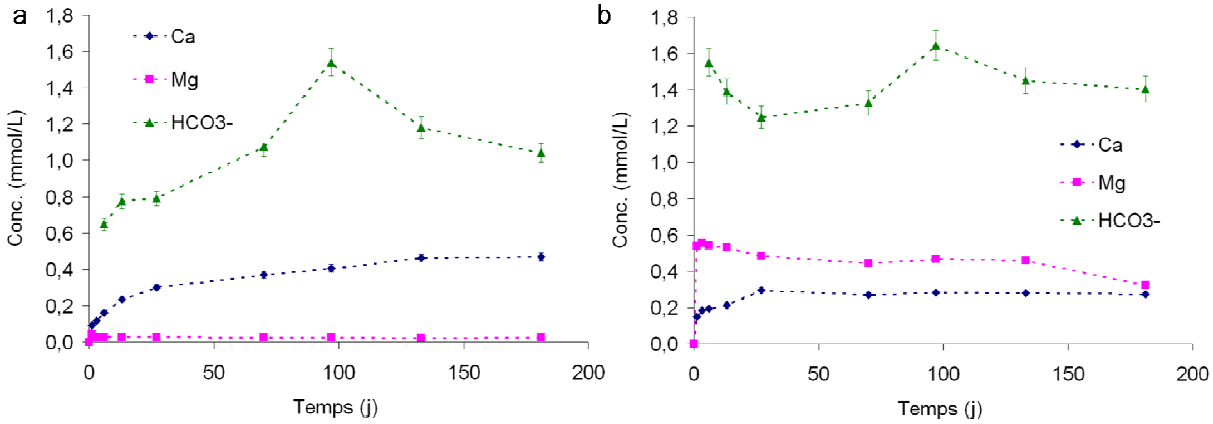


Figure 49 : Evolution des concentrations des éléments en solution dans les systèmes dolomite/eau pure. a: dolomite A (Sp = 0.39 $m^2.g^{-1}$); b: dolomite B (Sp = 6.93 $m^2.g^{-1}$)

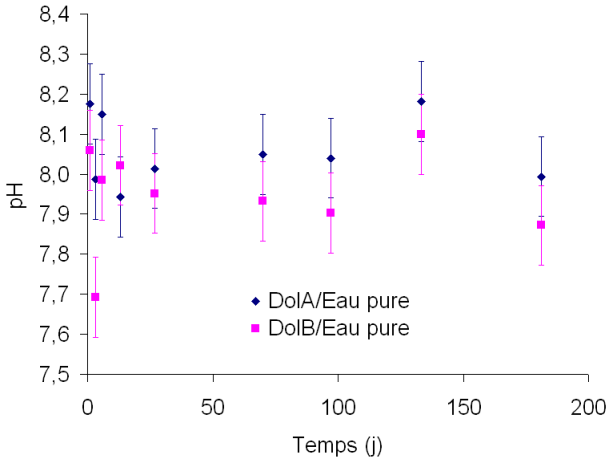


Figure 50 : Evolution du pH dans les expériences dolomite/eau pure

b. Analyse des solides

Les diffractogrammes DRX des deux poudres de dolomite sont identiques et ne montrent que la présence de ce minéral (cf. Figure 51). Les micrographies MEB ne montrent pas de différence entre le produit initial et le produit final (cf. Figure 52). Les analyses chimiques réalisées en fin d'expérience sur ces deux poudres montrent une composition similaire (Ca, Mg, Fe) (cf. Figure 53).

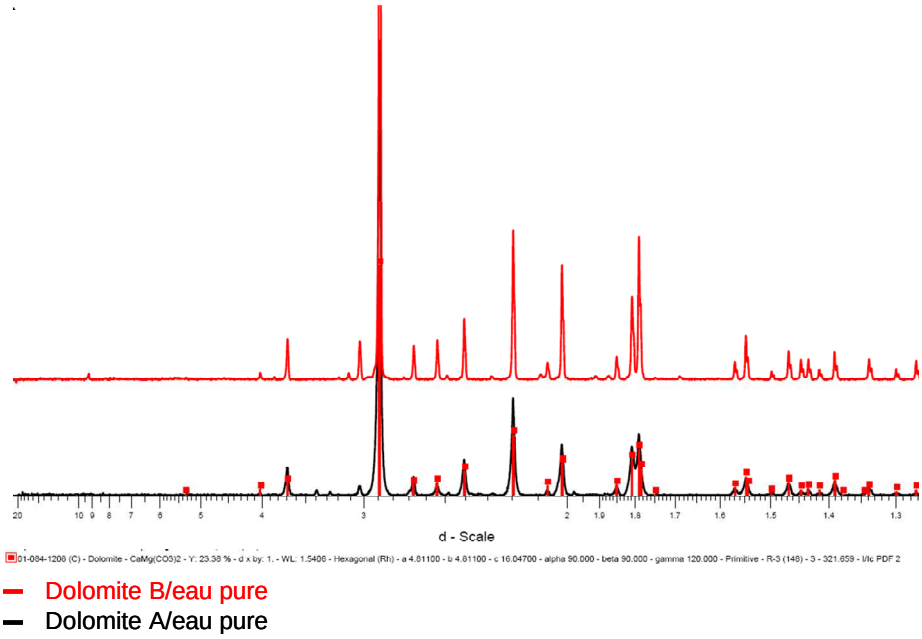


Figure 51 : Diffractogramme DRX réalisé sur les poudres issues des expériences dolomite/eau pure après 181 jours de réaction à 90°C

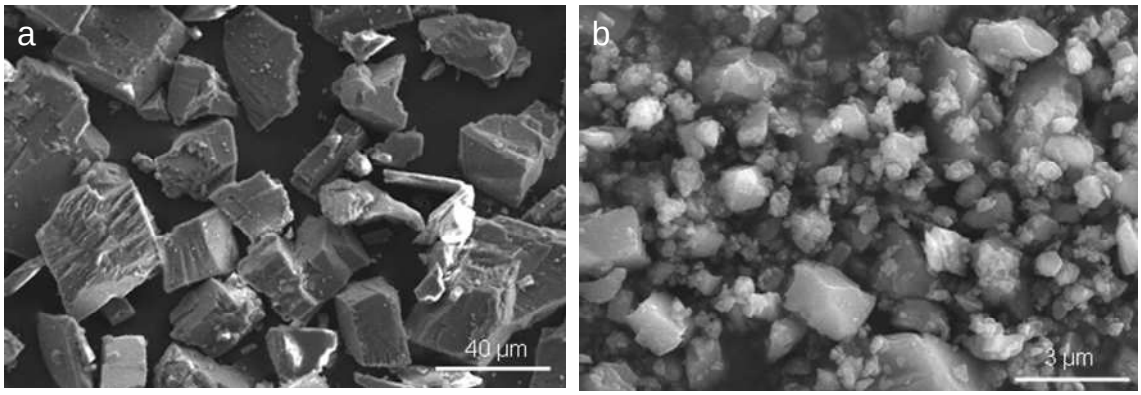


Figure 52 : Micrographies MEB de la dolomite altérée 181 jours à 90°C. a : dolomite A, b : dolomite B

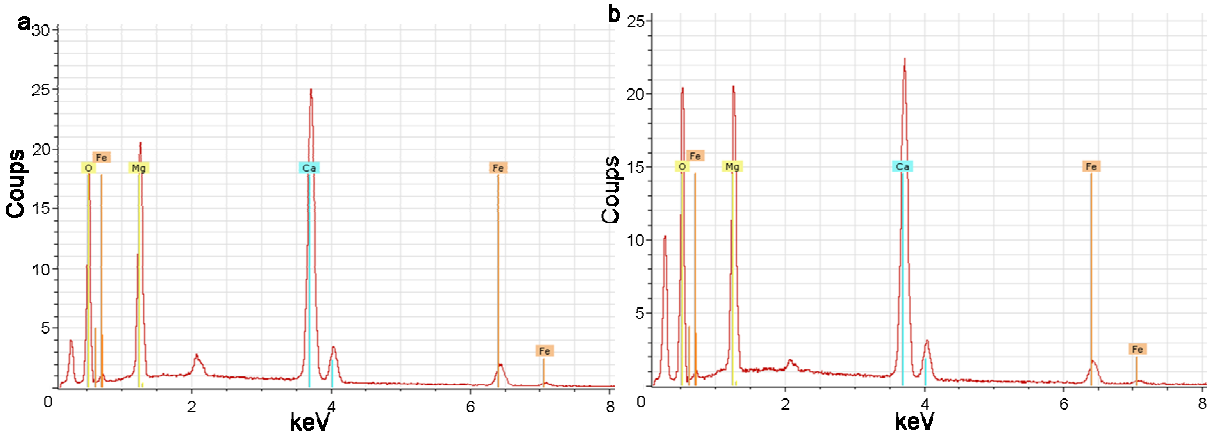


Figure 53 : Analyse EDS de la dolomite altérée en eau pure 179 jours à 90°C ; a: dolomite A, b: dolomite B

c. Discussion

Le relâchement préférentiel du calcium dans l'expérience dolomite A/eau pure a été observé dans plusieurs études. Busenberg and Plummer (1982), Pokrovsky and Schott (2001) et Zhang et al. (2007) ont suggéré que le calcium se dissolvait préférentiellement au magnésium ce qui engendrait la formation d'une couche appauvrie en calcium autour des grains de dolomite. Ce relâchement préférentiel de calcium était expliqué par la plus faible énergie d'hydratation du Ca par rapport au Mg. Cependant Urosevic et al. (2012) n'ont pas trouvé dans leur expérience de preuves permettant de mettre en évidence une telle couche appauvrie en calcium mais ils montrent la nucléation en surface d'une nouvelle phase qui consomme le magnésium en solution. L'incongruence observée dans la dissolution de la dolomite est donc due à un mécanisme de dissolution/précipitation. La phase précipitée en surface de la dolomite a été identifiée par diffraction des rayons X comme étant de la nesquehonite (Urosevic et al., 2012).

Aucune donnée n'est disponible dans la littérature pour expliquer le relâchement préférentiel du magnésium dans le système dolomite B/eau pure. Les grains de dolomite B présentent des défauts de surface qui sont autant de zones où la dissolution de la dolomite peut être favorisée. En l'absence de données structurales plus avancées, il est difficile de conclure quant à un désordre de surface mais le broyage semble jouer un rôle prépondérant dans le comportement différent de la dolomite B.

Le comportement de la dolomite A en eau pure est conforme à ce qui est observée dans la littérature. Dans le cas de la dolomite B, le relâchement préférentiel du magnésium par rapport au calcium n'est pas expliqué.

3. Expériences $V_{calcium}$(V4)/dolomite

a. Analyse des solutions

Dans toutes les expériences présentées, l'aluminium a été dosé mais s'est avéré être sous le seuil de détection (<4.10^{-3} mmol/L).

Dans le cas de l'expérience V4/DolA1, le magnésium est sous la limite de détection à chaque échéance sauf à 158 jours (L.D. = 4.10^{-3} mmol/L). Le silicium atteint un état stationnaire dès les premiers jours de la réaction (cf. Figure 54.a). Le calcium augmente fortement en solution les 30 premiers jours puis se stabilise ensuite. Le bore et le sodium sont congruents pendant toute l'expérience (cf. Figure 54.b). Le pH est stable autour d'une valeur de 8,8 (cf. Figure 55).

La Figure 56 et la Figure 57 montrent les résultats obtenus pour l'expérience V4/DolB1. Le silicium et le calcium sont stables au cours du temps. Le magnésium est présent les 50 premiers jours de l'expérience puis disparaît ensuite. Le bore et le sodium sont incongruents dès les premiers jours de la réaction. Les carbonates augmentent au cours du temps et le pH est stable autour de 8,6.

La Figure 58 présente les résultats de l'expérience V4/DolA2. Le magnésium est présent les 15 premiers jours de la réaction. Le silicium augmente faiblement tant que le magnésium est présent en solution puis atteint un état stationnaire une fois que le magnésium a disparu. Le calcium est stationnaire pendant toute l'expérience. Le bore et le sodium sont congruents pendant toute la durée de cette expérience. Le pH et les carbonates sont stables autour des valeurs observées pour l'expérience V4/DolA1 (pH = 8,8 et $[HCO_3^-]$ = 2 mmol/L) et ne sont donc pas présentés ici.

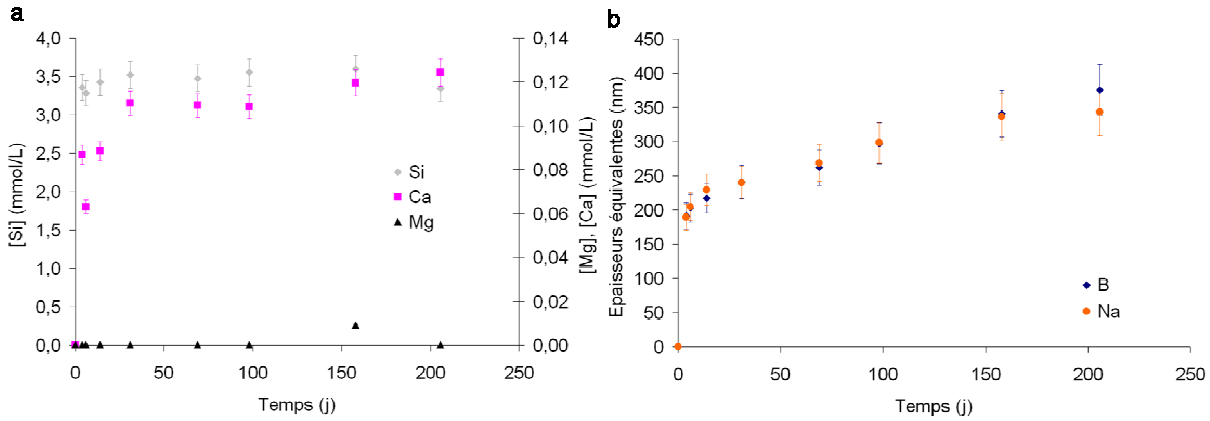


Figure 54 : a : Evolution des concentrations en Si, Mg et Ca dans l'expérience V4/DolA1 ; b : Evolution des épaisseurs équivalentes en bore au cours du temps dans l'expérience V4/DolA1

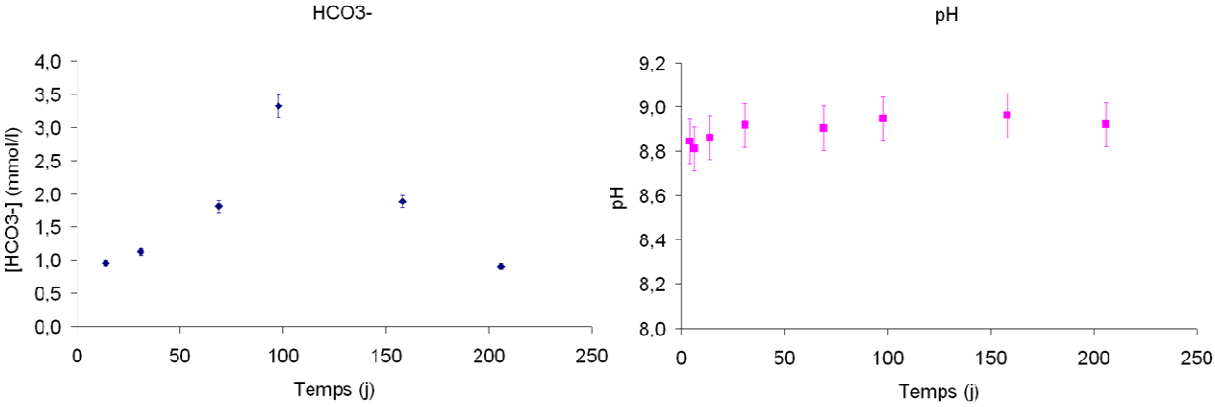


Figure 55 : Evolution du pH et de la concentration en carbonates dans l'expérience V4/DolA1

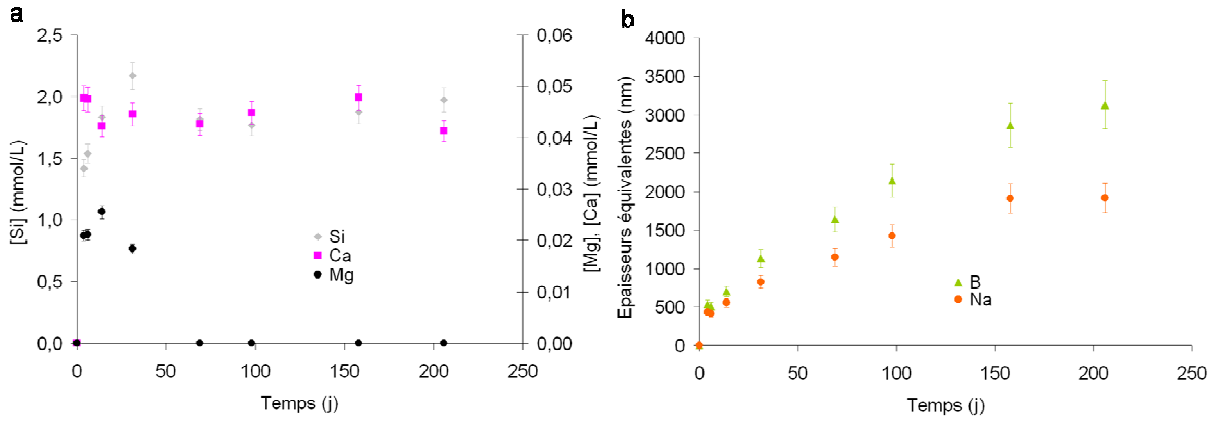


Figure 56 : a : Evolution des concentrations en Si, Mg et Ca dans l'expérience V4/DolB1 ; b : Evolution des épaisseurs équivalentes en bore au cours du temps dans l'expérience V4/DolB1

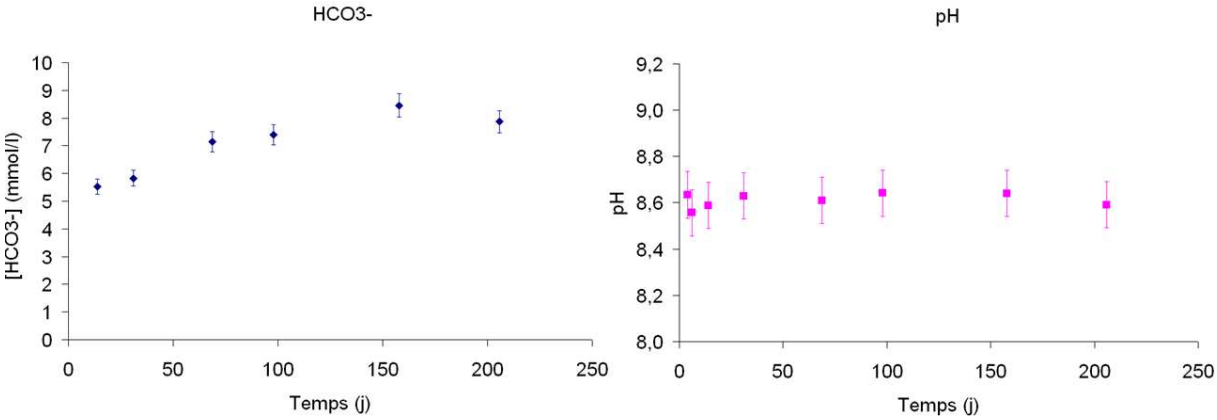


Figure 57 : Evolution du pH et de la concentration en carbonates dans l'expérience V4/DolB1

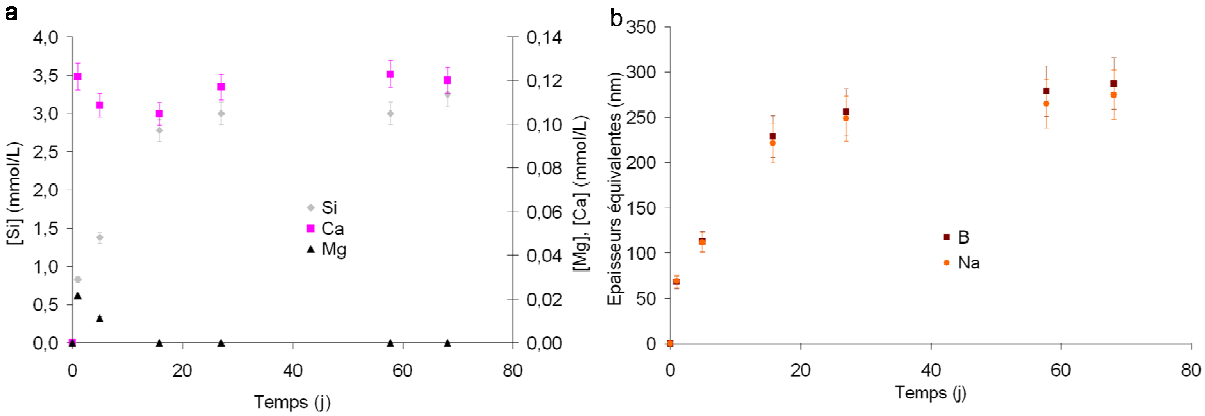


Figure 58 : a : Evolution des concentrations en Si, Mg et Ca dans l'expérience V4/DolA2 ; b : Evolution des épaisseurs équivalentes en bore au cours du temps dans l'expérience V4/DolA2

Ces expériences permettent de mettre en avant deux comportements différents en fonction de la dolomite utilisée. A quantité de poudre égale, le magnésium n'est dosable que dans le cas de la dolomite B. Dans les deux cas, le silicium arrive à son état stationnaire dès le début de l'expérience. Le bore et le sodium sont incongruents dans le cas de l'expérience V4/DolB1, ce qui montre soit une rétention dans la couche amorphe du verre soit une précipitation de phase secondaire. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de l'expérience V4/DolA1.

Les épaisseurs équivalentes en bore très différentes, 375 nm (V4/DolA1) et 3100 nm (V4/DolB1), traduisent une plus grande altération du verre dans le cas de l'expérience V4/DolB1. Cette différence d'altération peut venir soit de la surface développée, soit de la quantité en magnésium relâchée qui sont toutes les deux plus importantes pour la dolomite B. Afin de déconvoluer ces deux effets, l'expérience V4/DolA2 a été lancée.

La surface développée par la dolomite dans l'expérience V4/DolA2 est 10 fois plus importante que celle développée dans l'expérience V4/DolA1 mais reste deux fois inférieure à la surface développée par la dolomite B dans l'expérience V4/DolB1. Le magnésium est présent en solution dans l'expérience V4/DolA2 les premiers jours de l'altération en quantité équivalente à ce qui a été observé dans l'expérience V4/DolB1 (0,02 mmol/L). Cependant, dans le cas de l'expérience V4/DolA2, le

silicium n'arrive pas à saturation tant que le magnésium n'a pas disparu de la solution. La différence la plus marquée se situe dans le relâchement de bore et de sodium. Dans le cas de l'expérience V4/DolA2, le bore et le sodium sont congruents, mais pas dans l'expérience V4/DolB1. Enfin, le verre est altéré sur 290 nm à 68 jours dans l'expérience V4/DolA2 contre 1640 nm dans l'expérience V4/DolB1. A noter que l'altération était de 260 nm à 68 jours dans l'expérience V4/DolA1. Ces valeurs montrent que l'altération du verre est supérieure dans le cas de l'utilisation de la dolomite B. L'augmentation de surface ne suffit pas à expliquer la différence d'altération du verre observée en fonction de la dolomite utilisée. Les expériences dolomite/eau pure ont montré que la quantité de magnésium relâchée est plus importante dans le cas de la dolomite B. Ce résultat peut expliquer la plus forte altération dans les expériences où la dolomite B est prise en compte mais les mécanismes qui conduisent à cette différence de comportement ne peuvent être identifiés sur les seules analyses de solution.

b. Analyse des solides

La couche d'altération du verre mesure 1 µm dans l'expérience V4/DolA1 à 206 jours. Celle mesurée dans l'expérience V4/DolB1 est de 4 µm à 206 jours et celle de l'expérience V4/DolA2 est inférieure au micron à 68 jours (cf. Figure 59).

Un carbonate de calcium et un silicate magnésien se sont formés dans l'expérience V4/DolB1 (cf. Figure 60). Ces phases n'ont pas été observées dans les expériences V4/DolA1 et V4/DolA2 (cf. Figure 59). Le carbonate de calcium a été identifié comme un mélange de calcite et d'aragonite par DRX (cf. Figure 61). Le carbonate de calcium croît préférentiellement en surface du verre alors que le silicate magnésien croît en surface de la dolomite (cf. Figure 60). Par ailleurs, les micrographies MEB et les diffractogrammes DRX montrent que la dolomite ne s'est pas totalement dissoute. Le test à l'éthylène glycol réalisé pour identifier la nature de la phase magnienne formée montre que c'est une smectite trioctaédrique. Il est à noter que les diffractogrammes DRX des expériences V4/DolA1 et V4/DolA2 montrent seulement la présence de dolomite.

Trois zones majeures sont identifiables sur le profil TOF-SIMS du monolithe issu de l'expérience V4/DolA1 : le verre (riche en bore), la couche d'altération (dépourvue de bore) et une zone intermédiaire entre les deux où le bore présente un profil de décroissance (cf. Figure 62). Les 100 premiers nanomètres de la couche d'altération sont appauvris en tous les éléments constitutifs du verre. Le magnésium quant à lui est présent dans ces 100 premiers nanomètres. Le calcium et l'aluminium ne sont pas relâchés en solution contrairement au sodium. Ce dernier est libéré préférentiellement au calcium qui sert de compensateur de charge pour l'aluminium et le zirconium.

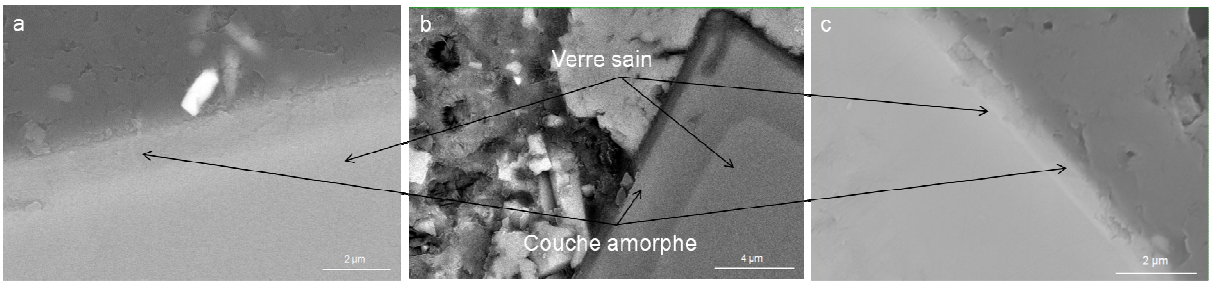


Figure 59 : Micrographies MEB de sections polies de grains de verres altérés ; a : V4/DolA1 à 206 jours, b : V4/DolB1 à 206 jours ; c : V4/DolA2 à 68 jours

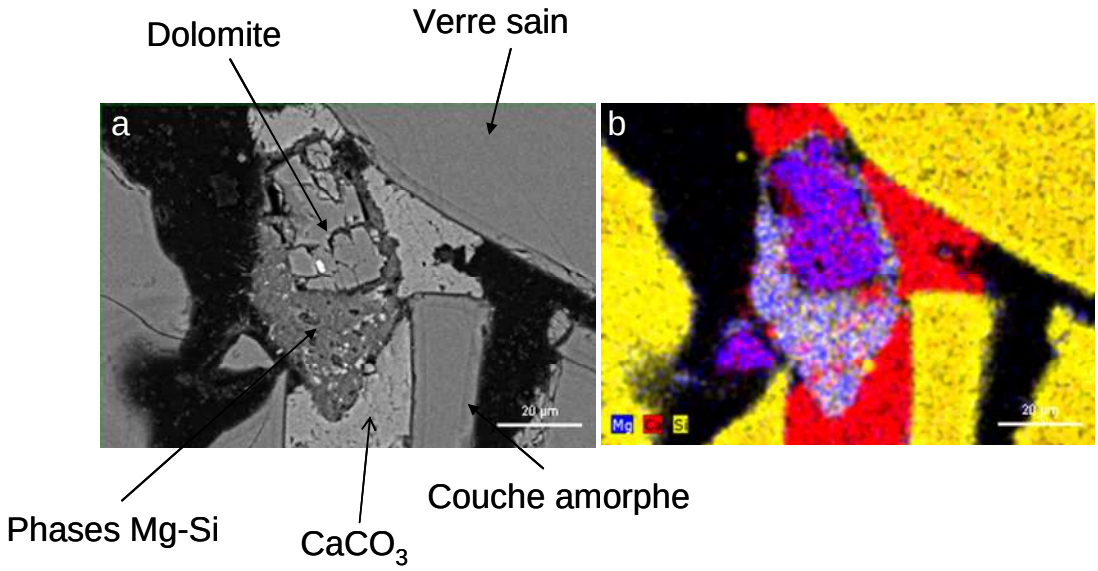


Figure 60 : Micrographie MEB et cartographie réalisées sur une section polie d'un grain de verre issu de l'expérience V4/DolB1 à 206 jours

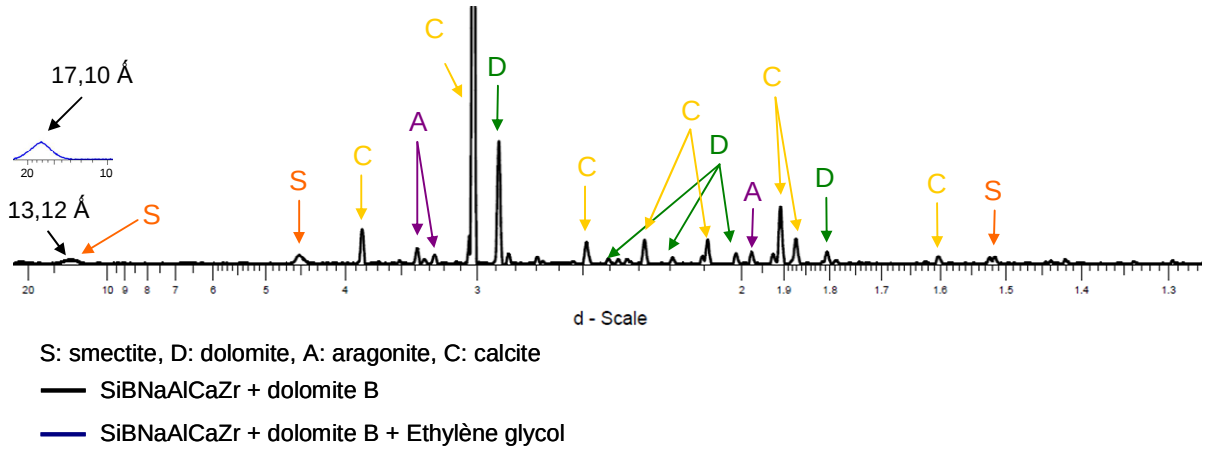


Figure 61 : Comparaison des diffractogrammes DRX réalisés avec et sans éthylène glycol sur la poudre issue de l'expérience V4/DolB (S : smectite, D : Dolomite, A : Aragonite, C : Calcite).

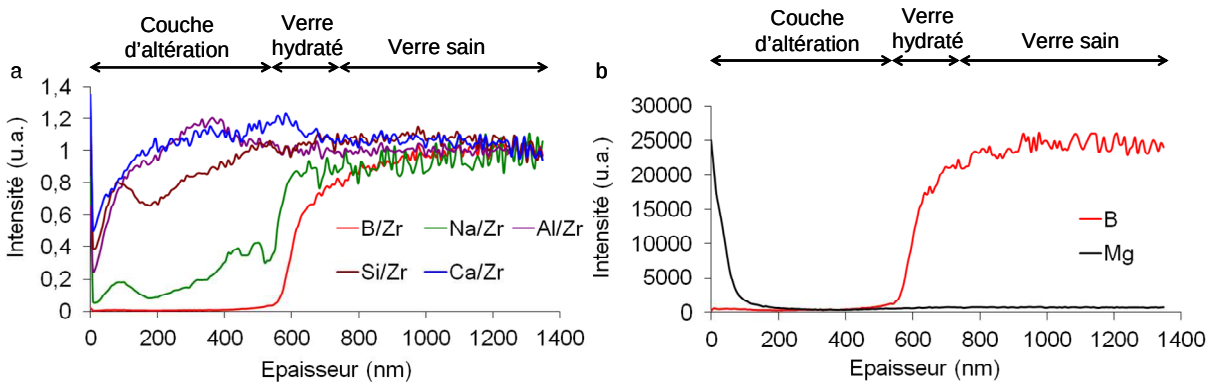


Figure 62 : Profils TOF-SIMS du monolithe issu de l'expérience V4/DolA1 après 206 jours d'altération ; a: les éléments du verre normés au zirconium, b : le signal brut du magnésium et du bore

c. Discussion

La vitesse d'altération calculée dans l'expérience V4/DolA1 est de 0,8 ± 0,1 nm/j à partir de 6 jours de réaction. Cette vitesse est proche de celle du verre en eau pure (0,5 nm/j). Dans l'expérience V4/DolB1, la vitesse passe de 15 ± 1,5 nm/j (= V_0/40) entre 30 et 160 jours à 5,5 ± 0,3 nm/j (= V_0/120) entre 160 et 205. Cette chute de la vitesse d'altération peut être due au fait que la dolomite ne fournit plus de magnésium au système car elle est en équilibre. Dans l'expérience V4/DolA2, deux régimes sont également observés en fonction de la présence ou non de magnésium en solution. Les 16 premiers jours, le verre s'altère à une vitesse de 11 ± 1 nm/j (= V_0/60) pour diminuer à 1 ± 0,1 nm/j une fois que le magnésium disparaît du système. Cette dernière valeur est proche de celle calculée dans l'expérience V4/DolA1. C'est donc la présence de magnésium les 16 premiers jours qui explique l'altération supplémentaire de 10 % observée pour l'expérience V4/DolA2 à 68 jours. Ce résultat montre que la quantité de dolomite joue un rôle seulement les premiers jours de l'altération. La différence de vitesse d'altération entre les expériences V4/DolB1 et V4/DolA2 confirme quant à elle que la surface développée par la dolomite n'est pas la cause de la différence de réactivité entre les deux poudres.

Le pH est plus faible dans l'expérience où la dolomite B est présente. Cette baisse peut être due à la plus grande réactivité de la dolomite qui impose son pH ($pH_{dolomite}$ = 8) ou à la précipitation d'une phase secondaire identique à celle observée avec l'hydromagnésite (cf. équation (III-4), chapitre 3).

La formation d'un tel silicate magnésien a été mise en évidence par MEB (cf. Figure 60) et DRX (cf. Figure 61). Cette smectite se forme par apport de magnésium qui vient de la dissolution de la dolomite (IV-1) et par apport du silicium qui est issu de la dissolution du verre (IV-2). La formation de phases secondaires en surface du verre est également visible par TOF-SIMS (cf. Figure 62.b). En effet, le magnésium est mesurable les 100 premiers nanomètres de la pellicule d'altération, épaisseur dans laquelle les autres éléments sont présents en faible quantité. Une hypothèse serait donc que l'épaisseur analysée les 100 premiers nanomètres corresponde à des phases secondaires riches en

magnésium et non au verre. Cette hypothèse est cohérente avec les micrographies MET réalisées au chapitre 3 qui montrent que les silicates magnésiens précipités en surface ont une épaisseur de 200 nm.

La dolomite en se dissolvant apporte du magnésium mais également du calcium en solution. Ce calcium est capable de former de la calcite ou de l'aragonite (cf. Figure 61) selon l'équation IV-3. Outre la formation de silicates magnésiens (cf. équation III-4), les mécanismes identifiés à partir des caractérisations des solutions et des solides sont donc :

1. La dissolution de la dolomite :

$$dolomite + H^+ + xH_2O \leftrightarrow MgCO_{3(s)}.xH_2O + Ca^{2+} + HCO_3^- \quad \textbf{(IV-1)}$$

2. La dissolution du verre:

$$Verre + 4H_2O \rightarrow H_4SiO_4(aq) + B(OH)_3(aq) + Na^+ + OH^- \quad \textbf{(IV-2)}$$

3. La précipitation de calcite:

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CaCO_3 + H_3O^+ \quad \textbf{(IV-3)}$$

Les caractérisations des expériences V4/dolomite ont permis de mettre en évidence une différence de réactivité de la dolomite en fonction du broyage qu'elle a préalablement subi et par conséquent de son état de surface. L'altération du verre est peu dépendante de la quantité de dolomite A mise en jeu. Le fait que la différence de pH soit inférieure à 0,1 unité pH quand on multiplie les quantités de dolomite par 10 montre la faible réactivité de cette dernière qui n'impose pas son pH même lorsqu'elle est en excès.

Lorsque le calcium provient uniquement du verre et que des carbonates sont en solution, la précipitation de carbonate de calcium est observée (cf. chapitre 3). Afin de statuer sur le rôle du calcium lorsqu'il provient uniquement des matériaux d'environnement, des expériences mettant en jeu un verre dépourvu de calcium et de la dolomite ont été lancées.

4. Effet de la composition du verre : cas d'un verre dépourvu de calcium

a. Analyse des solutions

La concentration en magnésium est inférieure à la limite de détection (4.10^{-3} mmol/L) à toutes les échéances sauf à 185 jours dans l'expérience V7/DolA (cf. Figure 63.a). Les concentrations en silicium et en calcium augmentent rapidement en solution puis décroissent à partir de 26 jours. La concentration en carbonate augmente avec le temps et le pH reste stationnaire pendant toute l'expérience à une valeur proche de 8,7 (cf. Figure 64).

La Figure 65 et la Figure 66 montrent les résultats obtenus dans l'expérience V7/DolB. La concentration en magnésium est importante en début de réaction mais diminue rapidement pour atteindre une valeur stationnaire à partir de 13 jours. Le silicium augmente en solution et arrive à sa concentration maximale après 13 jours une fois que le magnésium est faible en solution. La concentration en calcium croît fortement les 3 premiers jours puis diminue au cours du temps comme le silicium. La concentration en aluminium reste stable après 26 jours de réaction. Le pH et les carbonates augmentent en solution. La valeur de pH à la dernière échéance est de 8,4.

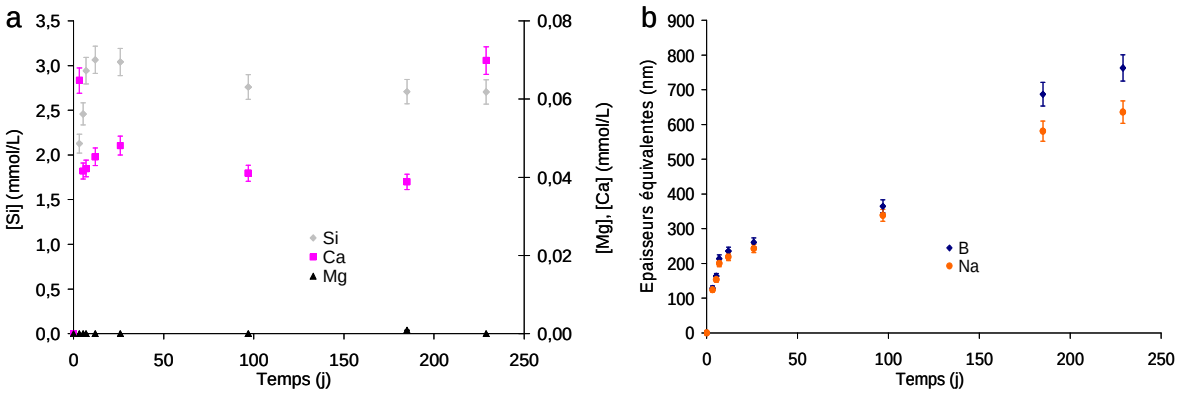


Figure 63 : a : Evolution des concentrations en silicium, magnésium et calcium au cours du temps dans l'expérience V7/DolA ; b : Evolution des épaisseurs équivalentes en bore au cours du temps dans l'expérience V7/DolA

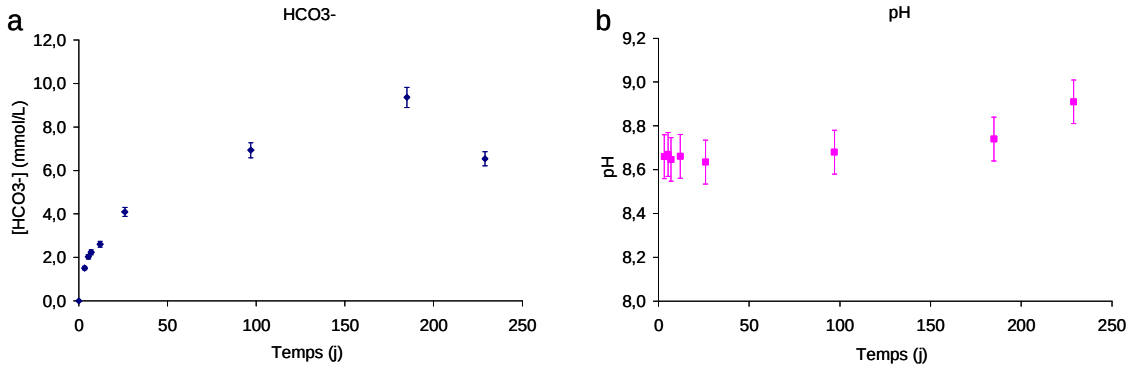


Figure 64 : Evolution du pH et de la concentration en carbonates dans l'expérience V7/DolA

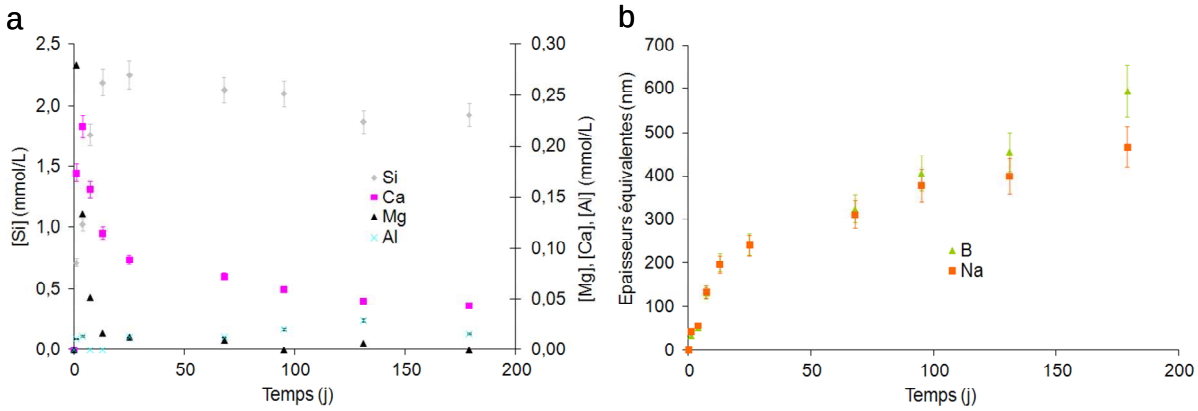


Figure 65 : a : Evolution des concentrations en silicium, magnésium et calcium au cours du temps dans l'expérience V7/DolB ; b : Evolution des épaisseurs équivalentes en bore au cours du temps dans l'expérience V7/DolB

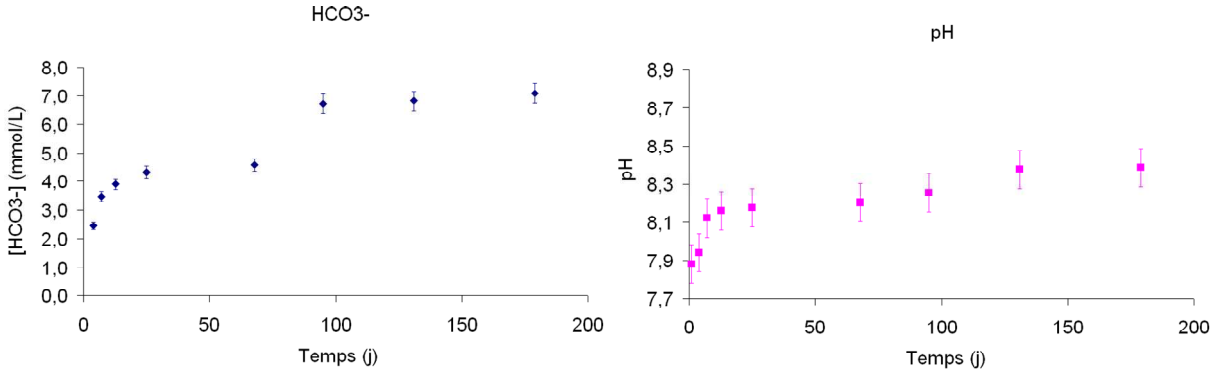


Figure 66 : Evolution du pH et de la concentration en carbonates dans l'expérience V7/DolB

Ces deux expériences réalisées avec le verre dépourvu de calcium n'ont pas permis de mettre en évidence une différence importante d'altération en fonction de la dolomite utilisée comme il l'a été observé dans le cas du verre calcique. A 180 jours, l'altération est même plus importante dans le cas de la dolomite A. Dans le cas de l'utilisation de la dolomite B, les concentrations en magnésium et en calcium sont importantes les 13 premiers jours ce qui traduit une dissolution importante de la dolomite. Le fait que ces éléments soient moins présents en solution aux échéances suivantes traduit une précipitation de phases secondaires ou leur incorporation dans la couche amorphe. L'aluminium a été dosé dans l'expérience V7/DolB ce qui traduit un comportement différent du verre qui libère de l'aluminium en solution ou le fait que cet élément ne précipite pas totalement dans les phases secondaires formées. Le pH mesuré est plus élevé dans le cas de l'expérience mettant en jeu la dolomite A comme il l'avait été observé dans le cas des expériences V4/dolomite. Ceci est dû au fait que la dolomite B est plus réactive et a donc tendance à imposer son pH. Ces hypothèses ont cependant besoin d'être confirmées par une analyse des solides.

b. Analyse des solides

La Figure 67 montre une micrographie et une cartographie d'une section polie d'un grain de verre issu de l'expérience V7/DolB. La couche amorphe est appauvrie en sodium et enrichie en calcium. Ce dernier n'était pas présent initialement dans la composition du verre et vient donc de la dissolution de la dolomite. Une deuxième cartographie (cf. Figure 68) montre la présence de phases riches en silicium, en magnésium, en aluminium, en calcium et en fer. Le diffractogramme DRX réalisé sur la poudre issue de cette expérience (cf. Figure 70) montre la présence de dolomite, de calcite, d'aragonite et d'un silicate magnésien. Ce silicate est une smectite trioactaédrique d'après le déplacement du pic (001) de 13,99 Å vers 17,69 Å après le test à l'éthylène glycol et la diffraction des pics (002) et (060) à 4,55 et 1,53 Å. L'incorporation de calcium dans la couche amorphe est confirmée par l'analyse TOF-SIMS (cf. Figure 71). Cette analyse montre que du magnésium est également incorporé dans cette couche amorphe en moindre quantité. Le sodium quant à lui est un peu retenu dans cette couche. A l'intérieur de la couche d'altération, les 100 premiers nanomètres sont appauvris en silicium, aluminium et sodium comparé au reste de cette couche. Cette épaisseur qui correspond à la zone où le magnésium est incorporé en plus grande quantité montre la précipitation de phases en surface du monolithe (cf. section B.3.b).

Le diffractogramme DRX de l'expérience V7/DolA ne permet d'identifier que la dolomite comme phase présente dans le système. Les images MEB permettent de montrer que la pellicule d'altération est inférieure à 500 nm. Une analyse chimique a permis de mettre en évidence la présence de calcium dans la couche (cf. Figure 69).

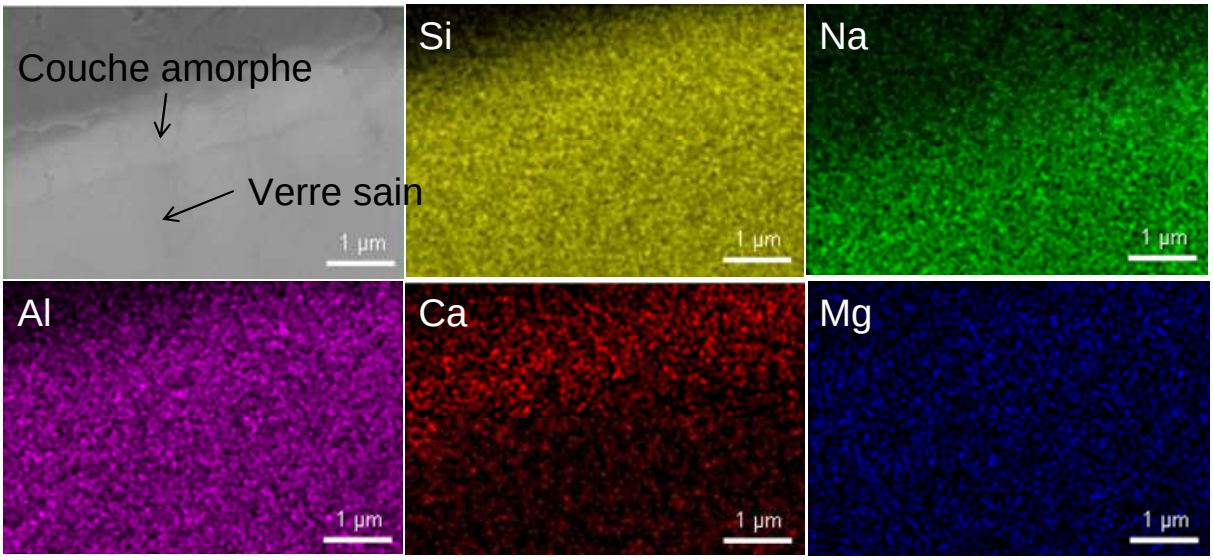


Figure 67 : Micrographie MEB et cartographie de la pellicule d'altération formée sur le verre lors de l'expérience V7/DolB après 179 jours.

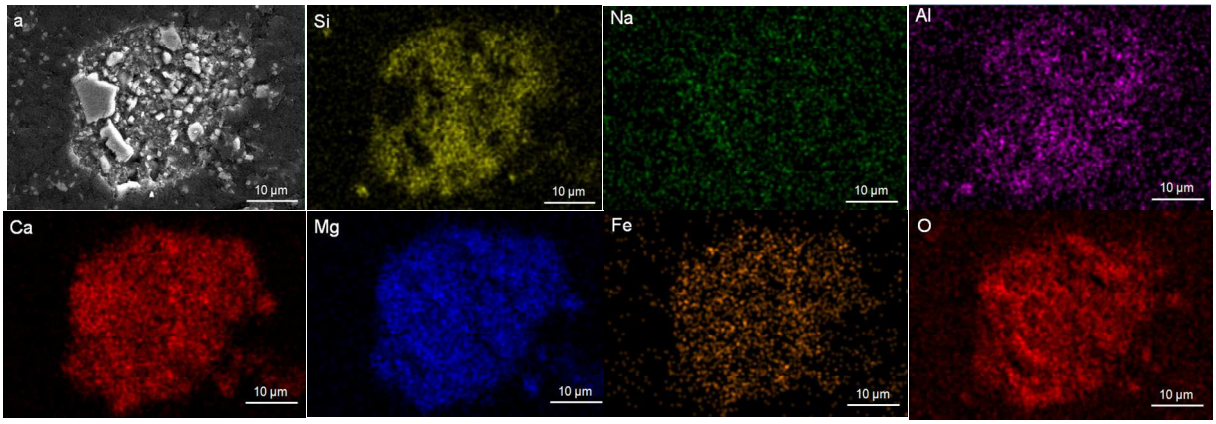


Figure 68 : Micrographie MEB et cartographie dans amas issu de l'expérience V7/DolB après 179 jours.

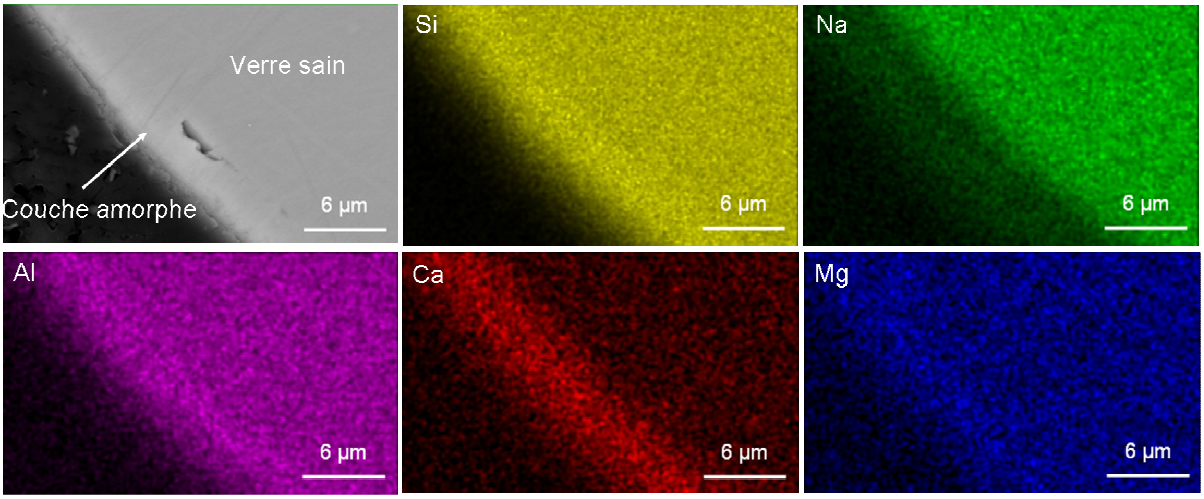
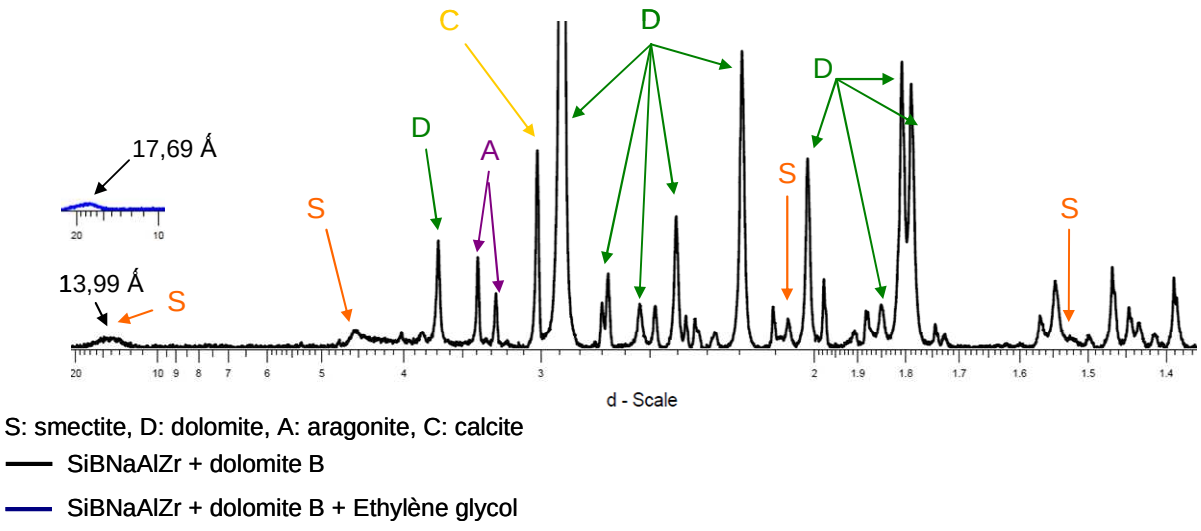


Figure 69 : Micrographie MEB et cartographie de la pellicule d'altération formée sur le verre lors de l'expérience V7/DolA après 235 jours.



S: smectite, D: dolomite, A: aragonite, C: calcite

SiBNaAlZr + dolomite B

SiBNaAlZr + dolomite B + Ethylène glycol

Figure 70 : Diffractogrammes DRX réalisés avec et sans éthylène glycol sur la poudre issue de l'expérience V7/DolB après 179 jours (S : smectite, D : Dolomite, A : Aragonite, C : Calcite).

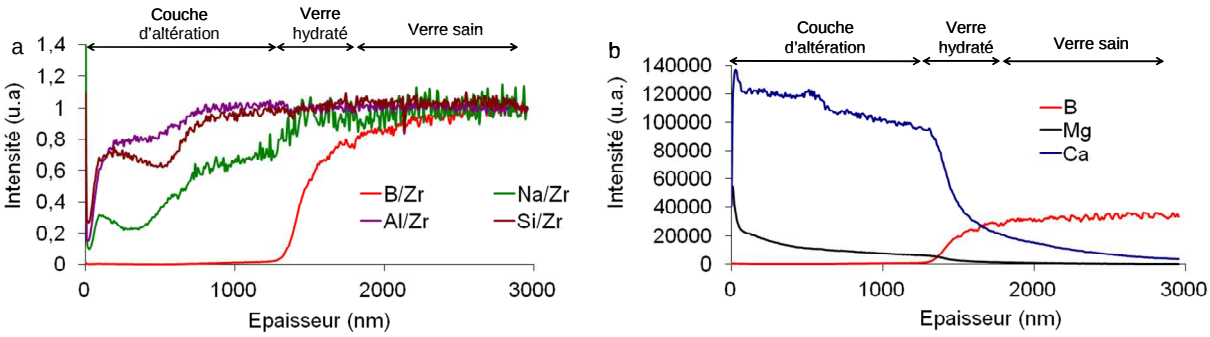


Figure 71 : Profils TOF-SIMS du monolithe issu de l'expérience V7/DolB après 179 jours d'altération ; a: les éléments du verre normés au zirconium, b : le signal brut du magnésium, du calcium et du bore

c. Discussion

Les caractérisations des expériences V7/dolomite ont permis de montrer que l'altération du verre est similaire du point de vue des analyses de solutions mais pas du point de vue des caractérisations des solides. En effet, le diffractogramme DRX de l'expérience V7/DolA ne montre que la présence de dolomite alors que le diffractogramme issu de l'expérience V7/DolB montre la présence de silicates magnésiens, de carbonates de calcium et de dolomite.

La principale information issue de ces expériences est l'incorporation de calcium dans la couche du verre (cf. Figure 67 et Figure 69). Le calcium est connu pour jouer un rôle dans la réorganisation de la couche amorphe (diminution du coefficient de diffusion des espèces mobiles au sein de la couche amorphe) (Chave et al., 2007). L'augmentation des propriétés de passivation de la couche amorphe conduit à une plus faible altération du verre. Ce phénomène est donc susceptible de faire baisser l'altération par rapport à ce qui est observé en eau pure. Le calcium joue également le rôle de compensateur de charge de l'aluminium à la place du sodium. Le fait que le calcium remplace le sodium dans la couche amorphe explique les grandes quantités de sodium relâchées. De plus, le magnésium s'est également incorporé dans la couche amorphe mais dans une moindre mesure (cf. Figure 71). Cet élément tend aussi à réorganiser la couche amorphe (Thien, 2010). L'effet du magnésium en présence de dolomite B est donc double, d'une part il entretien l'altération du verre via la précipitation de silicates magnésiens (cf. équation III-4) et d'autre part, il favorise la réorganisation de la couche amorphe par son incorporation à l'intérieur de celle-ci.

La vitesse d'altération dans l'expérience V7/DolB est de 2,3 ± 0,2 nm/j entre 25 et 180 jours alors qu'elle n'est que de 1,5 ± 0,15 nm/j entre 12 et 100 jours pour l'expérience V7/DolA. Cependant, la vitesse d'altération augmente entre 100 et 235 jours dans l'expérience V7/DolA à 3,02 ± 0,3 nm/j. Une hypothèse pour expliquer cette augmentation d'altération est la précipitation de la calcite qui consommerait alors le calcium. Cet élément ne s'incorporerait donc plus dans la couche amorphe (ou le ferait moins) tandis que le magnésium formerait des phases Mg-Si qui consommeraient le silicium venant de la dissolution du verre et empêcherait ainsi la couche passivante de se former.

Outre l'incorporation de calcium et de magnésium dans la couche amorphe, les mécanismes dans les expériences V7/dolomite sont les mêmes que ceux identifiés dans les mécanismes V4/dolomite. Ces expériences ont donc permis d'identifier les principaux mécanismes qui régissent l'altération du verre en présence de dolomite en fonction de la composition du verre.

Les expériences verre/dolomite menées dans cette étude ont donc permis de mettre en évidence le rôle de la dolomite sur l'altération du verre. Dans le cas d'une dolomite faiblement broyée, l'altération du verre est similaire à celle observée en eau pure mais lorsque la dolomite est broyée fortement, l'altération augmente fortement via la précipitation de silicates magnésiens. A l'opposé de ce qui a été observé dans le cas de l'hydromagnésite (cf. chapitre 3), le verre ne semble pas jouer un rôle dans la dissolution de la dolomite A ou ce rôle est limité. Deux questions se posent alors : la dolomite broyée finement est-elle plus réactive que l'hydromagnésite et quels sont les mécanismes qui permettent d'expliquer cette plus forte altération lorsque le broyage est important ?

5. Comparaison de l'altération du verre en fonction du carbonate utilisé

Les différentes études réalisées sur la dolomite dans la littérature ont montré que ce minéral est peu réactif (Brady et al., 1996; Gautelier et al., 1999; Pokrovsky et al., 1999; Pokrovsky et al., 2005; Fenter et al., 2007; Gautelier et al., 2007; Zhang et al., 2007; Pokrovsky et al., 2009; Fukue et al., 2010). Cependant, les résultats des expériences verre/dolomite B ont montré que lorsqu'elle est broyée finement, la dolomite est très réactive et induit une forte altération du verre. La question de la comparaison de l'altération avec l'hydromagnésite se pose donc.

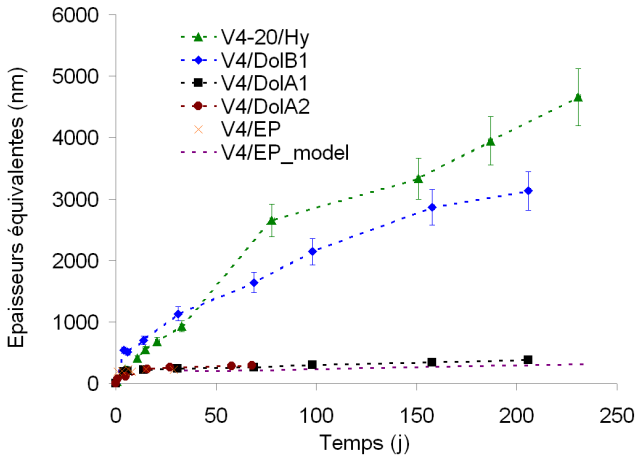


Figure 72 : Comparaison des épaisseurs équivalentes en bore en fonction du carbonate utilisé

Tout d'abord, la quantité de magnésium disponible dans l'expérience V4-20/Hy à masse de verre identique et dans les expériences V4/DolA1 et V4/DolB1 est différente. Ainsi, il y a 17,1 mmol de Mg disponible dans la première expérience alors qu'il n'y a que 4,3 mmol de Mg dans les autres. Il est à noter que dans le cas de l'expérience avec la dolomite A, la quantité de magnésium disponible n'a pas d'effet compte tenu de sa faible réactivité. En effet, il y a 38,5 mmol de Mg disponible dans

l'expérience V4/DolA2 et pourtant l'altération est similaire à celle observée dans l'expérience V4/DolA1. L'influence des carbonates ne peut donc pas être comparée en termes d'épaisseurs (cf. Figure 72). Cependant, les valeurs de vitesse peuvent permettre de répondre à certaines questions.

Dans l'expérience V4/DolB1, la dolomite est toujours présente en fin d'expérience (cf. Figure 61) mais une chute de la vitesse d'altération est observée à partir de 158 jours. La vitesse d'altération diminue de 15 ± 1,5 nm/j (entre 4 et 158 jours) à 5,5 ± 0,6 nm/j (entre 158 et 206 jours). La vitesse d'altération dans l'expérience V4-20/Hy décroît quant à elle de 33 ± 3,5 nm/j (entre 1 et 78 jours) à 13 ± 1,5 nm/j (entre 78 et 231 jours). Malgré la disparition de l'hydromagnésite du système, la plus faible vitesse d'altération du verre observée dans l'expérience V4-20/Hy reste proche de la vitesse maximale observée en présence de dolomite B. Les vitesses d'altération dans les expériences V4-20/Hy et V4/DolB1 restent bien supérieures aux vitesses calculées dans les expériences V4/EP, V4/DolA1 et V4/DolA2 qui sont respectivement de 0,5 ± 0,04 nm/j (entre 30 et 230 jours), 0,8 ± 0,08 nm/j (entre 13 et 206 jours) et 1 ± 0,1 nm/j (entre 27 et 68 jours).

Ces données permettent de conclure que le verre est plus altéré en présence d'hydromagnésite qu'en présence de dolomite A. Cette différence d'altération est due à la réactivité de la dolomite A qui est plus faible que celle de l'hydromagnésite. Il est impossible de conclure quantitativement quant à l'influence de la dolomite B par rapport à l'hydromagnésite car les données disponibles ne sont pas comparables.

Afin de vérifier les mécanismes identifiés à partir des caractérisations des solutions et des solides des modélisations ont été entreprises avec le modèle GRAAL implémenté dans le code CHESS/HYTEC.

C. Comparaison modélisations/expériences

Les paramètres thermodynamiques et les phases prises en compte dans les calculs sont les mêmes que celles prises en compte pour l'étude de l'hydromagnésite (cf. Tableau 18, chapitre 3). En plus de ces phases, la calcite et la dolomite qui n'étaient pas présentes dans les expériences V4/Hy sont prises en compte. Leurs constantes thermodynamiques sont données dans le Tableau 22.

Tableau 22 : valeurs logarithmiques complémentaires des constantes d'équilibre des solides présents dans le système.

Phase	Formule	Type	log K[a] 25 °C	log K[a] 100 °C	Ref.[b]
Calcite [c]	$CaCO_3$	Carbonate	-1,85	-0,77	[b]
Calcite	$CaCO_3$	Carbonate	-1,85	-0,89	[c]
Dolomite [c]	$CaMg(CO_3)_2$	Carbonate	-2.38	0.02	[b]
Dolomite-ord	$CaMg(CO_3)_2$	Carbonate	-2.51	-0.09	[b]
Dolomite-dis	$CaMg(CO_3)_2$	Carbonate	-4.06	-1.21	[b]
Dolomite-ord	$CaMg(CO_3)_2$	Carbonate	-3.57	-1.83	[c]
Dolomite-dis	$CaMg(CO_3)_2$	Carbonate	-4.12	-2.14	[c]
Lime [c]	CaO	Oxide	-32.58	-25.76	[b]
Monohydrocalcite [c]	$Ca(OH)(HCO_3)$	Hydroxide/carbonate	-2.68	-1.98	[b]

[a] les espèces de base sont : Al^{3+}, Ca^{2+}, H^+, H_2O, HCO_3^-, Mg^{2+}, Na^+, $SiO_{2(aq)}$

[b] [b] base EQ3/6; [c] base Minteq

[c] phases prises en compte dans les calculs

L'expérience dolomite A/eau pure a été modélisée correctement et est présentée au paragraphe suivant contrairement à la dolomite B. Le mécanisme expliquant la dissolution de la dolomite B n'étant pas identifié, les modélisations des expériences dolomite B/eau pure et verre/dolomite B ne sont pas présentées.

Dans les modélisations présentées aux paragraphes suivants, seul le verre est en cinétique. La dolomite utilisée dans les modélisations est celle issue de la base EQ36 (cf. Tableau 22).

1. L'expérience dolomite A/eau pure

La comparaison entre l'expérience et la modélisation montre que l'évolution du pH ainsi que celle du magnésium sont bien décrites (cf. Figure 73). Le calcium et les carbonates sont sous estimés. Il est à noter que la dolomite ne se dissout presque pas, ce qui est visible à partir des concentrations en magnésium. Les phases telles que la magnésite, la brucite ne précipitent pas. Ces résultats sont cohérents avec le calcul des indices de saturation (cf. Tableau 23) qui montre que seules la dolomite, la calcite et l'aragonite sont sur-saturées.

Une faible quantité de calcite (0,04 g/L) a été introduite dans la modélisation et la fugacité initiale de $CO_{2(g)}$ a été équilibrée à la pression atmosphérique. Cette quantité de calcite représente 1% de la masse totale de poudre introduite dans le système. Ces deux paramètres ont été introduits afin de rendre mieux compte des concentrations en solution dans ce système.

Il est à noter que le pH calculé à partir du logiciel CHESS lors du diagnostic géochimique est très différent du pH mesuré. Cette différence traduit le fait qu'autour de la neutralité une faible variation de concentration en ions hydroxydes induit une forte variation de pH.

Tableau 23 : Indice de saturation des phases minérales susceptibles de ce former dans les expériences DolA/eau pure

Phases	1	3	6	13	27	70	97	133	181
Aragonite	-2,43	-2,36	0,01	0,04	0,22	0,46	0,63	0,70	0,49
Brucite	-0,83	-1,43	-1,14	-1,57	-1,43	-1,37	-1,40	-1,29	-1,49
Calcite	-2,22	-2,28	0,16	0,18	0,36	0,60	0,77	0,84	0,63
Dolomite-dis	-4,42	-4,90	-0,13	-0,24	0,01	0,41	0,70	0,62	0,35
Dolomite-ord	-3,26	-3,74	1,04	0,92	1,17	1,57	1,86	1,78	1,51
Dolomite_disord_mntq	-5,15	-5,63	-0,85	-0,97	-0,72	-0,32	-0,02	-0,11	-0,37
Dolomite_ord_mntq	-4,82	-5,29	-0,52	-0,63	-0,39	0,02	0,31	0,23	-0,04
Magnesite	-2,12	-2,53	-0,19	-0,33	-0,27	-0,11	0,02	-0,13	-0,19
Nesquehonite	-6,31	-6,73	-4,39	-4,53	-4,46	-4,30	-4,17	-4,33	-4,38

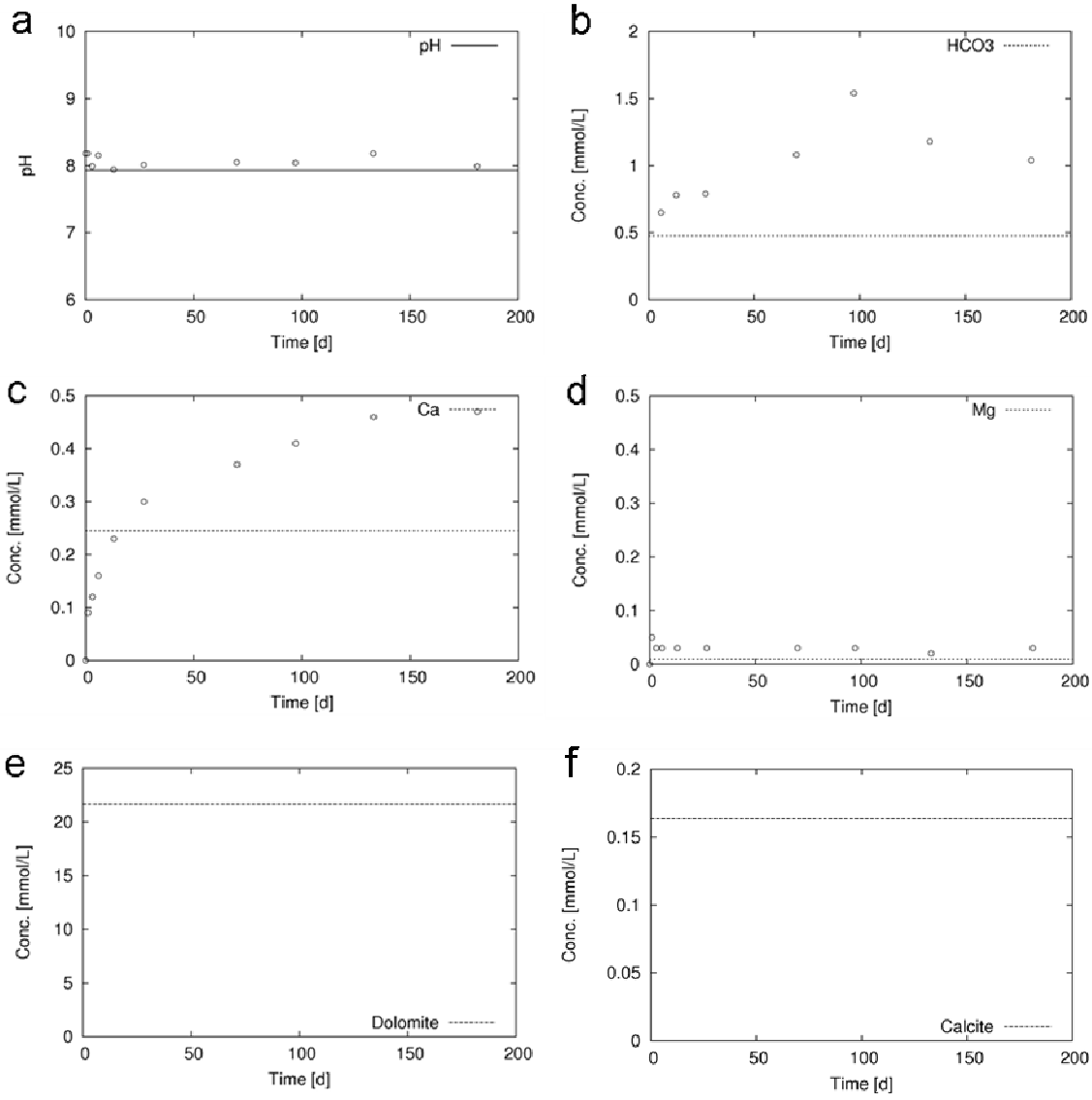


Figure 73 : Comparaison entre modélisation et expérience de la dissolution de la dolomite A en eau pure

2. Les expériences verre 4/dolomite A

a. Diagnostic géochimique

Les indices de saturations calculés pour l'expérience V4/DolA1 montrent que la dolomite, les carbonates de calcium (calcite et aragonite) et plusieurs silicates magnésiens sont sur-saturés. La brucite, la magnésite et la nesquehonite sont quant à elles sous-saturées (cf. Tableau 24). Ces calculs montrent que les conditions sont favorables à la formation d'un silicate magnésien même losque la dolomite se dissout peu. Des résultats similaires sont observés dans le cas de l'expérience V4/DolA2.

Tableau 24 : Indice de saturation des phases minérales susceptibles de se former dans les expériences V4/DolA1

Phases	4	6	14	31	69	98	158	205
Aragonite	-1,84	-2,06	0,39	0,56	0,67	0,82	0,73	0,52
Brucite	-0,70	-0,78	-0,74	-0,64	-0,72	-0,70	-0,23	-0,59
Calcite	-1,70	-1,91	0,53	0,70	0,81	0,96	0,87	0,66
Dolomite-dis	-4,49	-4,73	0,07	0,34	0,60	0,97	1,09	0,19
Dolomite-ord	-3,33	-3,57	1,23	1,50	1,76	2,13	2,25	1,35
Magnesite	-2,70	-2,74	-0,38	-0,28	-0,12	0,10	0,30	-0,38
Silicate-Mg	7,14	6,91	7,02	7,27	7,03	7,02	8,42	7,21
Nesquehonite	-6,90	-6,93	-4,57	-4,47	-4,32	-4,10	-3,89	-4,57
Quartz	0,51	0,51	0,51	0,50	0,50	0,48	0,48	0,45
Saponite-Mg	10,75	10,52	10,63	10,87	10,63	10,61	12,08	10,96
Sepiolite	8,09	7,79	7,94	8,26	7,95	7,93	9,79	8,16
Silicate-Mg-l	14,59	14,32	14,45	14,72	14,48	14,46	15,88	14,85
Silicate-Mg-nl	14,90	14,64	14,78	15,06	14,83	14,83	16,28	15,17
Silicate-Mg	13,13	12,93	13,04	13,25	13,07	13,06	14,30	13,50
$SiO2_{(am)}$	-0,42	-0,42	-0,42	-0,43	-0,43	-0,45	-0,45	-0,48
Stevensite	13,74	13,51	13,63	13,87	13,64	13,63	15,03	13,82

b. Résultats

La Figure 74 et la Figure 75 présentent la comparaison entre modélisations et expériences dans les expériences V4/DolA1 et V4/DolA2 respectivement. Les phases prises en compte dans ces modélisations sont les mêmes que celles du chapitre 3 plus celles données dans le Tableau 22. La fugacité en CO_2 a été équilibrée avec l'atmosphère et la même quantité de calcite a été prise en compte que lors des calculs présentés à la section précédente.

Les observations suivantes peuvent être déduites des résultats de la simulation :

- Le verre s'altère de la même manière dans les deux modélisations, malgré des quantités de dolomite en présence, très différentes.

- La concentration en bore augmente en fonction du temps (Figure 74.c et Figure 75.c). L'IRP est formée rapidement parce qu'il y a peu de phases secondaires formées (Figure 74.h et Figure 75.h).
- Le relâchement du bore et des alcalins dans la solution maintient un pH suffisamment élevé (supérieur à 8) pour que le silicate de magnésium (silicate-Mg ici) puisse précipiter mais la faible dissolution de la dolomite semble limiter ce mécanisme.
- La précipitation du silicate magnésien n'induit pas une baisse de pH significative comme observée dans les expériences verre / hydromagnésite du fait de la faible quantité précipitée (Figure 74.h et Figure 75.h).
- Le Mg disparaît presque instantanément de la solution. Le Si est donc quasiment constant durant le temps de l'expérience (Figure 74.d et Figure 75.d). Ceci a pour conséquence, une faible précipitation de silicate magnésien aux premiers instants de la réaction.
- L'accumulation de carbonates en solution rend possible la précipitation de calcite (Figure 74 et Figure 75.h). Cette précipitation n'est pas suffisante pour créer une précipitation des pôles sodiques de l'IRP, comme observé lors de l'altération du verre en présence d'hydromagnésite.
- La zone de gradient de l'IRP calculée est de 550 nm. Cette épaisseur est en accord avec le profil TOF-SIMS (Figure 62.b) qui montre un profil de diffusion du bore entre ~500 and ~900 nm.

Les expériences verre/dolomite B ne sont pas présentées dans ce paragraphe mais la comparaison modèle expériences est montrée dans l'annexe 7 pour l'expérience V4/DolB1. La corrélation entre modèle et expérience n'est pas bonne. Une dissolution complète de la dolomite B ne permet pas d'expliquer les quantités de verre altéré quelles que soient la dolomite et les phases secondaires considérées dans le calcul. Une hypothèse était de tester des phases avec un rapport Mg/Si plus faible que celui des smectites. En effet, si une phase secondaire avec un rapport Mg/Si plus faible se forme alors plus de verre est susceptible d'être consommé. Plusieurs types de phases secondaires ont donc été testés dans une étude de sensibilité mais les phases qui présentent un rapport Mg/Si plus faible que les smectites ont également d'autres éléments tels que Ca ou Al. Ces derniers éléments limitent la formation de ces phases par leur faible quantité en solution. Ce système reste donc à étudier pour comprendre les mécanismes mis en jeu dans les expériences V4/dolomite B.

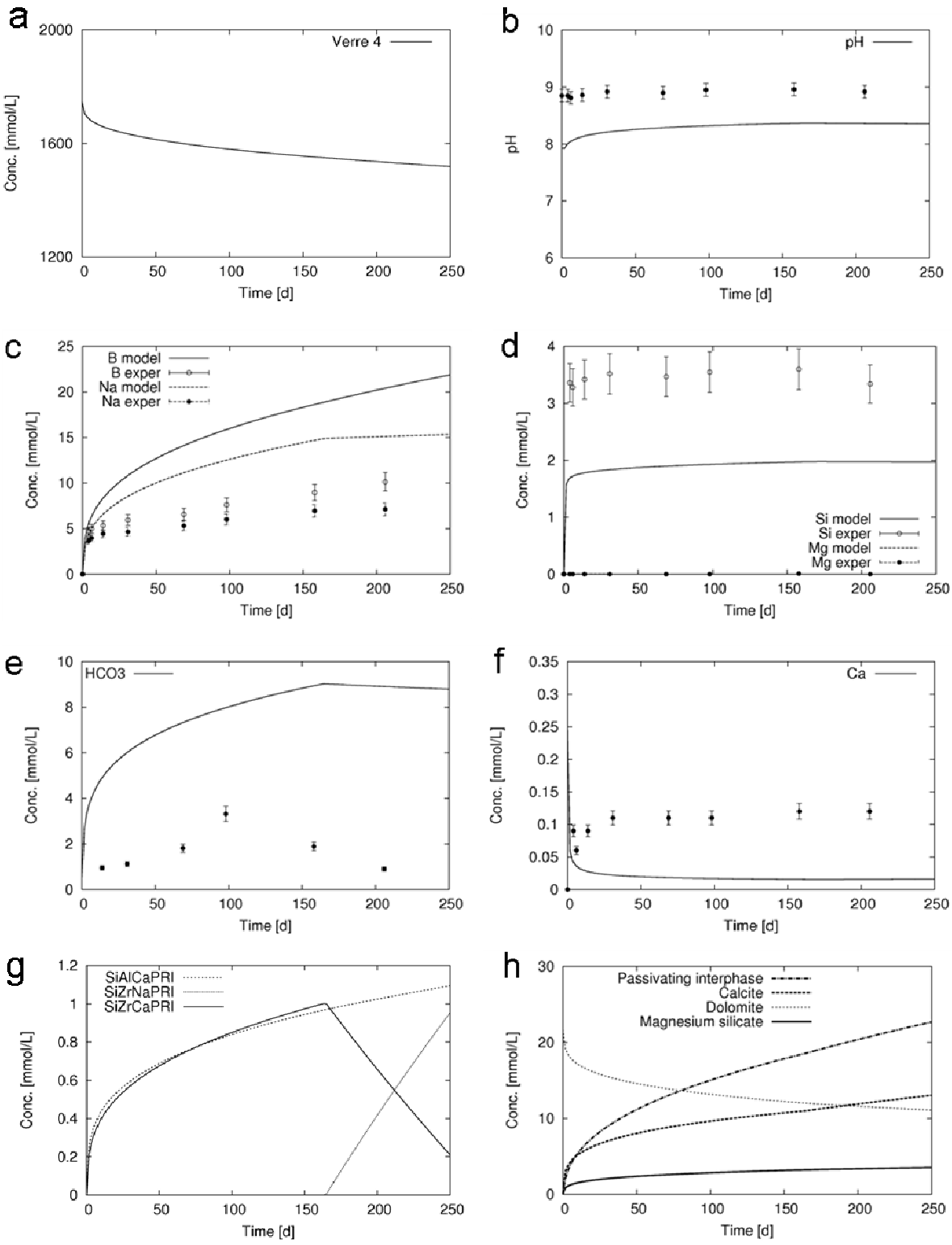


Figure 74 : Variation en fonction du temps des concentrations en solution expérimentales et calculées ainsi que des minéraux et des pôles de l'IRP pour l'expérience V4/DolA1

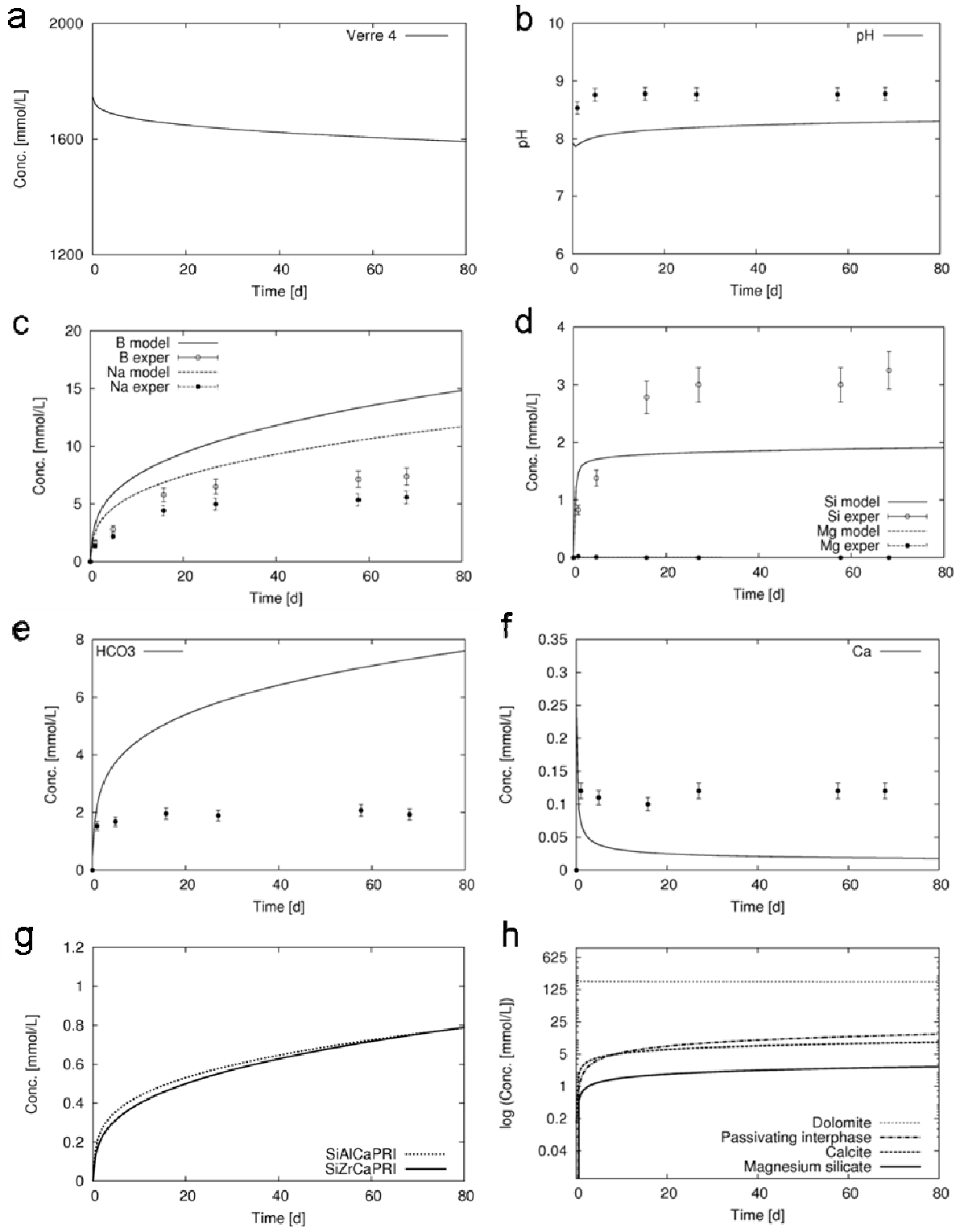


Figure 75 : Variation en fonction du temps des concentrations en solution expérimentales et calculées ainsi que des minéraux et des pôles de l'IRP pour l'expérience V4/DolA2

3. Les expériences verre 7/dolomite A

a. Diagnostic géochimique

Les indices de saturation des phases sont présentés dans le Tableau 25. Le système est sous-saturé par rapport à la brucite, la nesquehonite et la magnésite. Les carbonates de calcium, et les silicates magnésiens sont sur-saturés tout comme l'est la dolomite. A l'instar des expériences réalisées sur le verre calcique, un silicate magnésien est donc susceptible de se former même s'il n'a pas été mis en évidence par les caractérisations des solides. Les conclusions du calcul des indices de saturation de l'expérience V7/DolB sont identiques.

Tableau 25 : Indice de saturation des phases minérales susceptibles de se former dans les expériences V7/DolA

Phases	3	5	7	12	26	97
Aragonite	0,26	0,16	0,16	0,30	0,39	0,37
Brucite	-1,109	-1,12	-1,18	-1,18	-1,26	-1,26
Calcite	0,40	0,30	0,31	0,44	0,53	0,51
Dolomite-dis	-0,01	0,00	0,00	0,19	0,41	0,50
Dolomite-ord	1,15	1,16	1,16	1,35	1,57	1,66
Magnesite	-0,32	-0,22	-0,22	-0,16	-0,04	0,08
Silicate-Mg	5,35	5,55	5,70	5,76	5,50	5,28
Nesquehonite	-4,52	-4,41	-4,41	-4,36	-4,23	-4,12
Quartz	0,37	0,43	0,51	0,53	0,53	0,47
Saponite-Mg	9,01	9,18	9,30	9,35	9,08	8,87
Sepiolite	5,62	5,93	6,18	6,26	5,92	5,58
Silicate-Mg-l	12,76	12,91	13,04	13,11	12,84	12,63
Silicate-Mg-nl	13,00	13,18	13,33	13,40	13,13	12,96
Silicate-Mg (V4-20/Hy)	11,50	11,69	11,88	11,94	11,73	11,56
$SiO_{2(am)}$	-0,56	-0,50	-0,42	-0,41	-0,41	-0,46
Stevensite	11,96	12,16	12,31	12,36	12,10	11,88

b. Résultats

Dans la modélisation des interactions du verre avec son environnement, une hypothèse classiquement faite est d'appliquer les coefficients de diffusion de la couche amorphe mesurés en eau pure au même pH et à la même température que la solution d'altération. Cette hypothèse est théoriquement fausse pour le modèle GRAAL car le coefficient de diffusion est un paramètre intrinsèque à la couche amorphe (sa composition est dépendante de l'environnement) et non au verre. Certains éléments dissous peuvent réagir avec l'IRP et changer la cinétique de diffusion des ions dans la couche amorphe. La dissolution de la dolomite apporte en solution du calcium et du magnésium. Le calcium est connu pour s'incorporer dans la couche amorphe formée lors de l'altération du verre (Chave et al., 2011). Dans le cas du verre 4 (verre calcique) cela ne pose pas de problème puisque le calcium est intégré dans la couche amorphe lors de l'altération en eau pure. Son effet est donc pris en

compte lors de la mesure du coefficient de diffusion en eau pure. Cependant, pour le verre sans calcium, l'hypothèse consistant à utiliser le coefficient mesuré en eau pure pourrait être fausse. Aussi, deux modélisations différentes ont été réalisées pour l'expérience V7/DolA, l'une (cf. Figure 76) utilise le coefficient de diffusion mesurée en eau pure sur le verre 7 (verre sans calcium D_{V7} = 3,23.10^{-21} $m^2.s^{-1}$), l'autre (cf. Figure 77) utilise le coefficient de diffusion mesurée en eau pure sur le verre 4 (verre contenant du calcium D_{V4} = 4,33.10^{-24} $m^2.s^{-1}$).

La Figure 76.c montre les quantités de bore relâchées en solution. La modélisation surestime les concentrations mesurées en solution : le coefficient de diffusion serait surestimé du fait de la non prise en compte du rôle du calcium dans la couche amorphe. Si l'on refait les modélisations avec le coefficient de diffusion du verre calcique (cf. Figure 77), les quantités d'éléments en solution prédites par le modèle sont en accord avec les expériences. Ensuite, les observations faites sur le verre 4 faites à la section 2 peuvent être transposées au cas présent :

- La concentration en bore augmente en fonction du temps (Figure 77.c). L'IRP est formée rapidement parce qu'il y a peu de phases secondaires formées (Figure 77.h).
- Le relâchement du bore et des alcalins dans la solution maintient un pH suffisamment élevé (supérieur à 8) pour que le silicate de magnésium (silicate-Mg ici) puisse précipiter mais la faible dissolution de la dolomite semble limiter ce mécanisme.
- La précipitation du silicate magnésien n'induit pas une baisse de pH significative comme observée dans les expériences verre / hydromagnésite du fait de la faible quantité précipitée (Figure 77.h).
- Le Mg disparaît presque instantanément de la solution. Le Si est donc quasiment constant durant le temps de l'expérience (Figure 77.d). Ceci a pour conséquence, une faible précipitation de silicate magnésien aux premiers instants de la réaction.
- L'accumulation de carbonates en solution rend possible la précipitation de calcite (Figure 77.h). Cette précipitation n'est pas suffisante pour créer une précipitation des pôles sodiques de l'IRP, comme observé lors de l'altération du verre en présence d'hydromagnésite.

A noter que les modélisations de l'expérience V7/DolB conduisent aux mêmes résultats et donc aux mêmes conclusions. Cependant, compte tenu des résultats obtenus sur les modélisations de l'expérience V4/DolB1, tous les mécanismes n'ont sûrement pas été identifiés.

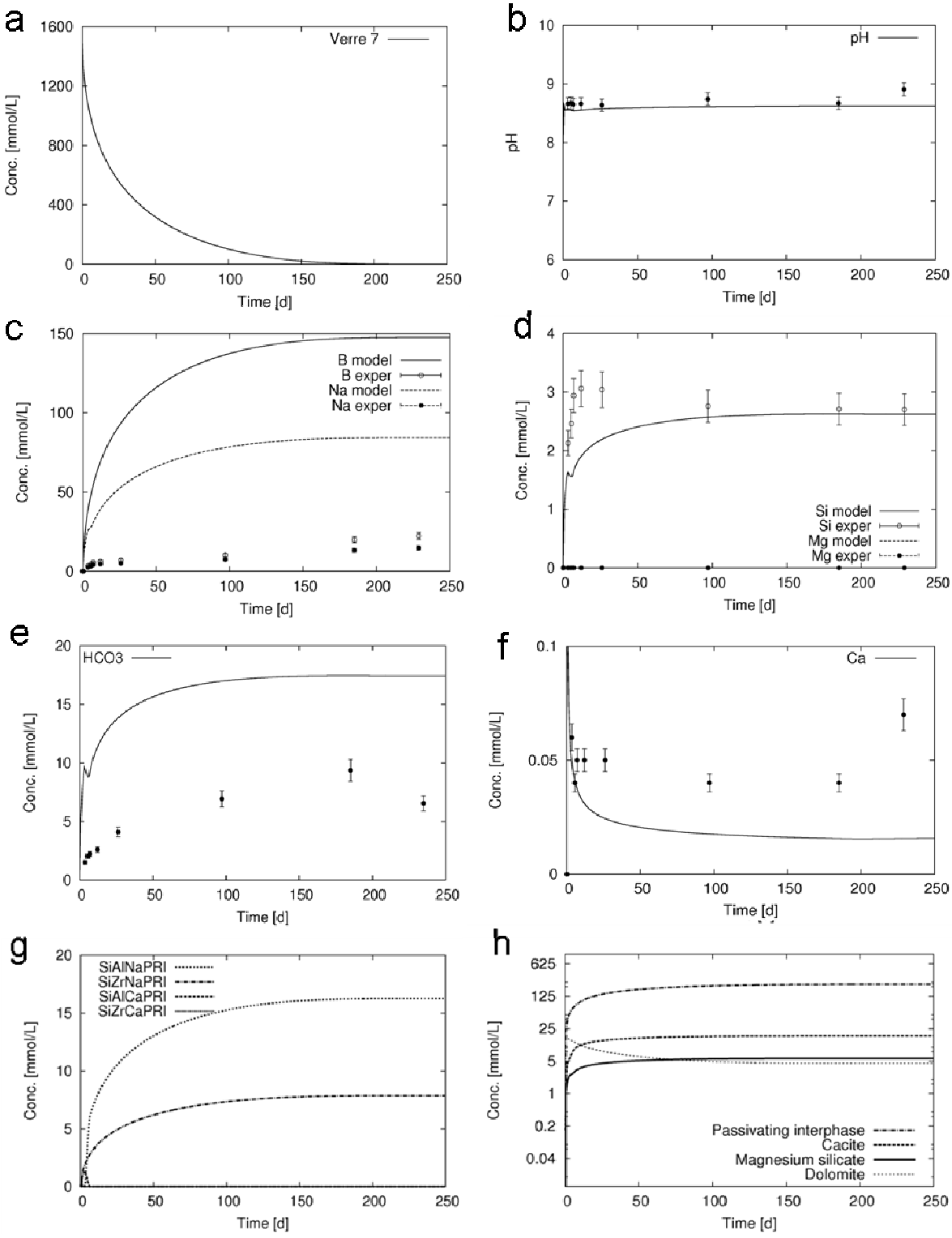


Figure 76 : Variation en fonction du temps des concentrations en solution expérimentales et calculées ainsi que des minéraux et des pôles de l'IRP pour l'expérience V7/DolA

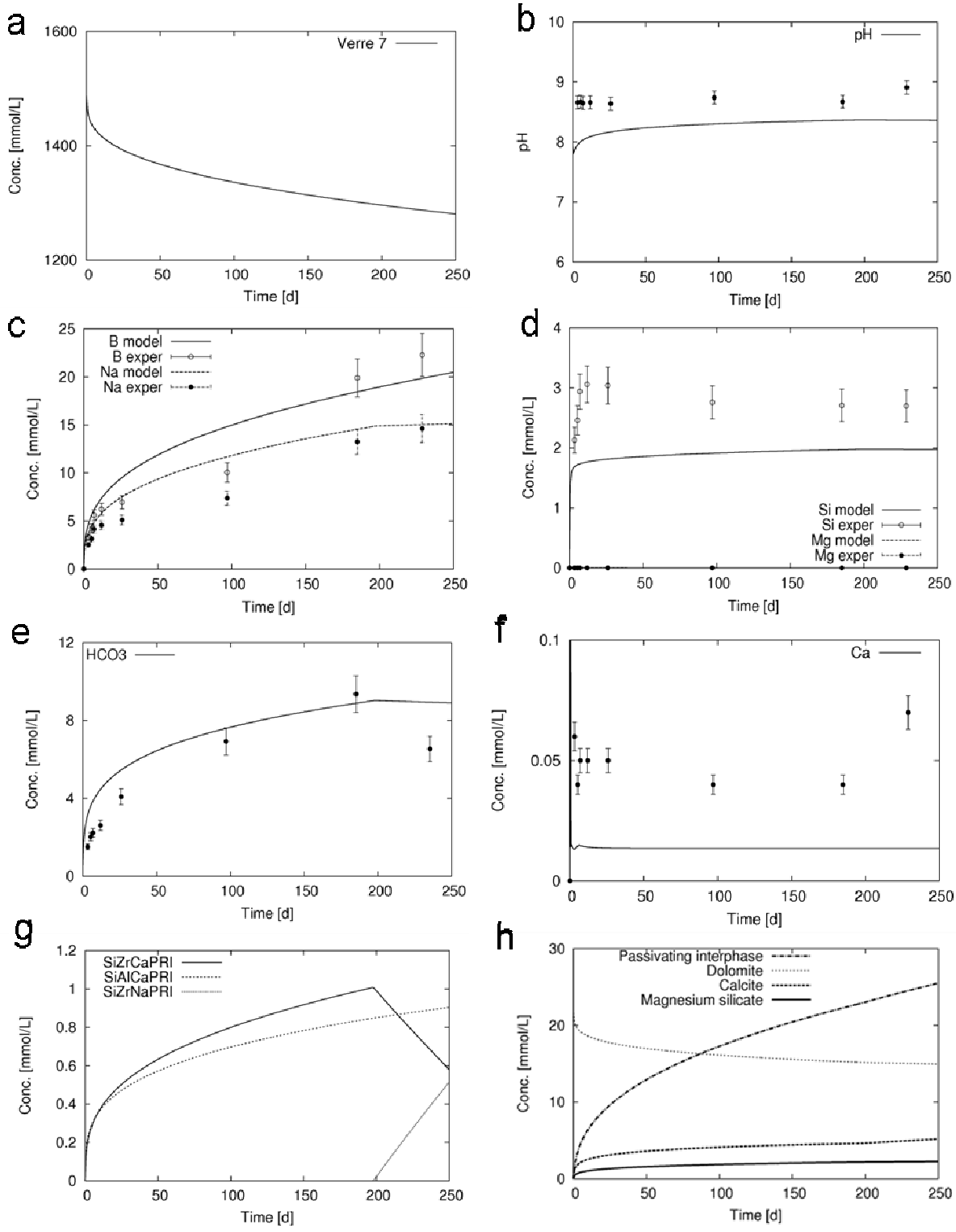


Figure 77 : Variation en fonction du temps des concentrations en solution expérimentales et calculées ainsi que des minéraux et des pôles de l'IRP pour l'expérience V7/DoIA à partir du coefficient de diffusion du verre SiBNaAlCaZr mesuré en eau pure.

4. Discussion de l'influence de la dolomite sur l'altération du verre

Les modélisations réalisées sur les différents systèmes sont en bon accord avec les expériences. Les modélisations surestiment légèrement les quantités de verre altéré dans les expériences V4/dolomite A et la sous-estiment dans les expériences V7/dolomite A. Dans cette dernière expérience, la sous-estimation vient du fait que l'on prend en compte le coefficient de diffusion du verre 4 qui a du calcium dans sa composition. Or aux premiers instants de la réaction, le calcium ne s'est pas encore incorporé dans la couche amorphe et l'altération réelle est donc plus importante que l'altération modélisée. Il est à noter que cette incorporation de calcium joue un rôle dans la réorganisation de la couche amorphe. Cependant, la précipitation d'un carbonate de calcium tel que la calcite consomme le calcium présent dans le système. Sur le long terme, le rôle du calcium dans la passivation du verre sera donc peut être mineur.

La dissolution de la dolomite est tellement faible même en présence de verre que les quantités introduites dans le système impactent peu les quantités de verre altéré. Ainsi, la multiplication par 10 de la quantité de dolomite entre l'expérience V4/DolA1 et V4/DolA2 conduit à la même quantité de verre altéré expérimentalement et dans les modélisations sur les échelles de temps étudiées. Les quantités de phases secondaires précipitées dans le modèle et notamment de silicates magnésiens sont très faibles (3,5 mmol/L) comparées à celles précipitées en présence d'hydromagnésite (22 mmol/L). Ce résultat est en accord avec les analyses DRX qui ne permettent pas de mettre en évidence la présence de silicates magnésiens dans les expériences verre/dolomite A.

Le carbonate de calcium qui précipite est majoritairement la calcite et non l'aragonite comme c'était le cas dans le chapitre 3. Ceci s'explique par la faible concentration en magnésium dans les différents systèmes qui n'inhibe pas la précipitation de la calcite (Simkiss, 1964; Taft, 1967).

Au cours de la modélisation, un pôle sodique (SiZrNa) précipite à partir de 150 jours dans l'expérience V4//DolA1. Cette précipitation se fait au détriment du pôle SiZrCa. Cette rétention de sodium dans l'IRP est due à la précipitation de la calcite qui consomme le calcium présent dans le système. Le rapport de congruence entre le bore et le sodium traduit ce phénomène. En effet, lorsque ce rapport est inférieur à 1, le sodium est retenu dans la couche amorphe (cf. Figure 78.a). Dans l'expérience V4/DolA2, le bore et le sodium sont congruents dans l'expérience comme en modélisation. Ceci s'explique par le fait que l'expérience a duré moins longtemps et par conséquent, la précipitation de calcite n'est pas suffisamment importante pour consommer tout le calcium. Dans l'expérience V7/DolA, le bore et le sodium ne sont pas congruents (cf. Figure 78.b). En effet, le calcium s'incorpore dans la couche amorphe au détriment du sodium mais pas en assez grande quantité pour que tout le sodium soit remplacé par le calcium.

La modélisation rend compte de la faible dissolution de la dolomite et l'incorporation de calcium dans la couche amorphe du verre 7 est bien prise en compte par la précipitation des pôles SiZrCa et

SiAlCa. Les processus identifiés à partir des analyses de solution et des caractérisations des solides ont bien été confirmés par les modélisations à savoir : la faible dissolution de la dolomite, la faible précipitation d'un silicate magnésien, la précipitation d'un carbonate de calcium et l'incorporation de calcium dans la couche amorphe du verre 7.

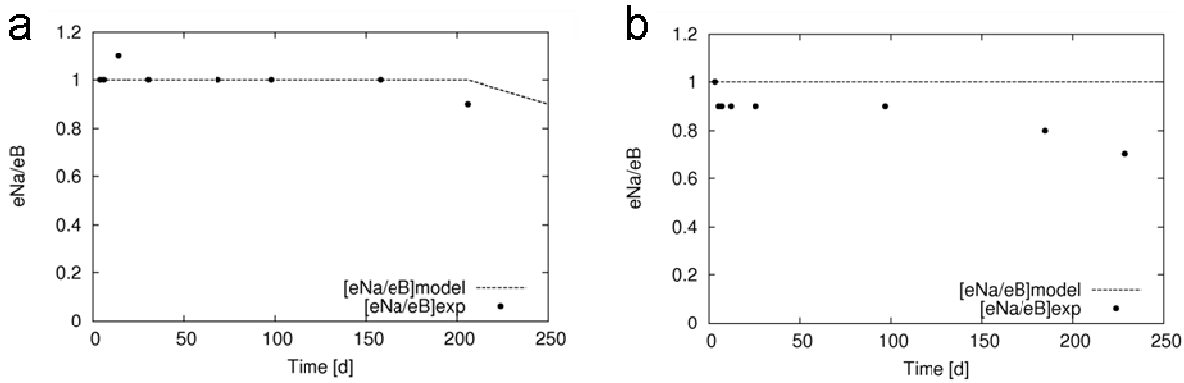


Figure 78 : rapport de congruence entre le bore et le sodium a : V4/DolA1, b : V7/DolA

5. Tests de sensibilité sur les phases solides

a. Carbonates

La dolomite

Les bases de données donnent plusieurs constantes thermodynamiques possibles pour la dolomite. Deux types de dolomite y sont différenciés : la dolomite ordonnée et la dolomite désordonnée. Afin de rendre compte de la dissolution de la dolomite en eau pure, toutes les dolomites des bases de données Minteq et EQ36 ont été testées. Quelle que soit la dolomite utilisée, les modélisations ne décrivent pas bien les concentrations expérimentales. La prise en compte d'une cinétique de dissolution de la dolomite n'a pas ou peu d'effet selon les cas étudiés. La difficulté à modéliser ces expériences peut venir d'un mécanisme qui n'a pas été pris en compte dans les modélisations tel qu'une complexation de surface ou la formation de complexes magnésiens ou calciques. Le rôle de l'état de surface de la dolomite reste également à élucider à la vue de la différence de comportement entre les deux poudres issues initialement du même lot de dolomite mais broyées différemment. Le rôle du lavage reste également à étudier.

Malgré ces difficultés, une solution a été trouvée pour rendre compte assez précisément de la dissolution de la dolomite A en eau pure. En effet, le fait de prendre en compte 1% de calcite et d'équilibrer la fugacité de CO_2 avec l'atmosphère permet d'approcher les concentrations en calcium et en carbonates mesurées dans le système.

Le carbonate de calcium

Les expériences ont montré que la calcite et l'aragonite coexistaient. Le signal de l'aragonite étant plus faible que celui de la calcite sur les diffractogrammes DRX (cf. Figure 61 et Figure 70), il a été choisi de prendre en compte la calcite dans les calculs finaux mais la prise en compte de l'aragonite conduit aux mêmes résultats et donc aux mêmes conclusions dans le modèle.

b. Les silicates magnésiens

Le test à l'éthylène glycol réalisé sur la poudre issue de l'expérience V4/DolB1 s'est avéré positif puisque le pic (001) s'est déplacé de 13,5 Á vers 17 Á. Le pic (002) est supérieur à 4,50 Á ce qui signifie que le ou les silicates magnésiens sont des smectites trioctaédriques où le magnésium est incorporé dans les octaèdres. Les phases testées sont les mêmes que celles prise en compte dans le chapitre précédent à savoir : la sepiolite, le silicate-Mg, la stevensite et la saponite-Mg. L'altération du verre augmente lorsque l'on prend en compte des phases ayant des constantes thermodynamiques de formation plus faibles (donc plus stables). Ainsi, lorsque la stevensite et la saponite-Mg sont prises en compte, la dolomite disparaît totalement du système ce qui engendre une altération deux fois plus importante du verre. Ceci n'est pas observé expérimentalement et les concentrations en solution dans ces modélisations ne sont pas en accord avec les concentrations mesurées expérimentalement. Lorsque la sepiolite et Silicate-Mg (Debure et al., 2012) sont pris en compte, la description des expériences est meilleure. Cependant, dans les deux cas, les quantités de verre altéré sont un peu surévaluées. Ces résultats montrent la nécessité de réaliser des expériences pour paramétrer le modèle d'altération du verre en fonction des minéraux d'environnement.

Au regard des études de sensibilité faites sur ces expériences, la dissolution de la dolomite est dépendante du silicate magnésien pris en compte dans les calculs. Ce n'est donc pas seulement elle qui limite le système par sa réactivité mais aussi la capacité du silicate magnésien à se former. La stœchiométrie des phases secondaires et par conséquent leurs constantes thermodynamiques sont donc très importantes puisqu'elles vont permettent de statuer sur la capacité des phases secondaires à se former et donc sur la réactivité du système.

Dans le cas de l'expérience V4/DolB1, la corrélation entre modèle et expérience n'est pas bonne. Une dissolution complète de la dolomite B ne permet pas d'expliquer les quantités de verre altéré quelles que soient la dolomite et les phases secondaires considérées dans le calcul.

D. Conclusions

Cette étude visait à comprendre l'effet de la dolomite sur l'altération du verre. La dolomite est un carbonate mixte de calcium et de magnésium présent dans le Callovo-Oxfordien. Il s'agissait de savoir si ce minéral était capable de fournir du magnésium au système et ainsi d'augmenter l'altération du verre par précipitation de silicates magnésiens. L'effet de la dissolution du verre sur le comportement

de la dolomite était aussi une question clé étant donnée la faible réactivité de la dolomite dans son milieu naturel. Dans ces expériences, une poudre broyée à deux granulométries a été utilisée.

Les expériences ont montré que la réactivité de la dolomite dépendait de son broyage. Plus elle est broyée finement et plus elle est réactive. La comparaison entre l'expérience V4/DolA2 et V4/DolB1 a montré que cette différence de réactivité ne venait pas de la surface développée.

Les analyses de solution et les caractérisations des solides ont mis en évidence la formation d'un silicate magnésien ainsi qu'une incorporation de magnésium et de calcium dans la couche amorphe du verre 7. Cette incorporation de calcium est à l'origine de la plus faible altération observée dans les expériences V7/dolomite par rapport aux expériences V7/eau pure. En effet, le calcium est connu pour s'incorporer dans la couche amorphe et être impliqué dans son processus de réorganisation. La présence de cet élément conduit généralement à une augmentation des propriétés de passivation de la couche amorphe. En ce qui concerne les expériences V4/DolB1, les mécanismes de l'altération restent à mettre en évidence. Dans cette expérience, la présence de magnésium dans le système n'empêche pas le silicium d'atteindre une concentration élevée ce qui n'est pas observé dans les autres expériences où la précipitation de silicates magnésiens consomme une grande partie de ce silicium. Il est à noter que dans le cas de l'expérience V4/DolB1, 40% du verre est altéré alors que le calcul initial prévoyait une altération maximale de 10% si les silicates magnésiens formés avaient un rapport Mg/Si de 0,75. Cette différence peut donc venir soit du rapport Mg/Si réel qui est inférieur à celui considéré soit de la quantité de magnésium introduite qui est supérieure à celle envisagée.

La modélisation s'est avérée efficace pour confirmer les mécanismes identifiés dans les expériences verre/Dolomite A. Le Mg issu de la dolomite réagit avec le Si du verre pour former un silicate magnésien. Le pH, les concentrations en solution et les solides formés sont prédits relativement précisément compte tenu des incertitudes expérimentales. Ni la cinétique de précipitation des phases secondaires ni celle de dissolution de la dolomite A ne limite la réactivité du système modélisé : seule la cinétique d'altération du verre, associée au jeu des équilibres thermodynamiques, est dimensionnante. Cependant, compte tenu des résultats obtenus sur les modélisations des expériences V4/DolB1, ce succès semble relatif. En effet, les études de sensibilité sur le silicate magnésien montrent que la dissolution totale de la dolomite ne suffit pas à expliquer la quantité de verre altéré observée dans l'expérience V4/DolB1. Les mécanismes identifiés à ce stade sont les suivants :

1. La dissolution de la dolomite :

$$dolomite + H^+ + xH_2O \leftrightarrow MgCO_{3(s)}.xH_2O + Ca^{2+} + HCO_3^- \quad \textbf{(IV-1)}$$

2. La dissolution du verre:

$$Verre + 4H_2O \rightarrow H_4SiO_4(aq) + B(OH)_3(aq) + Na^+ + OH^- \quad \textbf{(IV-2)}$$

Cette réaction relâche du silicium et des alcalins et consomme des protons. Une fois que les concentrations de ces éléments ont atteint la saturation, le pôle passivant (SiAl) et les pôles non passivants (SiAlNa, SiAlCa, SiZrNa et SiZrCa) peuvent précipiter.

3. La précipitation de silicate magnésien :

$$4H_4SiO_4(aq) + 3Mg^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow MgSi_{phase} + 6H_3O^+ \quad \textbf{(III-4)}$$

4. La précipitation de calcite:

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CaCO_3 + H_3O^+ \quad \textbf{(IV-3)}$$

Ces différents mécanismes permettent de déterminer l'équation suivante pour le système verre/dolomite :

$$dolomite + Verre + pôle_{passivant} \rightarrow MgSi_{phase} + Calcite + pôle_{non_passivant} \quad \textbf{(IV-4)}$$

Les équilibres chimiques qui s'instaurent entre les différentes phases déterminent donc le sens de la réaction. Une représentation schématique de ces mécanismes est donnée Figure 79.

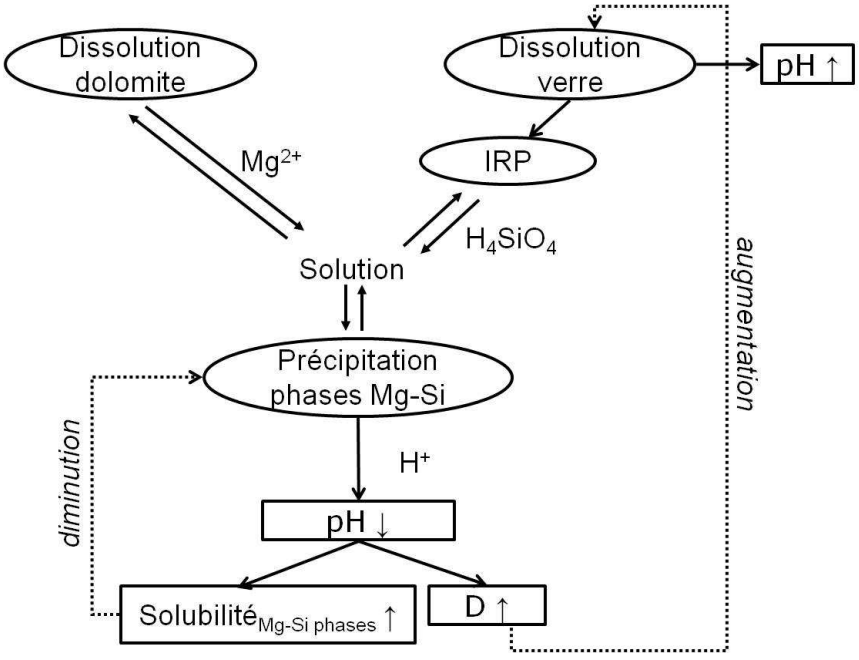


Figure 79 : Représentation schématique des mécanismes impliqués dans le système verre - dolomite

Les caractérisations entreprises et le diagnostic géochimique n'ont pas permis de qualifier précisément le ou les silicate(s) magnésien(s) formés. Les données thermodynamiques disponibles dans la littérature ont été établies sur des dolomites de granulométrie comparable à la dolomite A utilisée ici. C'est ce matériau qui représente le mieux les dolomites naturelles.

L'étude de l'influence de la dolomite sur l'altération du verre a permis de montrer que ce minéral se dissout très peu et apporte donc peu de magnésium au système. Par conséquent la quantité de silicates magnésiens formée est faible et même indétectable par diffraction des rayons X. La dissolution du verre n'impacte pas la dissolution de la dolomite comme cela avait été observé pour l'hydromagnésite. La dolomite ne représente cependant que 3% de la roche hôte. La source la plus importante de magnésium dans le Callovo-Oxfordien provient de l'illite et des interstratifiés illite/smectite qui représentent 30 et 20 % de la roche totale. Afin de statuer sur la disponibilité de ce magnésium et sur la réciprocité de l'influence de ces matériaux sur leur dissolution respective, il convient d'étudier la dissolution de ces argiles lorsqu'elles sont mises en contact du verre.

Chapitre 5: Influence de la fraction argileuse du Callovo-Oxfordien (SCOx) sur l'altération du verre : expériences en batch

Les chapitres précédents ont montré l'influence que peuvent avoir certains minéraux magnésiens sur l'altération du verre. L'altération de ce dernier est grandement dépendante de la capacité des premiers à se dissoudre et à apporter du magnésium en solution. Il a été démontré que le magnésium précipite avec le silicium issu du verre pour former des silicates magnésiens entretenant l'altération du verre par la consommation de silicium et empêchant de ce fait la formation d'une couche passivante en surface du verre. Deux cas ont été rencontrés : le cas de l'hydromagnésite qui se dissout totalement et entraîne une forte augmentation de la dissolution du verre et le cas de la dolomite qui ne se dissout que très faiblement et dont l'influence est donc très faible sur les temps étudiés. Cependant, l'hydromagnésite n'est pas dans la composition de la roche hôte envisagée pour le stockage des déchets de haute activité et la dolomite ne représente que 3% de cette roche. La majorité du magnésium présent dans le COx est présent sous forme d'argile : illite, interstratifiés illite/smectite, chlorite et kaolinite.

L'enjeu de ce chapitre est de mettre en évidence la réactivité de ces phases argileuses lorsqu'elles sont placées en contact du verre afin de déterminer dans quelle mesure le magnésium qu'elles contiennent peut être mobilisé pour former des silicates magnésiens. Dans cette étude, il a été choisi de purifier le COx afin d'isoler la fraction argileuse (SCOx[5]). Le protocole utilisé a été mis en place par Rivard, (2012) et conduit à un enrichissement des interstratifiés en sodium. Le magnésium susceptible de réagir est donc principalement du magnésium de structure. A noter que de nombreux pays ont choisi des couches argileuses comme roche hôte potentielle des déchets nucléaires, la présente étude peut donc servir de base à la compréhension des mécanismes entre le verre et l'argile. A l'issu des expériences, une tentative de modélisation a également été entreprise à l'aide du modèle GRAAL implémenté dans le code géochimique CHESS/HYTEC.

A. Dimensionnement des expériences

Les expériences verre/SCOx ont été lancées dans des réacteurs en téflon du fait de l'absence de carbonates dans la fraction purifiée. Ces réacteurs sont fermés mais il y a un contact avec l'atmosphère lors de chaque prélèvement. Le fait de s'affranchir des réacteurs en acier inoxydable utilisés dans les chapitres précédents a permis de multiplier le nombre d'expériences du fait de la plus grande quantité de réacteurs disponibles. Plusieurs ratios verre/SCOx (en masse) ainsi que l'influence du pH ont été étudiés. L'ensemble des expériences verre/SCOx (notées VA) est résumé dans le Tableau 26 et les conditions expérimentales des expériences SCOx/eau pure (notées BA) sont présentées dans le Tableau 27. Les expériences de lixiviation du verre lancées à pH imposé ont été

[5] En référence à la nomenclature utilisée par C. Rivard (Rivard, 2012)

présentées dans le chapitre 3 et sont notées ici BV^{pH}. Les expériences réalisées à pH imposé ont pour but de déconvoluer le rôle du pH et de l'argile. Le pH est maintenu constant grâce à une solution tampon de TRIS ($C_4H_{11}NO_3$, 0,2 mol.L^{-1}, 99.9%, VWR pureté) et par ajout de HCl ou de KOH. L'argile initiale a été caractérisée par Rivard (2012). L'ensemble des caractérisations réalisées au préalable sont présentées dans l'annexe 9. Ces caractérisations montrent l'absence de carbonates dans la poudre (DRX + FTIR) et la présence résiduelle de quartz. Les phases en présence sont donc l'illite, les interstratifiés illite/smectite, la kaolinite, la chlorite et le quartz.

Le nombre de moles de magnésium disponible est donné dans le Tableau 26 et le Tableau 27. Il y a 4 mmol de magnésium au maximum dans les expériences verre/SCOx. Cette valeur est à comparer au 17 mmol de Mg disponibles dans les expériences verre/hydromagnésite, aux 4 mmol dans l'expérience V4/DolA1 et aux 38 mmol disponibles dans l'expérience V4/DolA2. Néanmoins, en supposant un rapport Mg/Si de 0,75 pour les phases secondaires formées comme dans le chapitre précédent, les quantités de magnésium présent dans l'argile des expériences V_4A_{640} et $V_{0,4}A_{640}$ sont suffisantes pour altérer la totalité ou une grande partie du verre. En effet, la quantité de silicium provenant du verre dans ces expériences est de 6,5 et 0,65 mmol respectivement. A noter que la quantité de silicium venant du verre présente dans les autres expériences est de 32 mmol. Les rapports massiques argile/verre sont donnés dans le Tableau 28.

Tableau 26 : Conditions expérimentales des expériences verre/SCOx à différents pH

Paramètres	pH imposé (VA^{pH}_{20})	VA_5	VA_{20}	VA_{80}	VA_{320}	V_4A_{640}	$V_{0,4}A_{640}$
Temps (jours)	89	63	14	89	89	238	149
$(S/V)_{Verre}$ (cm^{-1})	20	20	20	20	20	4,21	0,45
$(S/V)_{SCOx}$ (cm^{-1})	2000	500	2000	8000	32 000	64 000	64 000
pH	6, 7, 8, 9	Libre	Libre	Libre	Libre	Libre	Libre
Verre	SiBNaAlCaZr	SiBNaAlCaZr	SiBNaAlCaZr	SiBNaAlCaZr	SiBNaAlCaZr	SiBNaAlCaZr	SiBNaAlCaZr
T (°C)	90	90	90	90	90	90	90
Réacteur	Savillex	Savillex	Savillex	Savillex	Savillex	Savillex	Savillex
V_{Eau} (ml)	100	100	100	100	100	100	100
m_{Verre} (g)	3,49	3,49	3,49	3,49	3,49	0,71	0,07
m_{SCOx} (g)	0,2	0,05	0,2	0,80	3,2	6,4	6,4
n_{Mg} dans SCOx (mmol)	0,13	0,03	0,13	0,50	2,02	4,01	4,01
$Verre_{surface_specifique}$ ($m^2.g^{-1}$)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
$SCOx_{surface_spécifique}$ ($m^2.g^{-1}$)	99	99	99	99	99	99	99
S_{SCOx} / S_{Verre}	10	2,5	10	40	160	15 200	142 222
m_{SCOx}/m_{Verre}	0,06	0,01	0,06	0,23	0,92	9	91

Tableau 27 : Conditions expérimentales des expériences SCOx/EP à différents pH

Paramètres	pH imposé (BA^{pH}_{20})	BA_5	BA_{20}	BA_{80}	BA_{320}	BA_{640}
Temps (jours)	89	63	63	89	89	149
$(S/V)_{SCOx}$ (cm^{-1})	2000	500	2000	8000	32 000	64 000
pH	6, 7, 8, 9	Libre	Libre	Libre	Libre	Libre
T (°C)	90	90	90	90	90	90
Réacteur	Savillex	Savillex	Savillex	Savillex	Savillex	Savillex
V_{Eau} (ml)	100	100	100	100	100	100
m_{SCOx} (g)	0,2	0,05	0,2	0,80	3,2	6,4
n_{Mg} dans SCOx (mmol)	0,13	0,03	0,13	0,50	2,02	4,01
$SCOx_{surface_spécifique}$ ($m^2.g^{-1}$)	99	99	99	99	99	99

Tableau 28 : Rapports massique argile sur verre dans chaque expérience

Expériences	Ma/Mv
VA_5	$1{,}5.10^{-2}$
VA_{20}	$5{,}9.10^{-2}$
VA_{80}	$2{,}3.10^{-1}$
VA_{320}	$9{,}4.10^{-1}$
$V4A_{640}$	9,4
$V0{,}4A_{640}$	$9{,}9.10^{1}$

B. Résultats expérimentaux des expériences SCOx/Eau pure

Aucun élément issu de la fraction argileuse ne peut servir de traceur de sa dissolution. Cependant les concentrations mesurées en solution prouvent une réactivité de l'argile avec la solution (cf. Figure 87, Figure 88 et Figure 89). Ces concentrations sont néanmoins très faibles et leur évolution montre que le système n'est pas stabilisé à 100 jours. L'élément de première importance est le pH. Plus la quantité d'argile augmente et plus le pH diminue. Ce résultat est de première importance compte tenu du fait qu'il a été montré précédemment que l'altération du verre augmente lorsque le pH diminue. De plus, la décroissance de pH n'est pas proportionnelle à la quantité d'argile dans le système. Ainsi, les pH des expériences BA_{320} et BA_{640} sont proches à 90 jours (5,1 et 4,9 respectivement) malgré le facteur deux en terme de masse alors que le pH de l'expérience BA_{80} est plus éloigné de celui de l'expérience BA_{320} (pH = 5,8) à la même échéance. Très peu de données existent dans la littérature sur la caractérisation de cette argile purifiée du COx. La première à avoir utilisé cet assemblage d'argile est Rivard (2012). Malheureusement, les mécanismes conduisant à des pH aussi acides n'ont pas été identifiés. De même dans la littérature, très peu d'études expliquent la valeur du pH d'équilibre des argiles.

Des études ont cependant montré le pouvoir tampon pH des argiles (Credoz et al., 2011). Dans cette étude, la présence d'argiles conduit à une baisse du pH en 24h. Le pouvoir tampon de ces argiles est expliqué par la dissolution de fines particules telles que les feldspaths potassiques mais également par les réactions d'échanges Na-H/Ca-H. Dans d'autres expériences de cette étude réalisées à 80°C, le pH mesuré à 25°C décroît de 8 à 6,5 après 90 jours de réaction. Dans ce deuxième cas, c'est le relâchement des protons dû à la déprotonation des interstratifiés illite/smectite après la transformation en illite qui explique la baisse de pH. Les sites de surface semblent jouer un rôle prépondérant dans le relâchement de protons en solution. Ainsi, Liu (2001) a montré que l'acide silicique (H_4SiO_4) et l'Al^{3+} issus de la dissolution de l'illite pouvaient former des complexes de surface à pH acide selon l'équation suivante :

$$> SOH + Al^{3+} + H_4SiO_4 \leftrightarrow SOAl(OSi(OH)_3)^+ + 2H^+ \qquad \textbf{(V-1)}$$

Cet auteur a également montré que la déprotonation de surface de l'illite était prédominante dans la gamme de pH qu'il a étudiée (i.e. 3 à 10). Les expériences réalisées ici se situent toutes dans cette gamme de pH.

Des études sur la kaolinite ont montré sa dissolution rapide aux premiers instants. Ceci peut être dû à la dissolution des fines (0,5% de la masse totale environ, (Huertas et al., 1999)) mais aussi à la dissolution de grains plus grand le long de leurs défauts (Holdren and Berner, 1979; Chou and Wollast, 1984; Stillings and Brantley, 1995). Huertas et al. (1999) observe une incongruence entre le silicium et l'aluminium entre pH 5 et 10. Cette incongruence est expliquée par la précipitation de $Al(OH)_3$ (Devidal et al., 1997; Huertas et al., 1999). La précipitation d'une telle phase induit une baisse de pH via la consommation d'hydroxyles. Il est à noter que les concentrations en silicium et en aluminium (dissolution congruente) en solution varient de 0,03 à 0,2 mmol/L à 90 jours entre pH 2 et 12 respectivement.

Des études sur la sorption d'éléments en surface des smectites ont montré que ces sorptions induisaient des relâchements de protons en solution (Chen and Lu, 2008; Missana et al., 2008). Dans la présente étude, des éléments tels que Mg, Na ou encore Ca issus de la dissolution des argiles pourraient se sorber en surface et donc relâcher des protons en solutions ce qui induirait une baisse de pH. Cependant, même si des protons sont relâchés de la surface des argiles et malgré la forte surface spécifique développée par le SCOx, aucune donnée ne permet de statuer quantitativement sur les mécanismes expliquant le pouvoir tampon de cet assemblage d'argile. D'autres hypothèses telles que la décomposition des résidus de pyrite selon la réaction (V-2) :

$$FeS_2 + \frac{15}{4}O_2 + \frac{7}{2}H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \quad \textbf{(V-2)}$$

ou la présence d'un résidu d'acide acétique issu de la décarbonatation du COx pourrait également expliquer cette baisse de pH. Malheureusement les données expérimentales ne permettent pas de trancher entre l'un ou l'autre de ces mécanismes ni de savoir si les réactions de surface envisagées permettraient de maintenir le pouvoir tampon de l'argile sur plusieurs semaines comme c'est le cas dans cette étude.

La question qui se pose ici est de savoir dans quelle mesure la quantité d'argile présente dans le système va impacter le pH en présence de verre et donc l'altération de ce dernier mais aussi de déterminer si des silicates magnésiens sont susceptibles de se former comme dans le cas des expériences ayant mis en jeu les carbonates magnésiens.

Les micrographies MEB (cf. Figure 81) montrent la présence de plusieurs phases argileuses sur la poudre brute dont la kaolinite qui est reconnaissable à sa forme hexagonale. Le diffractogramme DRX réalisé sur cette même poudre (cf. Figure 82) montre la présence d'illite, de chlorite et de kaolinite (cf. Tableau 29) mais aussi de quartz. La présence de ce dernier est confirmée par les spectres infrarouges (cf. Figure 83) qui montrent deux bandes d'adsorption à 780 et 800 cm^{-1} caractéristiques de ce minéral. Les spectres infrarouges montrent également la présence résiduelle d'eau (1632 et

3400 cm^{-1}). Les bandes d'adsorption à 3620 et 3694 cm^{-1} sont caractéristiques de groupements hydroxyles. Les carbonates ont disparu lors du protocole de purification (cf. annexe 9) mais la bande à 513 cm^{-1} montre la présence résiduelle de feldspath. Les autres bandes d'adsorption sont caractéristiques de liaisons Si-O ou Al-O (cf. Tableau 30). En complément de ces analyses sur la poudre brute, des traitements sur la fraction inférieure à 4 µm ont été réalisés afin d'identifier par DRX la phase susceptible de réagir préférentiellement lors de la mise en solution. Le test à l'éthylène glycol permet d'identifier la présence d'interstratifiés illite/smectite (cf. Figure 83 et Tableau 29). La montée en température quant à elle permet de déconvoluer le pic diffractant à 7 Å qui est caractéristique de la kaolinite et de la chlorite. Ces traitements n'ont pas permis de mettre en évidence la dissolution préférentielle d'une phase argileuse au détriment d'une autre (cf. Figure 83).

Les micrographies MEB ainsi que les diffractogrammes DRX et les spectres infrarouges présentés ici n'ont pas permis de mettre en évidence de différences entre l'argile initiale et l'argile altérée plusieurs mois dans l'eau pure. Les résultats sont identiques avec les autres expériences mettant en jeu moins d'argile et ceci quel que soit le pH. Ce résultat était attendu puisque qu'aucune différence entre la fraction argileuse initiale et celle altérée dans l'eau pure n'avait été observé par Rivard (2012).

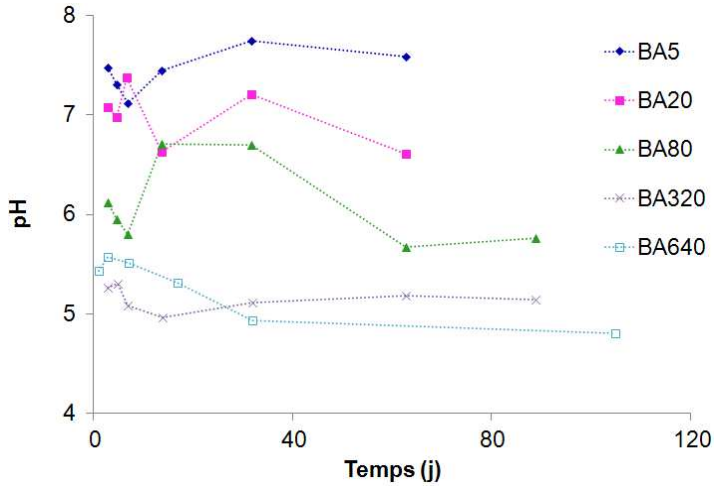


Figure 80 : pH mesuré dans les expériences en batch à 90°C verre/SCOX

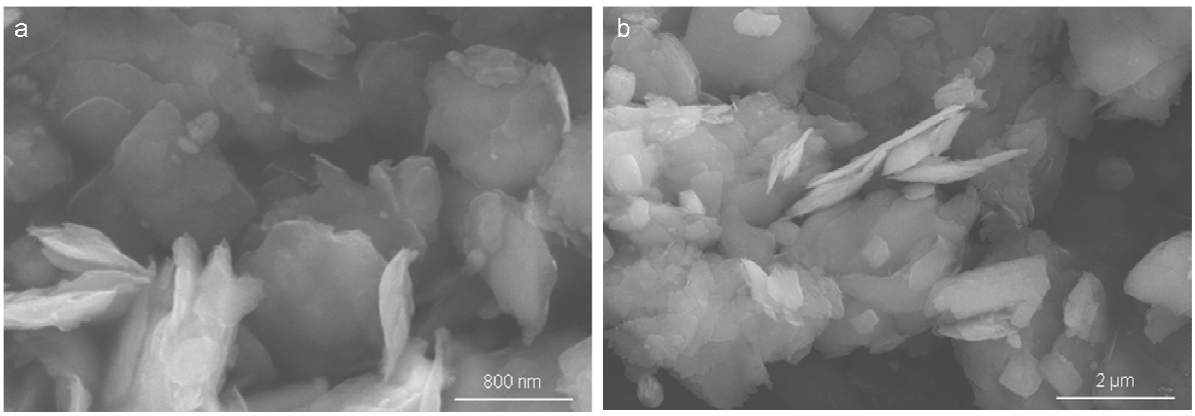


Figure 81 : Micrographies MEB du SCOx avant et après réaction dans l'eau pure ; a : SCOx initial, b : BA640 après 149 jours

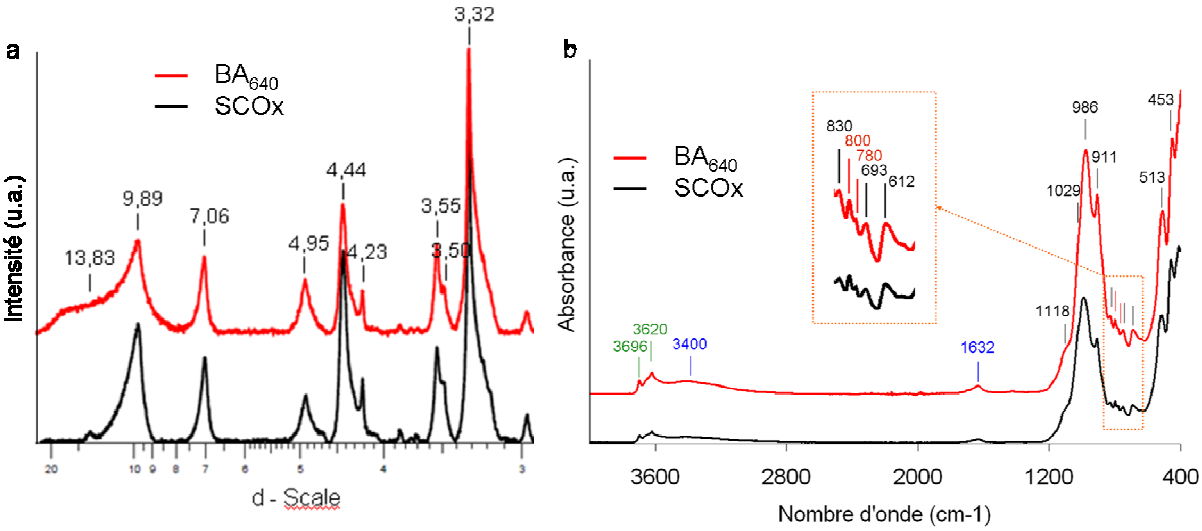


Figure 82 : Diffractogrammes X et spectres IR du SCOx avant et après réaction (exp. BA_{640}) dans l'eau pure

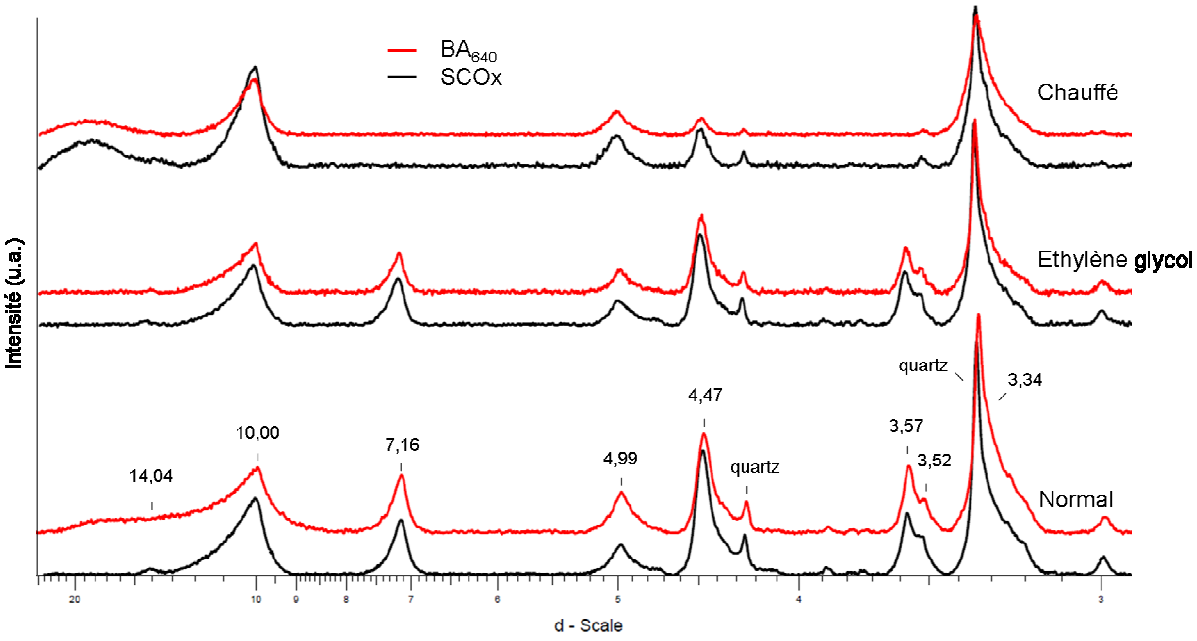


Figure 83 : Diffractogrammes X des fractions inférieures à 4 µm du SCOx avant et après réaction (exp.BA_{640}) dans l'eau pure

Tableau 29 : Principales réflexions observées sur les préparations orientées de SCOx (en Å).

Normal	Ethylène Glycol	chauffé 500°C/2h	Minéral	réflexions
14,04	14,04	14,15	chlorite	001
7,16	7,14	-		002
3,52	3,52	3,52		003
3,34	3,34	3,34		004
7,16	7,14	-	kaolinite	001
3,57	3,57	-		002
10,00	10,00	10,00	illite	001
4,99	4,97	5,00		002
3,34	3,34	3,34		003
10,00 - 14,00	10,00 - 20,00		Interstratifiés illite/smectite	001

Tableau 30 : Indexation des principales bandes observées par analyse infrarouge sur les échantillons de SCOx (d : déformation, p : perpendiculaire, r : rocking, s : stretching).

Position (cm^{-1})	Bande	Référence
3696	OH (s), groupement hydroxyl de surface	[a, b]
3620	OH (s), groupement hydroxyl de surface	[a, b]
3400	OH (s) de l'eau	[a]
1632	OH déformation de l'eau	[a]
1118	Si-O (s)	[a]
1029	Si-O (s)	[a, b]
986	Si-O (s)	[a]
911	Al-Al-OH (d)	[a]
831	Al-OH	[c]
799	Si-O (s) du quartz	[a]
780	Si-O (s) du quartz	[a]
751	Si-O (p)	[a]
693	Si-O (s), Si-O-Al (s)	[d]
615	Al-O et Si-O couplé	[a]
513	Si-O (d) des feldspaths	[a]
453	Si-O-Si (r)	[e]

[a] Madejova and Komadel (2001), [b] Farmer and Russel (1961), [c] Kloprogge (2006), [d] Nayak and Singh (2007), [e] Swann and Patwardhan (2011)

C. Résultats expérimentaux des expériences verre/SCOx

1. La dépendance en pH

Le pH des expériences a été imposé à 6, 7, 8 et 9. L'expérience à pH 8 n'a pas duré aussi longtemps que les autres expériences à cause d'un problème d'évaporation (cf. Figure 84).

Les épaisseurs de verre altéré à pH imposé et en présence d'argile sont similaires à pH 7 tandis qu'à pH 8 et pH 9 le verre est plus altéré en présence d'argile. La différence d'altération observée entre l'expérience BV^{6} (pH imposé à 6) et ($VA^{6,6}$) (pH imposé à 6,6) peut être due au fait que l'expérience verre/SCOx ait été mal tamponnée. En effet, il a été montré dans le chapitre précédent que plus le pH

diminuait plus l'altération était importante (cf. chapitre 4, section B.1). L'effet de l'argile n'est donc que faiblement visible lorsque le pH est imposé à 6 et à 7 mais la contribution de l'argile est visible à pH 8 et 9 car ce sont des pH proches du pH d'équilibre du verre.

Les concentrations en magnésium sont inférieures au seuil de détection (4.10^{-4} mmol/L) dans les expériences SCOx/eau pure et VA^{7}. Cet élément est dosable aux deux dernières échéances dans l'expérience $VA^{6,6}$ et vaut 0,01 et 0,02 mmol/L respectivement. Le calcium et le sodium en solution semblent venir du verre compte tenu de leur faible concentration en solution dans les expériences SCOx/eau pure (cf. annexe 10).

Cette faible influence de l'argile par rapport à l'eau pure peut être due à la quantité d'argile introduite dans le système. En effet, si l'on se ramène au cas du stockage cela reviendrait à entourer le verre d'une couche d'argile inférieure à un centimètre. Afin de statuer sur le rôle de la quantité d'argile, des expériences faisant varier cette quantité ont été lancées.

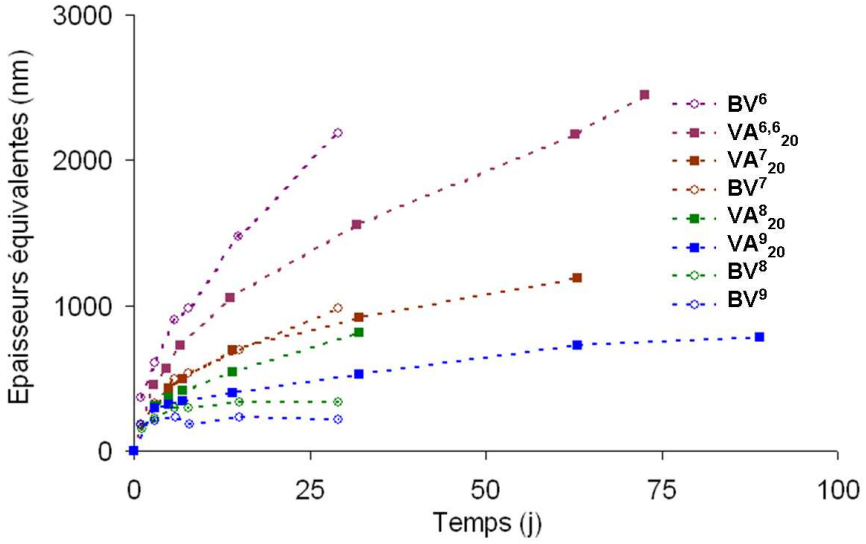


Figure 84 : Epaisseurs équivalentes en bore dans les expériences à pH imposé

2. Le rôle de la quantité d'argile par rapport à la quantité de verre

a. Epaisseurs de verre altéré et pH

Les épaisseurs de verre altéré sont dépendantes de la quantité d'argile introduite dans le système, plus il y a d'argile et plus le verre est altéré (cf. Figure 85). Cette augmentation de l'altération du verre avec la quantité d'argile est concomitante à une baisse de pH. Plus il y a d'argile dans le système et plus le pH décroît. Or il a été montré dans le paragraphe précédent que l'altération du verre est très dépendante du pH. L'augmentation de l'altération du verre en présence d'argile pourrait donc être due à un effet de pH et non à la précipitation de silicates magnésiens comme il l'a été observé dans le cas des carbonates. Afin de statuer sur les mécanismes qui régissent l'altération du verre en présence d'argile, il convient d'étudier en détails les analyses des solutions et les caractérisations des solides.

Compte tenu du grand nombre d'expériences, seules les expériences VA_{320} et V_4A_{640} seront pleinement présentées.

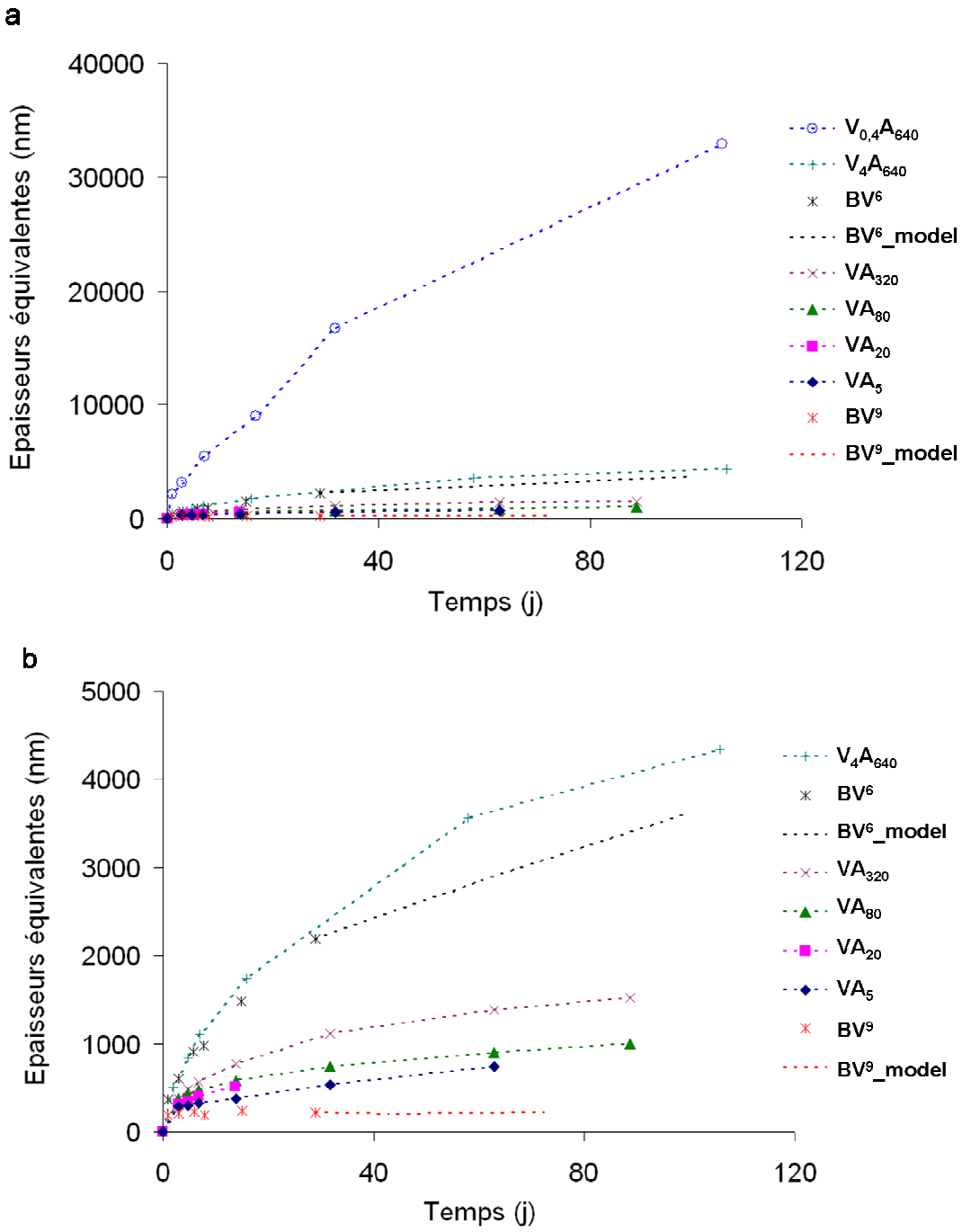


Figure 85 : Epaisseurs équivalentes en bore dans les expériences VA

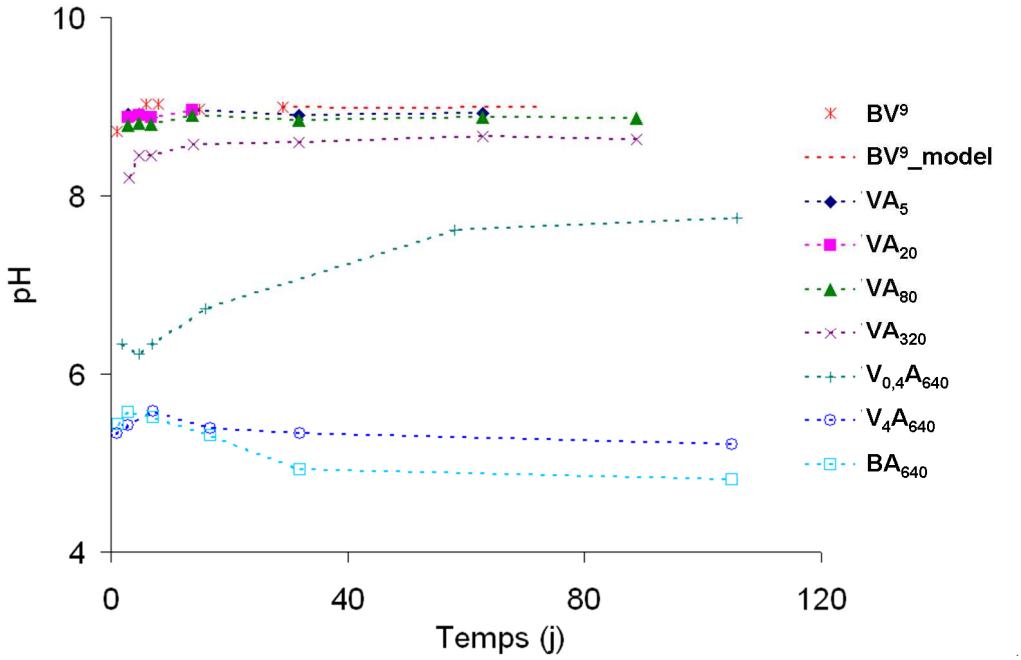


Figure 86 : pH des expériences batch VA à 90°C-

b. Les concentrations en solution

Les concentrations en magnésium et en aluminium sont inférieures au seuil de détection (4.10^{-3} mmol/L) dans les expériences SCOx/eau pure mettant en jeu les plus faibles quantités d'argile (BA_5, BA_{20} et BA_{80} BA_{320}). La concentration en magnésium est également inférieure au seuil de détection dans les expériences VA_5, VA_{20} et VA_{80} et n'est dosable dans l'expérience VA_{320} que les 15 premiers jours. La concentration en aluminium est inférieure au seuil de détection dans l'expérience VA_5 et est proche du seuil de détection dans les expériences VA_{20} et VA_{80} et VA_{320} à toutes les échéances. La similitude des résultats des analyses de solution et des épaisseurs de verre altéré conduit à ne présenter ici que les expériences BA_{320} et VA_{320}, les analyses de solution des autres expériences sont disponibles en annexe 10. Outre ces deux expériences, les expériences mettant en jeu de plus grande quantité d'argile seront également présentées (BA_{640}, V_4A_{640}, $V_{0,4}A_{640}$).

Les concentrations en calcium et en aluminium augmentent au cours du temps dans l'expérience VA_{320} alors que l'aluminium n'est pas dosable dans l'expérience SCOX/eau pure associée (cf. Figure 87). La concentration en calcium croît entre 10 et 30 jours puis cet élément disparaît de la solution. Le magnésium est présent en solution en très faible quantité aux premiers instants de la réaction dans l'expérience VA_{320} tandis que dans l'expérience BA_{320} il n'est dosable qu'à 32 jours. Le magnésium présent en solution peut venir soit des sites échangeables, soit du magnésium de structure.
La présence de silicium en solution dans l'expérience avec argile seule (BA_{320}) prouve que l'argile se dissout. L'apparition du calcium et du magnésium en solution provient de la dissolution de l'argile et leur disparition peut être due soit à l'échange qu'il peut y avoir entre le sodium présent dans les interstitiels initialement et ces éléments, soit à la précipitation d'une phase secondaire.

La Figure 88 montre que le sodium en solution dans l'expérience V_4A_{640} provient principalement de la dissolution du verre comme il l'avait été observé pour l'expérience VA_{320}. Les concentrations en potassium sont plus importantes dans l'expérience BA_{640} mettant en jeu uniquement le SCOx que dans l'expérience V_4A_{640}. Ces concentrations en potassium proviennent de l'ouverture des feuillets d'illite et d'interstratifiés I/S (Rivard, 2012). Les concentrations en magnésium dans les deux expériences sont quant à elles très proches, elles proviennent de l'ouverture des feuillets de chlorite et des interstratifiés I/S (Rivard, 2012). Le calcium est présent en quantité plus importante lorsque le verre est présent dans le système et les concentrations en aluminium et en silicium sont similaires dans les deux expériences. La diminution de l'aluminium en solution dans l'expérience V_4A_{640} montre qu'il y a précipitation de phases secondaires.

La Figure 89 montre que les concentrations en silicium, en sodium et en magnésium sont identiques dans les expérience $V_{0,4}A_{640}$ et BA_{640}. Les concentrations en potassium et en aluminium sont légèrement supérieures dans l'expérience BA_{640} tandis que la concentration en calcium est supérieure dans l'expérience ou le verre est présent.

Dans le cas de la comparaison des expériences VA_{320} et BA_{320}, les pH sont très différents : 8,6 et 5,1 respectivement en fin d'expérience. La même remarque peut être faite dans le cas des expériences V_4A_{640} et BA_{640} : les pH sont de 7,9 et 4,9 respectivement en fin d'expérience. Dans ces deux cas, la différence des évolutions des concentrations en solution peut être due à la différence de pH. A noter que dans le cas des expériences $V_{0,4}A_{640}$ et BA_{640}, les pH en fin d'expérience sont similaires : 5,2 et 4,9 respectivement. Or dans ces expériences, le magnésium et le silicium augmentent en solution. Le fait que le magnésium ne disparaisse pas de la solution comme il l'a été observé dans les chapitres précédents avec l'hydromagnésite et la dolomite montre qu'il n'y a pas précipitation d'un silicate magnésien. Dans l'expérience V_4A_{640}, le magnésium en solution ne diminue qu'à la dernière échéance à laquelle le pH est proche de 8. Dans l'expérience VA_{320} et dans les expériences mettant en jeu moins d'argile, le pH est imposé par le verre. Dans ces expériences, le pH varie de 8,5 à 9 (pH d'équilibre du verre). Le magnésium n'est pas présent en solution ou s'il l'est, il finit par disparaître à courte échéance (< 14 jours). Il est à noter que le magnésium n'est pas présent en solution dans les expériences SCOx/eau pure correspondantes mais le comportement de la fraction argileuse peut être différent entre ces expériences compte tenu de l'écart de pH entre les expériences SCOx/eau pure et verre/SCOx.

L'altération plus importante observée avec les plus grandes quantités de fraction argileuse serait donc due au pouvoir tampon de l'argile qui impose au système un pH très acide qui destabilise le verre. En effet, il a été montré que lorsque le pH diminue le coefficient d'interdiffusion à travers la couche amorphe augmente ce qui conduit à une augmentation de l'altération du verre. Cependant, la non précipitation de silicates magnésiens tels que ceux identifiés lors de l'étude de la dissolution du verre en présence de carbonates demande à être vérifiée par les caractérisations des solides.

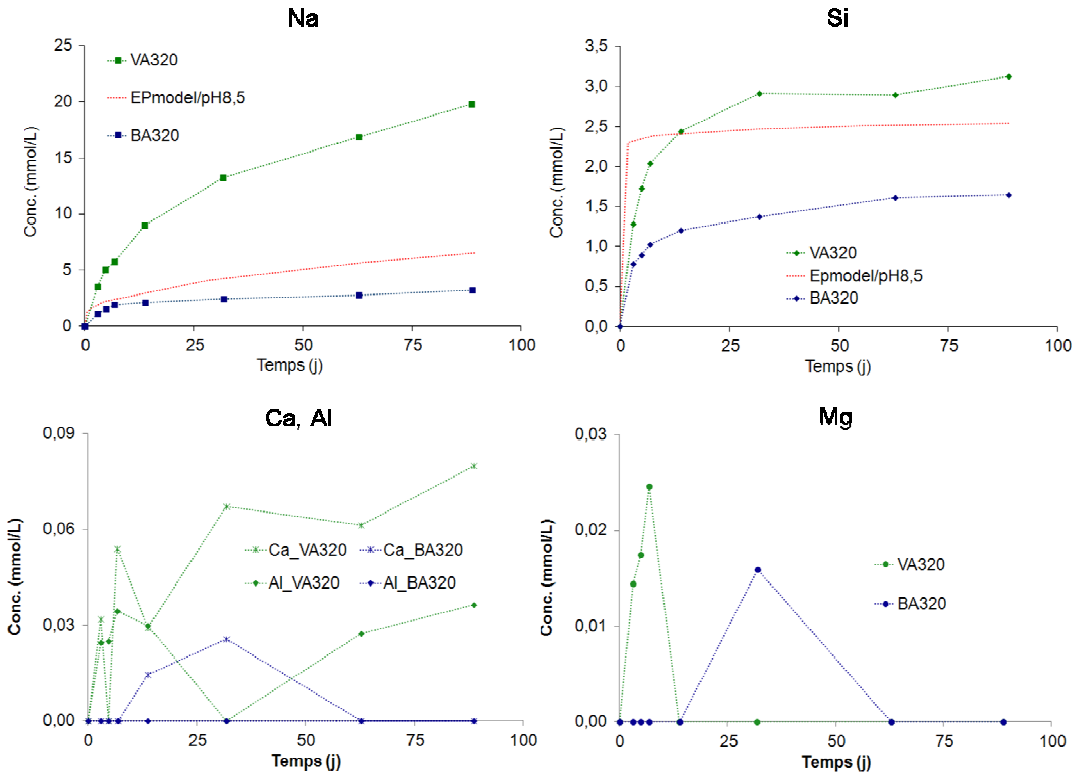


Figure 87 : Comparaison de l'évolution des concentrations en solution dans les expériences BA_{320}, VA_{320}

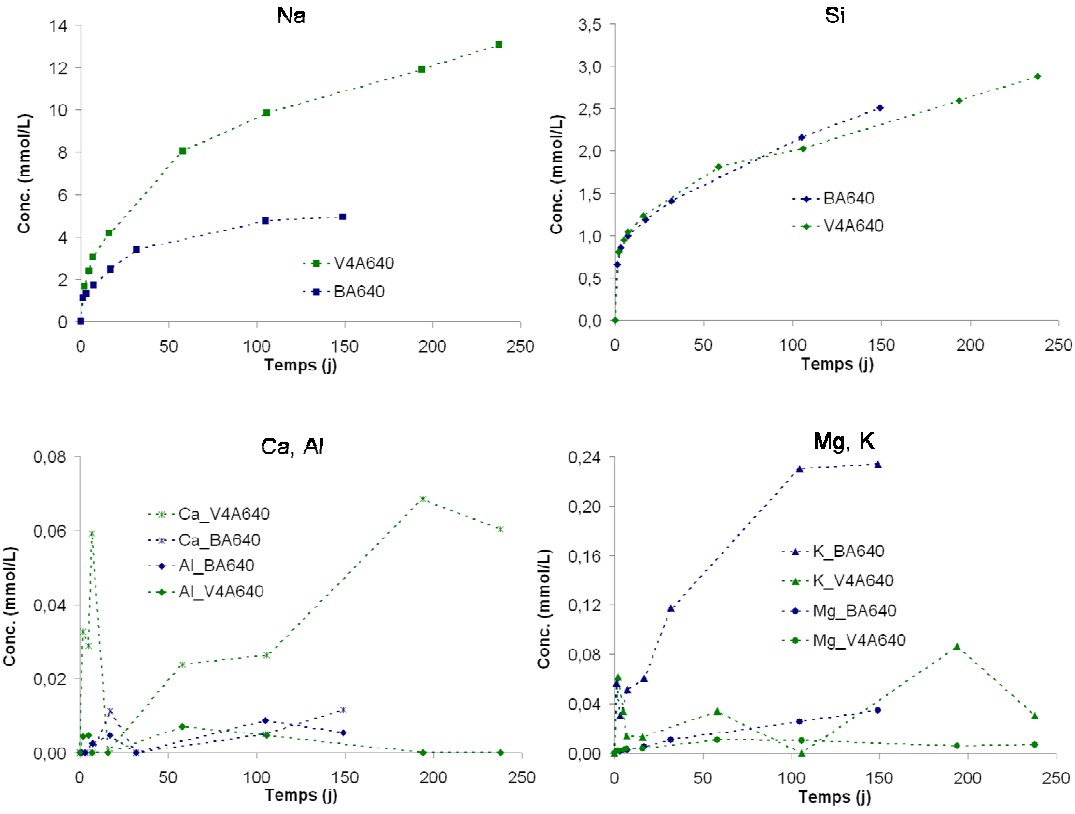


Figure 88 : Comparaison de l'évolution des concentrations en solution dans les expériences BA_{640}, V_4A_{640}

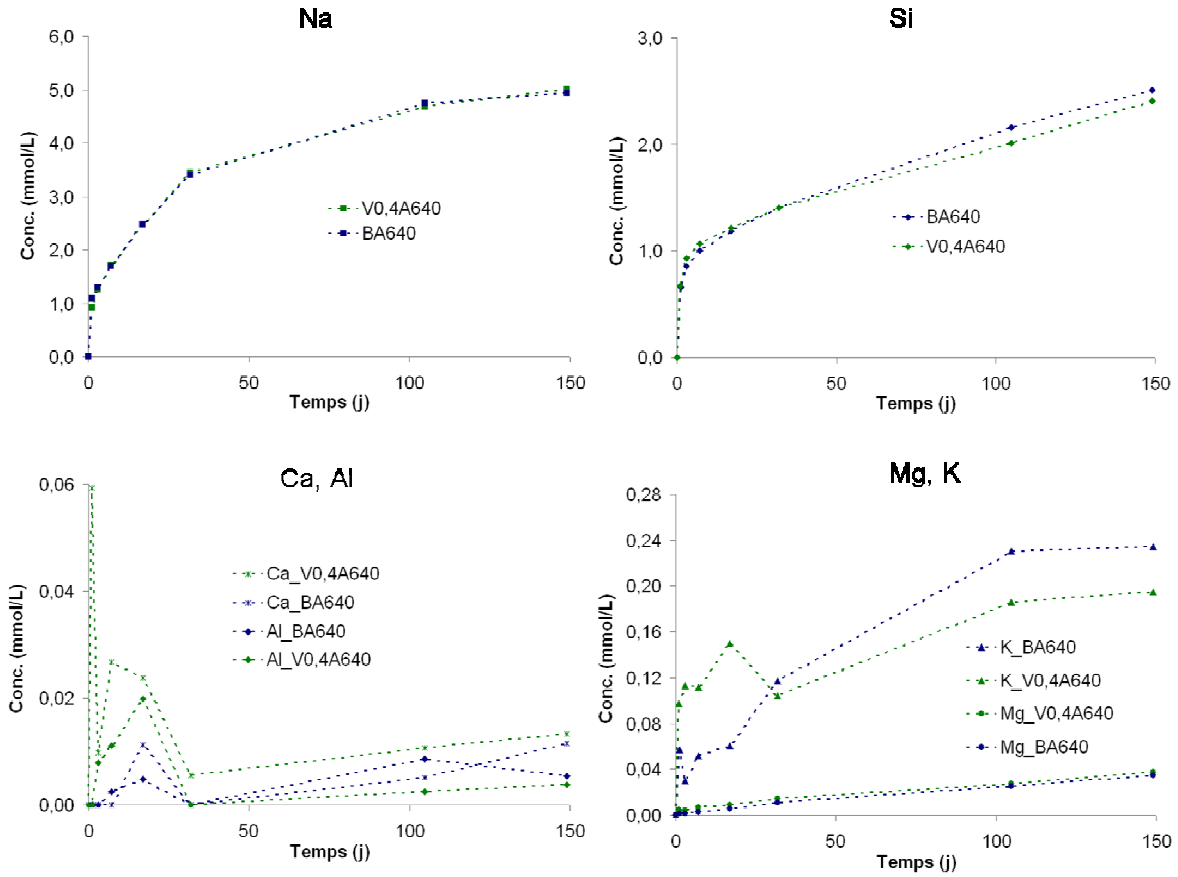


Figure 89 : Comparaison de l'évolution des concentrations en solution dans les expériences BA_{640}, $V_{0,4}A_{640}$

c. La caractérisation des solides

La Figure 91 présente des micrographies MEB issues de différentes expériences verre/SCOx. Sur chaque grain de verre, des fissures sont visibles excepté pour l'expérience VA_5 où les quantités d'argile sont les plus faibles. Ces fissures traduisent la forte épaisseur de la couche amorphe. De l'argile s'est agglomérée en surface des grains de verre. Aucune précipitation de phyllosilicates n'est visible en surface des grains de verre mais les figures de dissolution présentes mettent en évidence la réactivité de ce dernier dans le système (cf. Figure 91.d). A noter que la dissolution de l'argile est visible aux arêtes des hexagones qui sont devenues dentelées (cf. VA_{320}, zoom).

La Figure 92 montre un appauvrissement de la couche amorphe du verre en sodium et en calcium. Le magnésium, le potassium et le fer ne sont pas incorporés dans la couche amorphe du verre et sont seulement présents dans l'argile. Les sections polies ne permettent pas de mettre en évidence la présence d'autres phases que l'argile initiale. Il est à noter que l'argile contient une grande quantité d'aluminium comparé au verre. Par ailleurs l'épaisseur de verre altéré mesurée est comprise entre 5 et 10 µm ce qui est en bon accord avec les analyses de solutions qui donnent une épaisseur de verre altéré de 6,4 µm.

La Figure 90 montre une analyse d'image réalisée par TOF-SIMS sur le monolithe issu de l'expérience $V_{0,4}A_{640}$. L'épaisseur de la couche d'altération est de 20 µm ce qui est deux fois moins important que ce qui a été calculé à partir des analyses de solution (cf. Figure 85). Cette différence peut s'expliquer par le fait que le monolithe était plongé dans l'argile dans cette expérience. Le pH local autour du monolithe a donc pu être plus élevé que celui mesuré en solution ce qui a engendré une plus faible altération. La grande épaisseur de la couche amorphe explique qu'elle se soit décollée de la surface du verre. L'analyse d'image permet de montrer qu'il y a un gradient de bore dans la couche amorphe du verre. De plus, celle-ci est appauvrie en sodium et en calcium. Aucune incorporation de magnésium ni de fer n'est visible. Par contre, le potassium semble s'incorporer dans la couche amorphe au détriment du calcium. Cette incorporation de potassium avait déjà été montrée par B. Thien et Q. Fabry (communication personnelle) et augmentait les propriétés de passivation du verre dans certains cas. L'enrichissement en potassium observé en surface du monolithe ne peut pas être dû à l'argile étant donné que les signaux du fer et du magnésium restent dans le bruit de fond. L'incorporation de potassium par rapport au magnésium et au fer s'explique par les concentrations en solution. En effet, le potassium est dosable à toutes les échéances dans les expériences à pH libre mettant en jeu de l'argile ce qui n'est pas le cas du fer et du magnésium. Ces grandes concentrations de potassium en solution traduisent la réactivité des argiles qui se dissolvent et notamment de l'illite (cf. Tableau 33).

La Figure 93.a montre la comparaison des diffractogrammes DRX avant et après réaction de l'argile avec l'eau pure (BA_{640}) et avec le verre (V_4A_{640} et $V_{0,4}A_{640}$). Dans le cas des expériences V_4A_{640} et $V_{0,4}A_{640}$, il ne semble pas y avoir de différences entre l'argile initiale et l'argile finale en terme de positionnement des pics. La faible différence observée peut s'expliquer par la faible quantité de verre dans la cas de l'expérience $V_{0,4}A_{640}$ où les analyses de solution avaient montré que le verre n'apportait pas une grande contribution aux concentrations en solution (cf. section C.2.b). Dans le cas de l'expérience V_4A_{640} la contribution du verre est visible notamment pour le sodium. Le verre est donc présent en quantité suffisante pour impacter l'argile mais aucun changement n'est visible en diffraction des rayons X. Dans le cas des expériences mettant en jeu plus de verre, les distances interréticulaires de diffraction sont les mêmes que celles de l'argile initiale. Cependant, dans ce cas un protocole de séparation est nécessaire pour s'affranchir de la bosse amorphe du verre. Compte tenu du fait qu'aucune mesure n'a été réalisée avec standard et du problème d'échantillonnage lorsque l'on analyse la poudre, il a été décidé de ne pas comparer les intensités ou les aires des pics de diffraction afin de faire des hypothèses sur la phase susceptible de se dissoudre préférentiellement.

Les spectres infrarouges (Figure 93.b) ne permettent pas non plus de déceler la présence de nouvelles phases. L'apparition d'une bande à 1370 cm^{-1} est due à un résidu de verre. Le quartz et les autres phases sont donc présents en fin de réaction. Seuls trois spectres sont présentés mais ils permettent de balayer les deux cas de figure : verre excédentaire ou argile excédentaire. De plus l'ensemble des spectres infrarouges conduisent aux mêmes conclusions.

L'argile issue des expériences verre/SCOx a subi les mêmes traitements que l'argile issue des expériences SCOX/eau pure (Ethylène glycol, montée en température). Les résultats (cf. Figure 94) montrent que toutes les phases présentes initialement sont encore présentes en fin d'expérience, y compris le quartz et ceci dans toutes les expériences.

Les caractérisations des solides ne permettent pas de mettre en évidence la formation de nouvelles phases telles que les silicates magnésiens identifiés dans les expériences verre/carbonates. Cependant, l'incorporation de potassium dans la couche amorphe a été démontrée par TOF-SIMS. Cette incorporation se fait au détriment du calcium et du sodium.

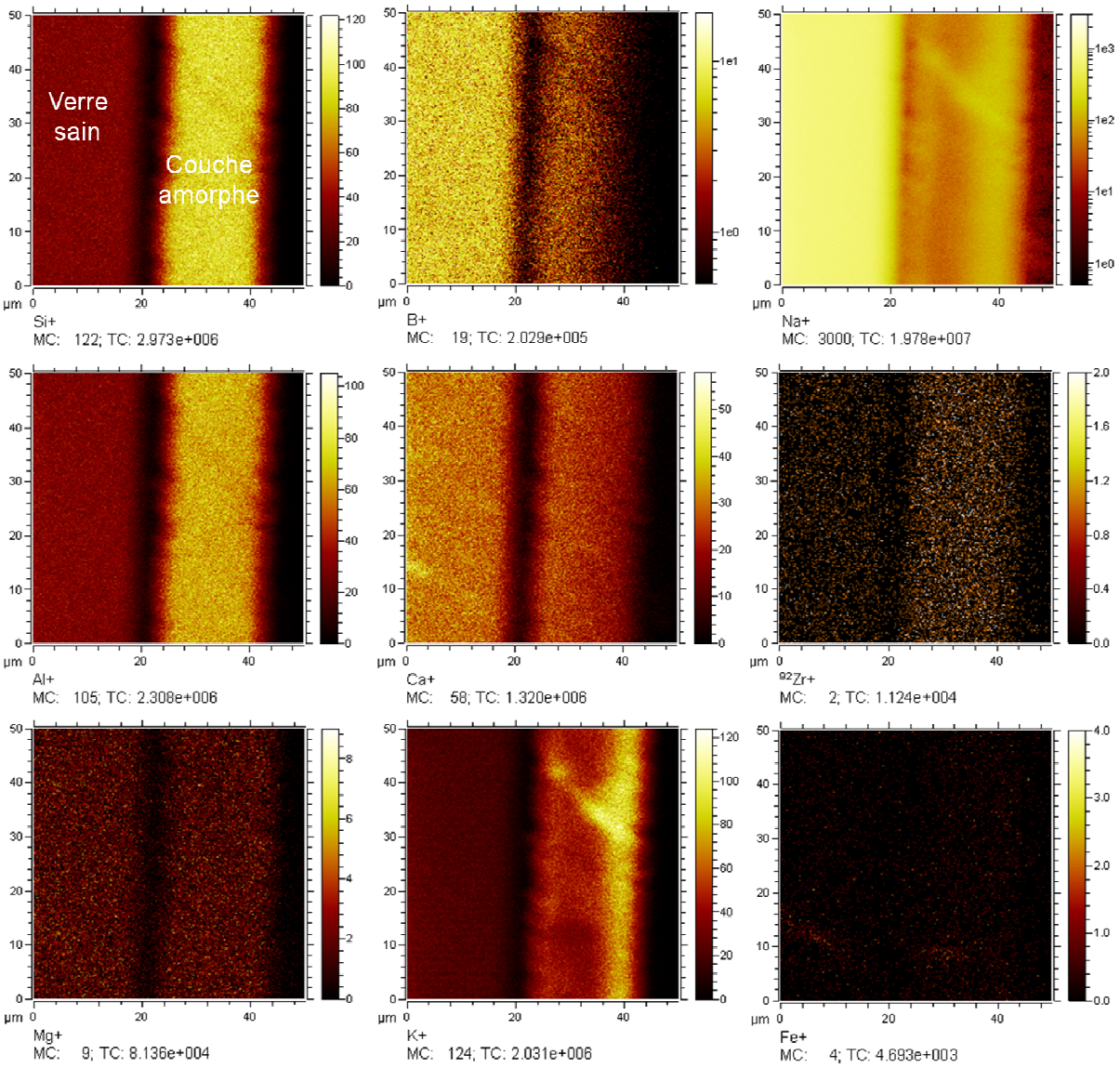


Figure 90 : Analyse d'image réalisée par TOF-SIMS sur le monolithe de verre issu de l'expérience $V_{0,4}A_{640}$ après 149 jours de réaction

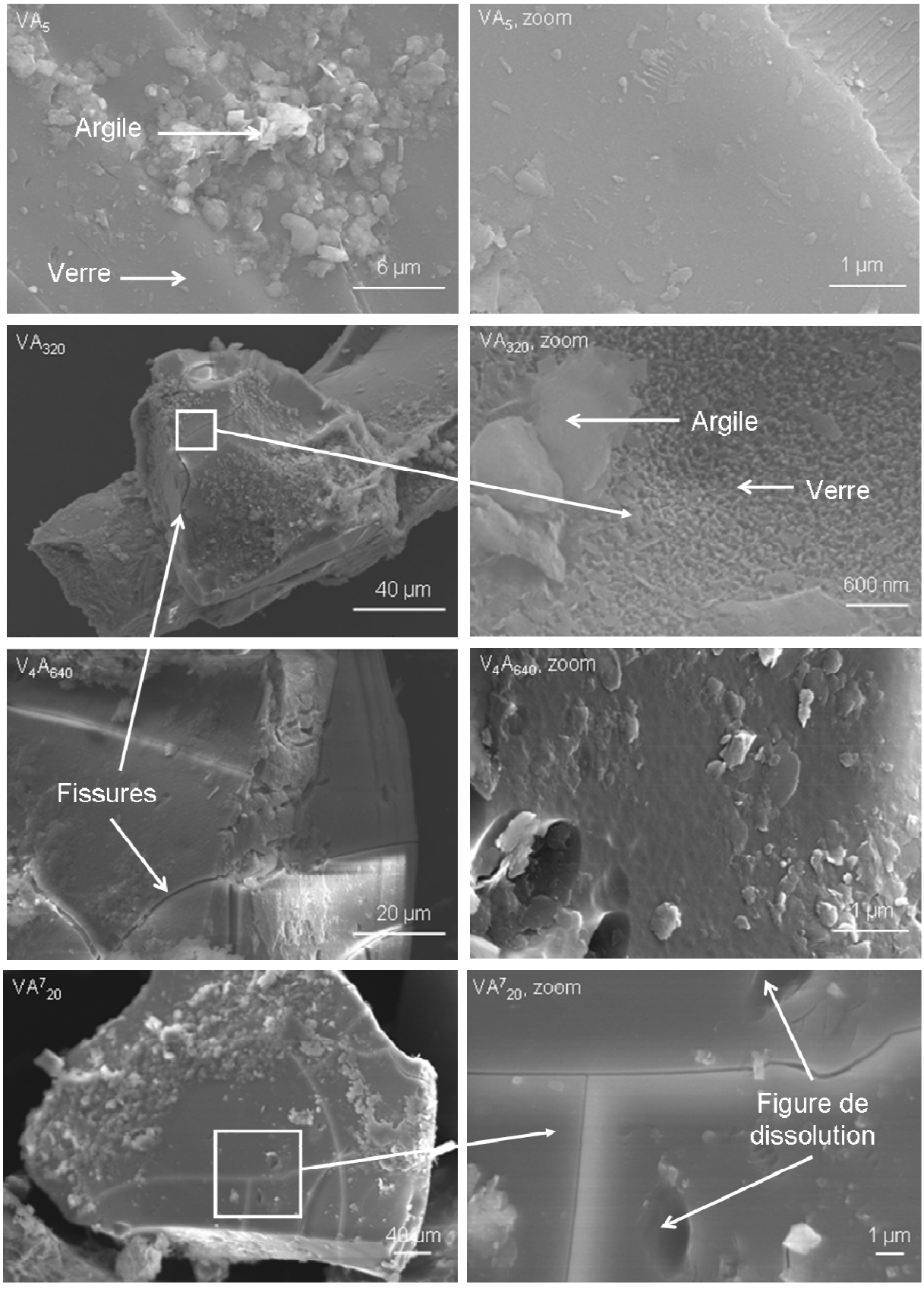


Figure 91 : Micrographies MEB de grains de verre recouverts d'argile issus des expériences VA_5 (63 jours), VA_{320} et VA^7_{20} (89 jours) et V_4A_{640} (238 jours)

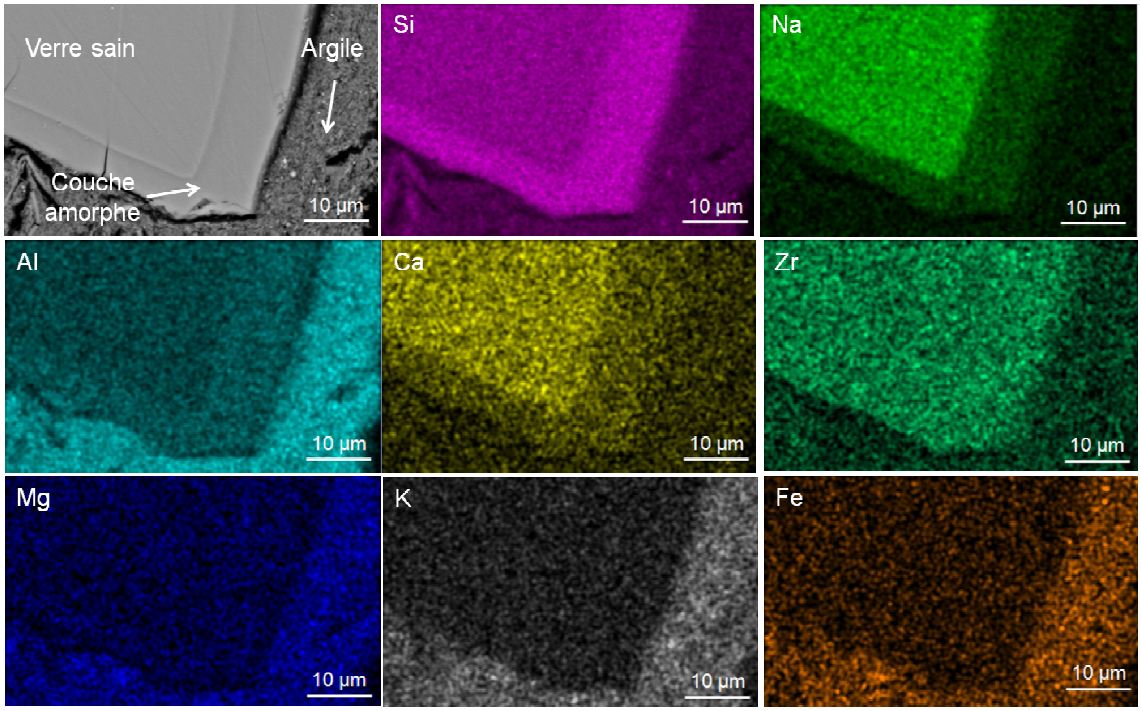


Figure 92 : Micrographie et cartographie MEB d'une section polie d'un grain de verre et d'argile issus de l'expérience V_4A_{640} après 238 jours de réaction

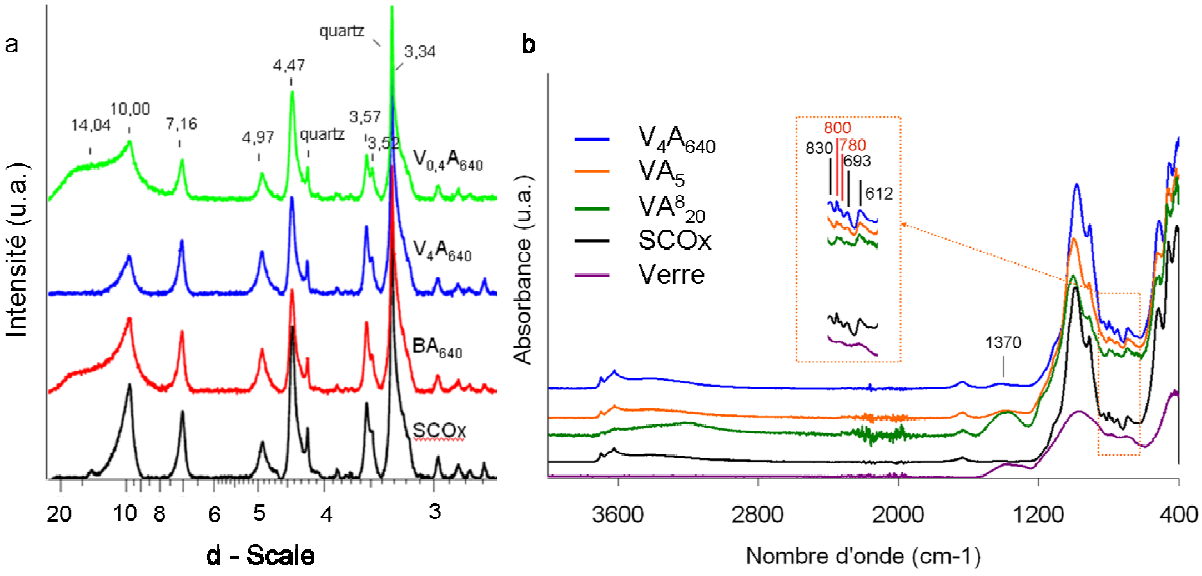


Figure 93 : Diffractogrammes X et spectres IR des expériences SCOx/verre

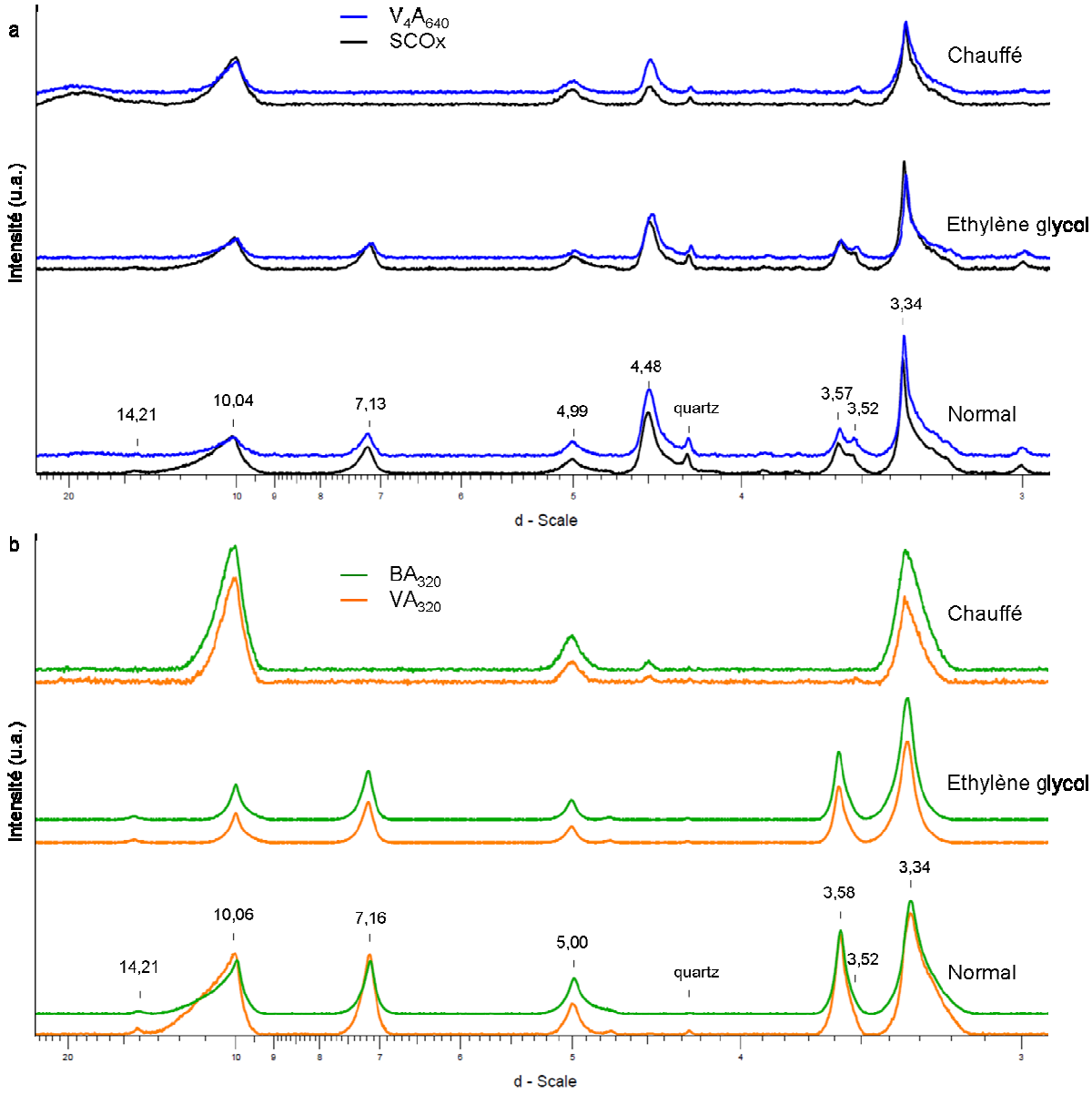


Figure 94 : Comparaison des diffractogrammes X de la poudre ayant subi un traitement à l'éthylène glycol et un traitement thermique, (a) poudre brute (SCOx et V_4A_{640}) ; (b) fraction inférieure à 4 µm (VA_{320} et BA_{320})

3. Discussion sur les caractérisations des expériences

Les caractérisations réalisées sur les expériences verre/SCOx ont permis de montrer que les mécanismes qui régissent l'altération du verre sont différents de ceux identifiés dans les expériences verre/carbonates. En effet, les quantités de magnésium relâchées ne permettent pas de former de silicates magnésiens susceptibles d'entretenir l'altération du verre dans les expériences où le pH le permettrait (i.e. VA_5, VA_{20}, VA_{80} et VA_{320}). Ceci est principalement dû au fait qu'une grande partie du magnésium échangeable a été échangé avec du sodium lors du protocole de purification (cf. Tableau 31). L'essentiel du magnésium vient donc du magnésium de structure. Cependant, la concentration en

silicium dans les expériences verre/eau pure et dans les expériences verre/SCOx est plus élevée que dans les expériences SCOx/eau pure. Dans le cas de l'expérience VA_5, l'altération est trois fois supérieure à l'altération en eau pure au même pH. Cet effet pourrait être dû à la précipitation de phases siliceuses telles que les silicates magnésiens.

La composition de l'argile mesurée par MET a permis de remonter aux quantités de magnésium disponible si toute la fraction argileuse se dissolvait dans les expériences (cf. Tableau 32). Ces quantités sont à comparer aux quantités présentes dans les expériences verre/hydromagnésite, V4/DolA1 et V4/DolA2 qui étaient de 17, 4 et 38 mmol respectivement. Les quantités de magnésium présentes dans les systèmes verre/SCOx sont donc beaucoup moins importantes ce qui peut expliquer la faible altération observée dans les expériences VA_5, VA_{20}, VA_{80} et VA_{320}. Dans les expériences mettant en jeu les plus grandes quantités d'argile (V_4A_{640} et $V_{0,4}A_{640}$), les quantités de magnésium sont similaires aux quantités introduites dans l'expérience V4/DolA1 mais pourtant il n'y a pas de silicates magnésiens qui précipitent en surface du verre (cf. section C.2.c). Cette absence de précipitation de silicates magnésiens s'explique avant tout par le pH mesuré en solution. En effet, dans les deux cas, le pH est acide et inférieur à 8 qui est le seuil de coupure en dessous duquel les silicates magnésiens observés dans les expériences verre/carbonates ne peuvent plus précipiter du fait de l'augmentation de leur solubilité (Jollivet et al., 2012). Le pouvoir tampon de l'argile impose un pH très acide dans le cas de l'expérience $V_{0,4}A_{640}$ ce qui explique les quantités de verre altéré importantes. En effet, il a été montré qu'en eau pure, plus le pH diminuait et plus l'altération du verre augmente du fait de l'augmentation du coefficient d'interdiffusion à travers la couche amorphe (Rajmohan et al., 2010). Dans le cas de l'expérience V_4A_{640}, le pH de la solution est également très acide les premiers jours de la réaction (~ 6) mais remonte progressivement pour atteindre une valeur de 7,9 après 238 jours de réaction (cf. Figure 86). L'altération du verre finit donc par faire remonter le pH. Cette augmentation de pH s'explique par la consommation des protons nécessaires au relâchement du bore et des alcalins (Na^+) en solution. Ainsi, même si la masse d'argile est 10 fois plus importante dans l'expérience V_4A_{640}, c'est le verre qui finira à terme par imposer son pH et donc limiter l'altération. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de l'expérience $V_{0,4}A_{640}$ du fait de la trop faible quantité de verre présente dans le système.

Tableau 31: Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) et des ions échangeables avant et après purification de l'argile

	CEC mEq/100g (chimie sur Pds humide)	CEC mEq/100g (chimie sur Pds sec)	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al
Cox non purifié	15,6	17,7	2,4	2,7	8,9	3,2	<0,02	0
SCOx	24,8	25	18,6	2,0	1,1	1,6	<0,02	1,5

Tableau 32 : Quantité de magnésium totale et en position échangeable présente dans l'argile dans les expériences verre/SCOx

Expériences	V_4A_{640} $V_{0,4}A_{640}$	VA_{320}	VA_{80}	VA_{20}	VA_5
n(Mg) (mmol)	4,0	2,0	$5{,}0.10^{-1}$	$1{,}3.10^{-1}$	$3{,}1.10^{-2}$
n(Mg échangeable) (mmol)	$5{,}1.10^{-2}$	$2{,}6.10^{-2}$	$6{,}4.10^{-3}$	$1{,}7.10^{-3}$	$4{,}0.10^{-4}$

Les mécanismes de l'altération identifiés à partir des analyses des caractérisations de ces expériences peuvent donc être décrits par les équations suivantes :

Déprotonation de l'argile à partir de ses sites de surface :

$$> SOH \rightarrow SO^- + H^+ \quad \textbf{(V-3)}$$

Le pH imposé par l'argile conduit à l'altération du verre qui consomme des protons :

$$Verre + 3H_2O \rightarrow H_4SiO_4(aq) + B(OH)_3(aq) + Na^+ + OH^- \quad \textbf{(V-4)}$$

Le rapport verre/argile détermine ensuite si le verre ou l'argile finit par imposer son pH. Ce rapport est favorable au verre en termes de masse et de surface puisqu'une quantité de verre 10 fois moins importante ou une surface 16 000 fois moins importante suffit à imposer le pH du verre. A noter que dans les expériences présentées ici le soufre n'a pas été dosé. Cependant, cet élément a été dosé dans les expériences à pH imposé à 8 et à 9 (cf. Annexe 10). Il s'avère que dans ces expériences le soufre est présent en solution, ce qui laisse supposer que toute la pyrite issue du COx n'a pas été éliminée par le protocole de purification de l'argilite. Les quantités dosées sont cependant très faibles (0,13 mmol/L maximum) mais le pH peut donc diminuer par formation d'acide sulfurique dû à la dissolution oxydative de cette pyrite. Ce schéma réactionnel demande à être confirmé par la modélisation étant donné que les mécanismes permettant à l'argile de tamponner le milieu n'ont pas été clairement identifiés expérimentalement.

D. Comparaison expériences/modélisations

Les modélisations présentées ici sont préliminaires, l'ensemble des modélisations n'a pas pu être réalisé dans le temps imparti à cette étude.

1. Paramètres de la modélisation

Outre les pôles de la couche amorphe caractéristiques du verre présents dans les calculs précédents, des phases argileuses ont été prises en compte. Ici, on différencie les phases primaires (cf. Tableau 33) des phases secondaires (cf. Tableau 34). Il faut souligner que les phases primaires peuvent également se former au cours de l'altération et donc faire également partie des phases secondaires. La surface spécifique de l'assemblage argileux de départ a été déterminée au LEM de Nancy par BET et est égale à 99 $m^2.g^{-1}$. Les caractérisations des expériences ont montré que les mécanismes engendrant la dissolution accrue du verre en présence d'argile étaient différents de ceux des chapitres précédents. Afin de rendre compte de la dissolution des argiles, des constantes cinétiques ont été implémentées dans le modèle. Ces constantes et énergies d'activations sont basées sur la revue bibliographique de Palandri and Kharaka (2004) (cf. Tableau 35).

Les pourcentages de chaque phase argileuse ne sont pas bien connus et varient en fonction du lieu de prélèvement. Guillemot et al. (2009) donnent 18% d'illite, 26% d'interstratifiés, 3% de kaolinite et 2% de chlorite dans l'unité stratigraphique où l'échantillon utilisé ici a été prélevé, le reste constituant le quartz, les carbonates… (cf. Tableau 1, chapitre 1). La fraction purifiée constituant 50% de la roche hôte, en première approximation, le SCOx a été modélisé par les pourcentages suivant: illite (37%), interstratifiés (53%), kaolinite (6%) et chlorite (4%).

Les cations échangeables (cf. Tableau 36) et les sites de protonation de surface (cf. Tableau 37) ont été pris en compte dans les calculs. La capacité d'échange cationique et la proportion des éléments (Na, K, Ca, Mg) introduites ont été calculées à partir des données expérimentales mesurées au LEM de Nancy (cf. Tableau 31). La population échangeable mesurée par cobaltihexamine indique un enrichissement en sodium (de 14% à 79% equivalents) au détriment du calcium (de 50% à 4%), du magnésium (de 15% à 6%) et du potassium (de 18% à 7%) par rapport à l'argilite initiale. Les coefficients des réactions d'échanges ont été déterminés à partir des données de Gaucher et al., (2009) acquises pour le COx. La densité de sites et leurs constantes de protonation (déprotonation) ont été déterminées à partir des travaux réalisés par Bradbury and Baeyens (1997).

La présence de pyrite résiduelle dans les expériences mise en évidence par le dosage du soufre sur les expériences à pH imposé à pH 8 et 9 nécessite de prendre en compte cette phase dans les calculs à cause de son rôle potentiel sur le pH. Cependant, dans ces expériences, les concentrations en soufre ne dépassent pas 0,13 mmol/L. La pyrite est donc présente en faible quantité d'autant plus que les caractérisations des solides n'ont pas permis de mettre en évidence ni sa présence ni la présence de phases secondaires pouvant être issues de la décomposition de ce minéral. Ainsi, il a été choisi

d'implémenter une quantité arbitraire de pyrite (0,07 g/L) ce qui correspond à environ 0,1% de la masse totale d'argile dans le système. Les phases telles que le gypse sont fortement sous saturées (log K = -3) et ne peuvent donc pas entretenir la dissolution de la pyrite. Cependant, le fait d'équilibrer la pression partielle initiale de dioxygène à la pression atmosphèrique (fug $O_{2(g)}$ = 0,2) à l'instar de ce qui a été fait pour la fugacité de CO_2 sur la dolomite (cf. chapitre 4, section C.1) conduit à la dissolution totale de cette pyrite. Dans ces conditions, une phase ferreuse telle que la nontronite peut précipiter et les sulfates s'accumulent en solution. Ils sont 100 fois supérieurs à ce qui est observé expérimentalement.

Le modèle simple de mise à l'équilibre des argiles n'a pas permis de décrire correctement le pH d'entrée dans les expériences SCOx/eau pure. De même la prise en compte des sites de surfaces n'a pas permis de reproduire les évolutions des concentrations en solution dans ces expériences.

Tableau 33 : Constantes thermodynamiques d'équilibre de formation des phases primaires considérées dans les calculs.

Phase*	Formule	Type	log K[a] 25 °C	log K[a] 100 °C	Réf.[b]
Calcédoine	SiO_2	Oxyde	3,73	2,86	[a]
Chlorite	$Ca_{0,011}Mg_{2,964}Fe_{1,7120}Al_{2,698}Si_{2,633}O_{10}(OH)_8$	Argile	-61,23	-38,95	[b]
Illite	$Mg_{0,25}K_{0,6}Al_{2,3}Si_{3,5}O_{12}(OH)_2$	Argile	-9,03	-2,05	[a]
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Argile	-6,81	-0,95	[a]
Montmor-Na	$Mg_{0,33}Na_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{12}(OH)_2$	Argile	-2,48	-2,24	[a]
Pyrite	FeS_2	Sulfure	24,65	21,23	[a]
Quartz	SiO_2	Oxyde	4,00	3,08	[a]

Tableau 34 : Constantes thermodynamiques d'équilibre de formation des phases secondaires considérées dans les calculs.

Phase	Formule	Type	log K[a] 25 °C	log K[a] 100 °C	Réf.[b]
Anhydrite	$CaSO_4$	Sulfate	4,31	5,39	[a]
Gypse	$CaSO_4.2H_2O$	Sulfate	4,48	4,90	[a]
Nontronite-H	$(Al)_{0.33}Fe_2Si_{3,67}O_{9,67}(OH)_{2,33}$	Argile	12,54	14,63	[a]
$Fe(OH)_{2\,(aq)}$	$Fe(OH)_2$	Oxyde	-20,6	-	[a]
Silicate-Mg	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Argile	-24.14	-18.09	[c]

[a] Les composantes de base sont: Al^{3+}, Ca^{2+}, H^+, H_2O, HCO_3^-, Mg^{2+}, Na^+, $SiO_{2(aq)}$

[b] [a] base EQ3/6; [b] Thermodem (Blanc et al., 2007) ; [c] valeurs déterminées au chapitre 3

* Les phases primiraires peuvent également devenir des phases secondaires

Tableau 35 : Constantes cinétiques de formation des phases primaires considérées dans les calculs (Palandri and Kharaka, 2004).

Phase	Formule	Type	log k ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)	E_a ($kJ.mole^{-1}$)
Chlorite	$Ca_{0,011}Mg_{2,964}Fe_{1,7120}Al_{2,698}Si_{2,633}O_{10}(OH)_8$	Argile	-12,5	88,0
Illite	$Mg_{0,25}K_{0,6}Al_{2,3}Si_{3,5}O_{12}(OH)_2$	Argile	-13,6	22,0
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Argile	-13,2	22,2
Montmor-Na	$Mg_{0,33}Na_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{12}(OH)_2$	Argile	-14,4	48,0

Tableau 36 : Coefficient des réactions d'échange en formalisme de Gaines-Thomas (Gaucher et al., 2009).

	$\log K^{Na/Ca}$	$\log K^{Na/Mg}$	$\log K^{Na/Fe}$	$\log K^{Na/K}$
Coefficient d'échange	0,94	0,85	0,80	1,04

Tableau 37 : Constantes de (dé)protonationen modèle de complexation de surface double couche (Bradbury and Baeyens, 1997)

	CF-W1-OH2[+]	CF-W1-O[-]	CF-W2-OH2[+]	CF-W2-O[-]
log K	4,0	-6,2	8,5	-10,5

La capacité d'échange des sites CF-W1-OH et CF-W2-OH a été fixée à 10% de la capacité d'échange totale (cf. Tableau 31).

2. Les expériences verre/SCOx

Les expériences à pH imposé ont permis de montrer que lorsque l'argile est présente en faible quantité, elle influait peu sur l'altération du verre à pH 6 et 7. La question est donc de savoir si la modélisation rend compte de ce phénomène. La Figure 95 présente les résultats des modélisations de l'expérience VA^7_{20}. Le modèle utilisé est le même que celui de la dissolution du verre en eau pure auquel a été ajouté l'argile. Les évolutions du bore, du sodium, du silicium et du magnésium sont bien décrites par le modèle alors que les concentrations en calcium et en potassium sont fortement surestimées pour le premier élément et fortement sous-estimés pour le second. La sous-estimation du potassium est dû au réajustement du pH qui a été effectué de façon ponctuelle avec du KOH 1N, ce qui rend la prise en compte de cet ajout difficile dans le modèle. L'interphase réactive passivante (IRP) est formée en grande quantité tandis que seul un pôle calcique se forme. Il n'y a donc pas de rétention de sodium dans la couche amorphe comme l'ont montré les caractérisations des solides (cf. Figure 92). La bonne adéquation entre le modèle et l'expérience vient du fait que le modèle a été paramétré en eau pure à pH imposé entre 6 et 10. La contribution de l'argile à ces pH est faible comparée à l'effet de pH. A pH 8 et à pH 9, le rôle de l'argile est plus visible. En effet, ces pH sont proches ou égaux à celui imposé par le verre lors de son altération en eau pure (pH = 9) ce qui limite leur impact sur le verre. Tandis que l'altération du verre est supérieure en présence d'argile dans les expériences, les concentrations en bore sont similaires en modélisation avec ou sans argile.

Les modélisations des expériences VA_{320}, V_4A_{640} et $V_{0,4}A_{640}$ ont été réalisées avec le même modèle que les expériences à pH imposé. Les résultats des modélisations en termes de bore et de pH sont présentés sur la Figure 97. Le pH est surestimé de 4 unités et le bore et le sodium sont sous-estimés de moitié. La valeur des concentrations en solution des autres éléments n'est également pas bien décrite. Cette différence entre la modélisation et l'expérience provient de l'incapacité à reproduire le pH du système et de la dissolution de la fraction argileuse. En effet, lorsque le pH dans la modélisation est imposé au pH expérimental (cf. Figure 98), les concentrations en bore et en sodium sont plus élevées en modélisation sans pour autant rendre compte de la réalité expérimentale. Ce résultat montre que l'effet de la fraction argileuse ne se limite pas au seul effet de pH mais qu'elle joue bien un rôle dans l'altération du verre.

La prise en compte des sites de protonation de surface et de la pyrite seule ne suffisent pas à imposer un pH acide comme il l'est observé dans l'expérience (cf. Figure 97). L'hypothèse selon laquelle une quantité d'acide acétique (issu du protocole de séparation de phase) n'aurait pas été éliminée et imposerait un pH acide ne suffirait pas non plus à expliquer les évolutions des concentrations puisque la modélisation s'est avérée utile pour montrer que la dissolution de l'argile avait un rôle dans la dissolution du verre. Ce rôle avait déjà été supposé grâce aux caractérisations réalisées par TOF-SIMS qui avaient montré une incorporation de potassium issu de l'argile dans la couche amorphe du verre (cf. Figure 90).

Il apparaît donc évident que sans une description approfondie des transformations que subissent les argiles, la modélisation des expériences verre/SCOx ne pourra pas être possible.

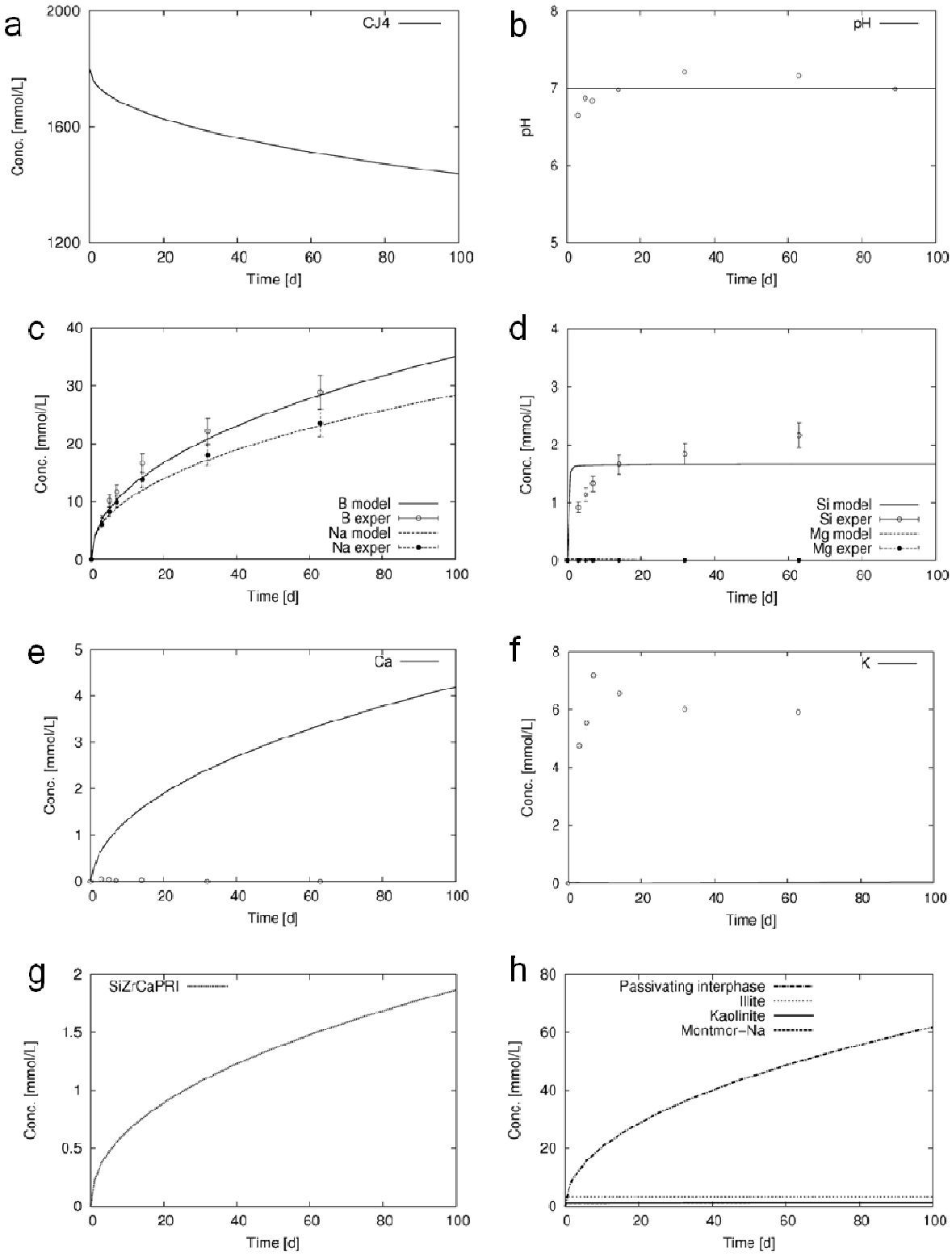


Figure 95 : Comparaison expérience/modélisation des concentrations en solution, du pH et de l'évolution des solides dans l'expérience VA^{7}_{20}

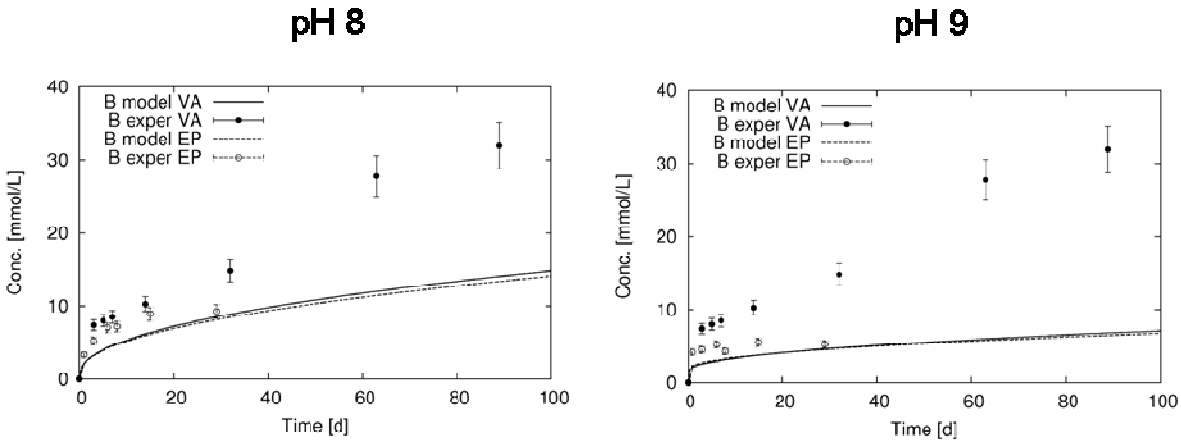


Figure 96 : Concentration en bore dans les expériences verre/SCOx à pH imposé à 8 et 9 (VA^{8}_{20} et VA^{9}_{20} respectivement)

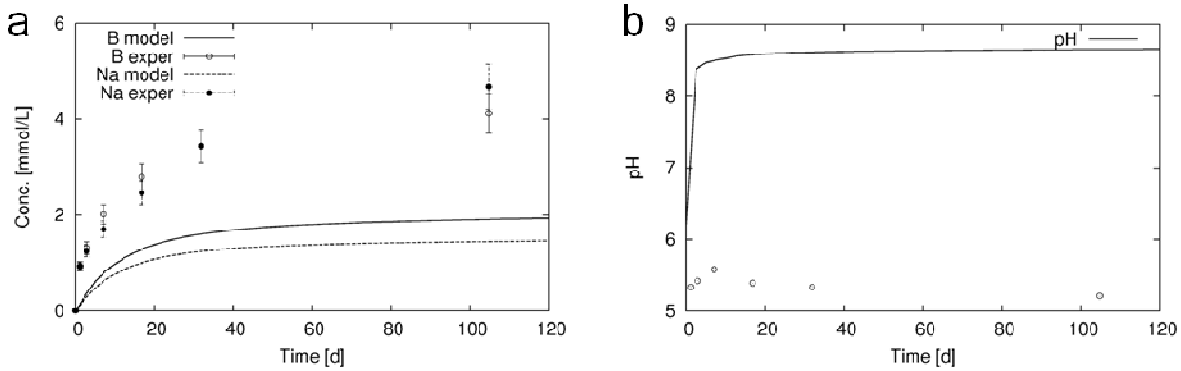


Figure 97 : Comparaison expérience/modélisation du bore, du sodium et du pH dans l'expérience $V_{0,4}A_{640}$

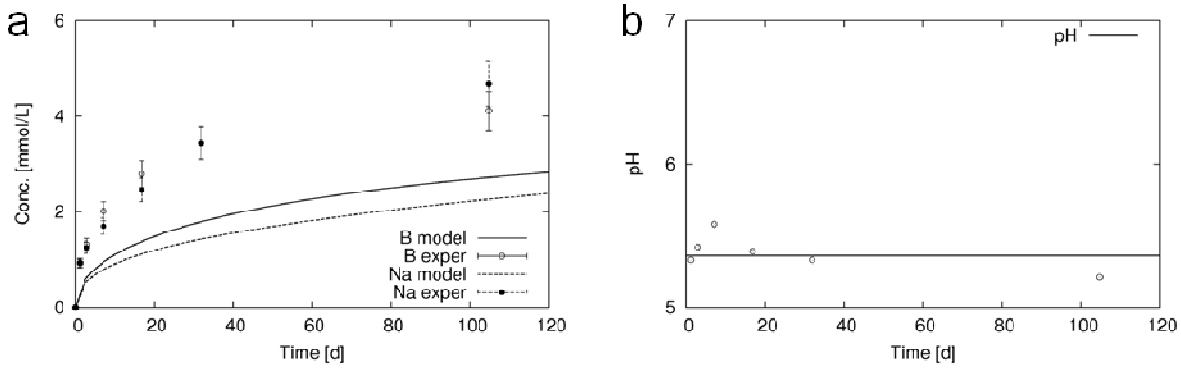


Figure 98 : Comparaison expérience/modélisation du bore, du sodium et du pH dans l'expérience $V_{0,4}A_{640}$ en imposant le pH modélisé à la valeur du pH expérimental (5,36)

E. Conclusions

Ce chapitre visait à étudier l'influence des argiles sur l'altération du verre. En effet, compte tenu de leur abondance dans l'argilite du COx (50% en masse), ce sont ces phases qui sont susceptibles d'apporter le plus de magnésium en solution pour former des silicates magnésiens qui conduisent à une augmentation de l'altération du verre.

Les expériences réalisées ici ont permis de montrer que les quantités de magnésium mobilisables sont relativement faibles compte tenu du fait que l'argile a été échangée au sodium lors du protocole de purification. Malgré cela, l'altération du verre augmente en présence d'argile. Les caractérisations des solutions et des solides ont permis d'écarter l'hypothèse de précipitation de silicates magnésiens tels qu'ils avaient été observés dans les chapitres précédents. En effet, lorsque le pH est inférieur à 8, les analyses de solides mettent en évidence la formation d'une couche amorphe mais la formation de nouvelles phases magnésiennes n'a pas été prouvée. Ceci est en parti dû au pH acide, imposé par la fraction argileuse, lorsqu'elle est présente en quantité importante, qui inhibe la précipitation de telles phases. Les mécanismes qui régissent l'altération du verre en présence d'argile sont donc différents de ceux qui régissent son altération en présence de carbonates magnésiens. Malheureusement, les caractérisations réalisées n'ont pas permis de mettre en évidence le ou les mécanismes qui expliquent cette augmentation de l'altération du verre.

Une démarche préliminaire de modélisation a été entreprise en support des caractérisations pour comprendre le rôle de l'argile dans l'altération. Le pH est plus ou moins acide en fonction de la phase argileuse et/ou de l'assemblage de phases considéré. La faible dissolution des phases argileuses empêche la modélisation de décrire l'évolution des concentrations en solution. La modélisation supporte le rôle prédominant du pH qui contrôle la dissolution du verre ainsi que la non précipitation de silicate magnésien lorsque le pH est inférieur à 7. Le modèle s'est avéré incapable de reproduire l'effet tampon de l'argile à pH 5,5.

La présence de l'argile conduit à une augmentation de l'altération du verre par des mécanismes différents de ceux observés dans les expériences verre/carbonate. La baisse de pH explique en partie cette augmentation de l'altération. Cependant, les mécanismes qui permettent à l'argile d'imposer ce pH acide restent à déterminer. De plus, les expériences à pH imposés ont montré qu'il y avait une différence de quantités de verre altéré à pH 8 et à pH 9 entre les expériences verre/eau pure et verre/SCOx. Les modélisations ont confirmé ce résultat car le fait d'imposer un pH ne permet pas de décrire les quantités de verre altéré excepté autour de la neutralité. Outre le pH qu'elle impose, l'argile joue donc un autre rôle dans l'altération du verre qui reste à déterminer. Deux hypothèses pourraient expliquer cette augmentation d'altération du verre en présence d'argile : la précipitation de silicates magnésiens et la sorption du silicium sur l'argile (De Cannière et al., 1998; Lemmens, 2001). Par ailleurs, les pH acides observés ici ne peuvent pas être transposés au stockage. En effet, les carbonates présents dans la rôche totale jouent un rôle tampon, ce qui explique le pH de 7,2 mesuré en stockage.

L'influence de phases magnésiennes simples sur un verre synthétique a été mise en evidence dans le cas de l'hydromagnésite et de la dolomite. Les mécanismes, expliquant l'augmentation de l'altération du verre, identifiés dans ces expériences sont différents de ceux en présence de phases argileuses. En effet, les argiles sont faiblement réactives et le magnésium de structure n'est donc pas rapidement disponible. Un autre mécanisme qui pourrait limiter l'altération du verre est le transport des espèces solubles à travers les produits de corrosion ferreux. Une investigation du transport réactif qui implique le verre et les minéraux magnésiens est donc nécessaire.

Chapitre 6: Influence du transport sur l'altération du verre : cas de l'hydromagnésite

Certains mécanismes par lesquels le magnésium est susceptible d'augmenter l'altération du verre ont été décrits dans le chapitre 3. Si l'argilite du stockage peut être considérée comme un réservoir infini de magnésium, il est évident que celui-ci n'est pas présent instantanément au contact du verre ou en solution comme il l'a été montré au chapitre précédent. Malgré le fait que les mécanismes soient différents dans le système verre/SCOx à cause du pH acide imposé par l'argile, les mécanismes identifiés dans les systèmes verre/carbonates magnésiens pourraient être prépondérants si l'on considère la rôche totale. Dans ce cadre, la prise en compte du transport est essentielle. Le but des expériences présentées dans ce chapitre est de qualifier notre capacité à quantifier le frein au transport lors de la formation de silicates magnésiens quand du verre est mis en présence d'une source de magnésium (ici l'hydromagnésite). Dans une démarche de complexification itérative du système, il est donc nécessaire de conserver le même minéral magnésien dès lors que les paramètres de transport (i.e. la géométrie du système) sont modifiés. L'hydromagnésite a l'avantage d'avoir une chimie simple et une réactivité suffisante pour être quantifiée sur des temps d'expériences de quelques mois. L'étude menée ici permettra de comparer l'altération du verre lorsqu'il est en contact direct avec l'hydromagnésite à l'effet de l'utilisation d'un fritté inerte pour séparer les deux phases solides. Les modélisations du transport réactif ont considérablement augmenté ces dernières années (MacQuarrie and Mayer, 2005). Plusieurs modélisations mettant en jeu un couplage chimie/transport ont été réalisées sur des systèmes représentatifs des systèmes réels pour les verres (Bacon and Peter McGrail, 2003) et le stockage du CO_2 (Gherardi et al., 2012; Aradottir et al., 2012) par exemple. Cependant, très peu d'études allient couplage chimie/transport et comparaisons expériences/modélisations. Citons par exemple la thèse de Lagneau (2000) sur les variations de porosité, le colmatage et sa rétroaction sur le transport et la chimie. L'originalité réside donc ici dans la confrontation des résultats expérimentaux aux modélisations 2D couplées chimie/transport. Ces dernières sont réalisées avec le modèle GRAAL (Frugier et al., 2008) implémenté dans le code géochimique CHESS/HYTEC (van der Lee et al., 2003).

A. Caractéristiques de la cellule.

Les expériences où la réactivité verre/hydromagnésite est limitée par le transport diffusif des éléments dissous consistent à placer le verre et l'hydromagnésite dans deux compartiments séparés par un fritté chimiquement inerte qui réalise un frein au transport des espèces aqueuses (cf. Figure 99). Les modélisations préliminaires réalisées avec HYTEC sur ce système prévoient une stabilisation des concentrations en solution et du pH après trois mois de réaction. Les concentrations en verre 4 et en hydromagnésite dans chaque compartiment sont celles de l'expérience verre / hydromagnésite à pH libre à 20 cm^{-1} (cf. Tableau 38). Afin de pouvoir comparer les quantités de verre altéré entre les expériences en batch et celles réalisées en cellule de diffusion, il est primordial de conserver les

mêmes rapports (S/V). La cellule est placée dans une étuve : en absence de gradients thermiques, aucun transport convectif n'est à considérer et l'on peut faire l'hypothèse que le seul mécanisme de transport à considérer est la diffusion des espèces aqueuses.

Les cellules de diffusion utilisées sont des cellules expérimentales dont le schéma est donné Figure 99. Les échéances de prélèvements sont ici 1, 3, 7, 14, 48, 91 et 165 jours. Etant donné que ces réacteurs ne permettent pas de faire des prélèvements sans un contact avec l'atmosphère (problème d'échange $CO_{2(aq)} \leftrightarrow CO_{2(g)}$, cf. chapitre 3), un réacteur est utilisé par échéance. L'échéance à 91 jours est doublée.

Les prélèvements ont été effectués simultanément de chaque côté par deux opérateurs afin d'éviter tout transport convectif de solution d'un compartiment vers l'autre. Le fait d'utiliser un réacteur par échéance permet de garantir l'absence de perturbations dues au prélèvement mais aussi d'avoir une analyse de solide à chaque échéance.

Le coefficient de diffusion apparent du fritté (7.10^{-10} m^2/s) a été mesuré par N. Godon (Rebiscoul et al., 2011). Il est cohérent avec un coefficient de diffusion de l'eau dans l'eau à 90°C de 7.10^{-9} m^2/s (Handbook, 1998). Les dimensions du réacteur sont présentées sur la Figure 99, la porosité dans le fritté étant de 10%.

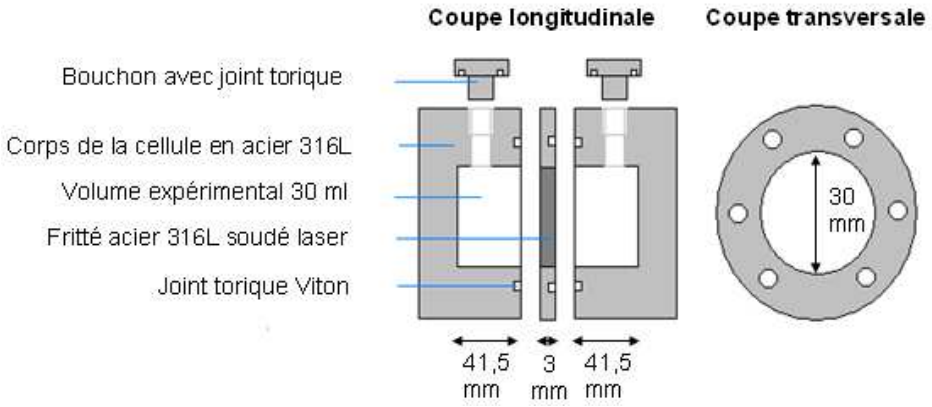


Figure 99 : Schéma de principe du réacteur (Rebiscoul et al., 2011)

Tableau 38 : Conditions expérimentales des expériences verre / fritté inerte / hydromagnésite

Paramètres	V/F/H 1	V/F/H 2	V/F/H 3	V/F/H 4	V/F/H 5	V/F/H 6	V/F/H 7	V/F/H 8	Moyenne
Temps (j)	1	3	7	14	48	91	91	165	
$(S/V)_{verre}$ (cm^{-1})	21,1	21,2	21,3	21,3	20,7	21,4	21,4	21,2	21,2
Verre	SiBNaAlCaZr								
T (°C)	90								
$(Veau)_{verre}$ (ml)	22,5	22,5	22,4	22,5	23,1	22,3	22,3	22,4	22,5
$(Veau)_{hydro}$ (ml)	22,6	22,5	22,2	22,3	23,1	22,3	22,3	22,4	22,5
Réacteur	Inox								
m_{verre} (g)	1,60	1,60	1,60	1,60	1,61	1,61	1,61	1,60	1,60
m_{hydro} (g)	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,36	0.37	0,37
$Verre_{S.spéc.}$ (cm^2/g)	595								
$Hydro_{S.spéc}$ (cm^2/g)	$2,4.10^5$								
S_{verre}/S_{hydro}	$1,07.10^{-2}$	$1,07.10^{-2}$	$1,07.10^{-2}$	$1,07.10^{-2}$	$1,08.10^{-2}$	$1,08.10^{-2}$	$1,08.10^{-2}$	$1,07.10^{-2}$	$1,07.10^{-2}$

B. Résultats expérimentaux.

1. Les analyses chimiques de solution.

a. Présentation des résultats.

Les pH des solutions ont été mesurés après le prélèvement de la solution dans les réacteurs à 90°C. Les pH mesurés à l'échéance 1 sont proches de ceux mesurés pour l'hydromagnésite en eau pure (pH = 8,6) et du verre 4 en eau pure (pH = 9). Le pH atteint une valeur stationnaire à partir de 48 jours de réaction autour de 8,3.

Les concentrations en bore des deux compartiments augmentent concomitamment au cours du temps (cf. Figure 100). Les concentrations en bore du compartiment verre restent toujours légèrement supérieures à celles du compartiment hydromagnésite. Les mêmes observations sont faites sur le sodium. Le dispositif en cellule affecte davantage les concentrations en calcium (cf. Figure 100), en silicium et en magnésium (cf. Figure 100). Les concentrations en calcium et en silicium sont plus élevées du côté verre et les concentrations en magnésium et carbonates sont plus élevés du côté hydromagnésite. A noter que ces éléments sont à différencier du bore puisqu'ils peuvent précipiter sous forme de phases secondaires. Les concentrations en aluminium ont été dosées à toutes les échéances mais elles sont inférieures à 0,007 mmol/L (L.D.).

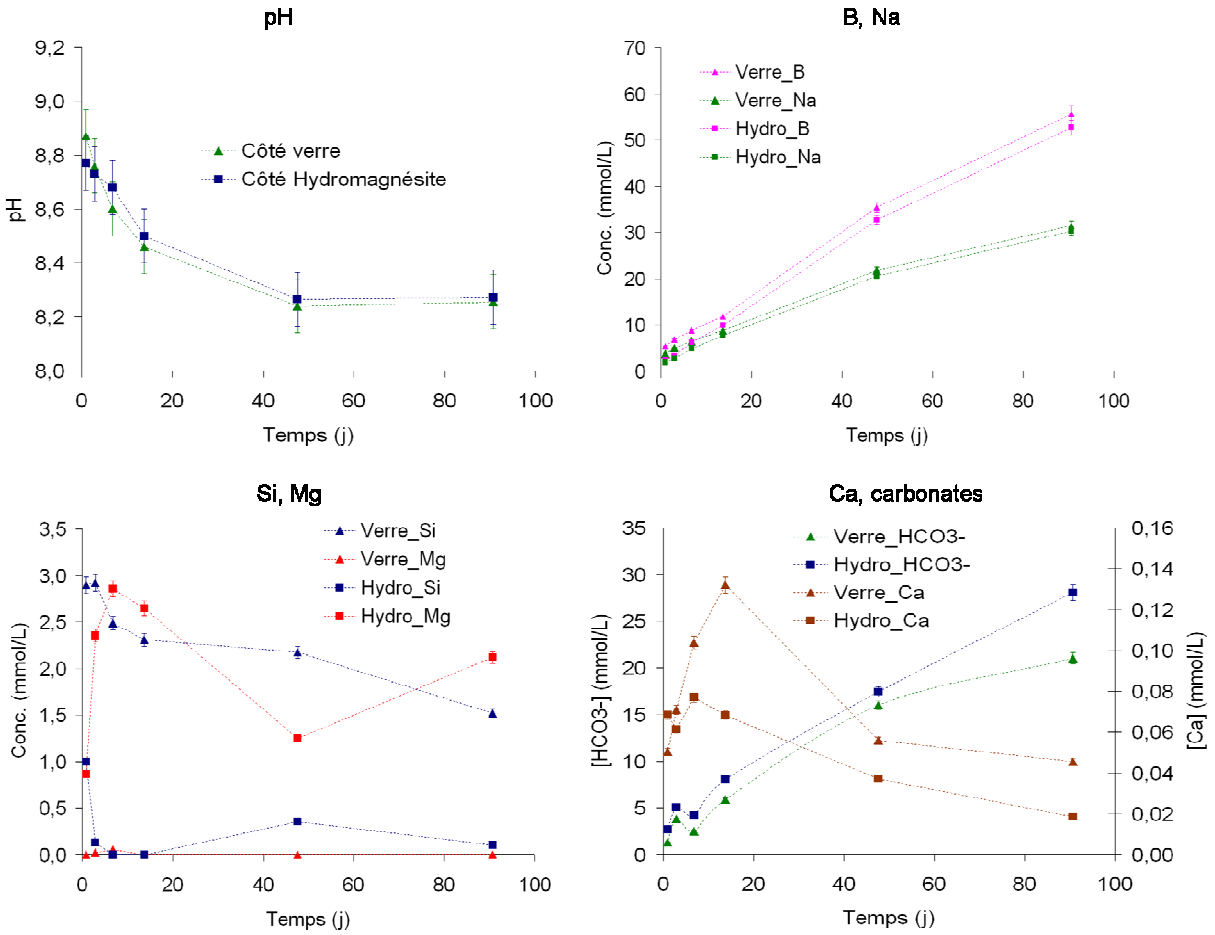


Figure 100 : Evolution du pH et des concentrations en solution en fonction du temps dans les deux compartiments du réacteur (V/F/H 6).

b. Discussion relative aux résultats des analyses chimiques.

Le pH est plus élevé de 0,03 unité dans la zone hydromagnésite par rapport à la zone verre à partir du septième jour (cf. Figure 100). Compte tenu des incertitudes sur la mesure du pH (0,1 unité), ce résultat n'est pas significatif. L'homogénéité des pH est atteinte dès trois jours de réaction.

Le bore est un bon traceur de la diffusion à travers le fritté puisqu'il ne recondense pas sous forme de phases secondaires. Les compartiments verre et hydromagnésite s'équilibrent rapidement car les quantités en bore fournies par le verre au cours du temps sont petites devant la capacité du fritté à ralentir la diffusion du bore. La différence de concentration en bore qui persiste entre les deux compartiments reflète la concurrence entre la cinétique d'altération du verre et le temps de diffusion du bore au travers du fritté. Si un colmatage du fritté avait lieu, l'écart de concentration entre les deux compartiments devrait augmenter. Ceci n'est pas observé après 91 jours de réaction.

Les concentrations en calcium ne s'équilibrent pas au cours de l'expérience. Contrairement au bore, le calcium peut recondenser sous forme de carbonates de calcium et s'incorporer dans les interfoliaires de certaines phases argileuses comme les smectites (cf. chapitre 3). La perte de carbonates à la

dernière échéance peut s'expliquer soit par un dégazage dû à la perte d'étanchéité du réacteur soit par la précipitation de phases carbonatées (i.e. aragonite, calcite, magnésite). Un gradient de concentration en silicium et en magnésium apparaît dès les premières mesures et perdure pendant toute l'expérience. Ce gradient peut s'expliquer par la précipitation de phases secondaires.

Les gradients de concentration des espèces soumises à précipitation ne sont donc pas seulement dus à une limitation au transport liée au fritté mais aussi à la précipitation de phases secondaires.

2. Caractérisations des solides.

La poudre issue de chaque expérience a été caractérisée par MEB et DRX. Le fritté a été observé au microscope optique ainsi qu'au MEB environnemental sur chacune de ses faces. Enfin, la poudre à l'intérieur du fritté qui n'est pas caractérisable par MEB ou DRX a été analysée par ICP-AES après une attaque acide.

La Figure 101.a montre que les grains de verre sont uniformément altérés. On ne distingue pas de phyllosilicates en surface du verre à 48 jours (Figure 101.b) mais les craquelures observées en surface des grains de verre à 91 jours montrent que la couche amorphe en surface du verre est assez épaisse pour commencer à se délaminer (Figure 101.a). Les analyses EDS (Figure 101.e) montrent qu'un carbonate de calcium s'est formé à la fois du côté verre et du côté hydromagnésite. Cependant ce carbonate n'a pas été observé au MEB du côté verre à la dernière échéance, à 91 jours. Les analyses EDS réalisées sur la poudre du côté hydromagnésite montrent la présence de silicium.

La Figure 102 montre une section polie d'un grain de verre issu de l'expérience V/F/H 6. Elle permet de mesurer une épaisseur de verre altéré de 2,1 µm à 91 jours. Ce résultat est en accord avec l'épaisseur calculée, 2,23 ± 0,2 µm, à partir des analyses de solution dans l'expérience V/F/H 6. La cartographie montre l'existence d'une zone appauvrie en sodium et en calcium (cf. Figure 102). Par ailleurs, aucune incorporation de magnésium dans la couche amorphe n'est visible. La comparaison entre les épaisseurs de verre altéré mesurées par MEB et les épaisseurs calculées à partir des analyses de solution est présentée Tableau 39. Il y a une bonne corrélation entre les épaisseurs calculées et mesurées sur les échéances à 48 et 91 jours. Pour les autres échéances, la mesure effectuée à partir de la micrographie MEB surestime l'épaisseur calculée à partir des analyses de solution d'un facteur 1,5 à 4.

Outre la poudre présente dans les réacteurs, la poudre collée au fritté et le fritté lui-même ont été observés au MEB environnemental (cf. Figure 103). Les analyses chimiques montrent que les phases observées sont composées de silicium, de magnésium, de sodium et d'aluminium. Cependant, les teneurs (cf. Tableau 40) sont différentes si ces phases précipitent sous forme d'amas (Figure 103.b) ou directement en surface du fritté (Figure 103.d). La différence qui est observée vient de la mesure des éléments du fritté (Cr, Fe, Ni, Mo) qui sont analysés en plus grande quantité dans le cas de l'amas que lors de la précipitation de surface. Dans ces conditions, il convient de raisonner en termes de

rapport d'éléments. Le rapport Mg/Si est plus grand dans l'amas que pour les phases précipitées en surface. Il est impossible de caractériser plus ces phases étant donné leur faible quantité.

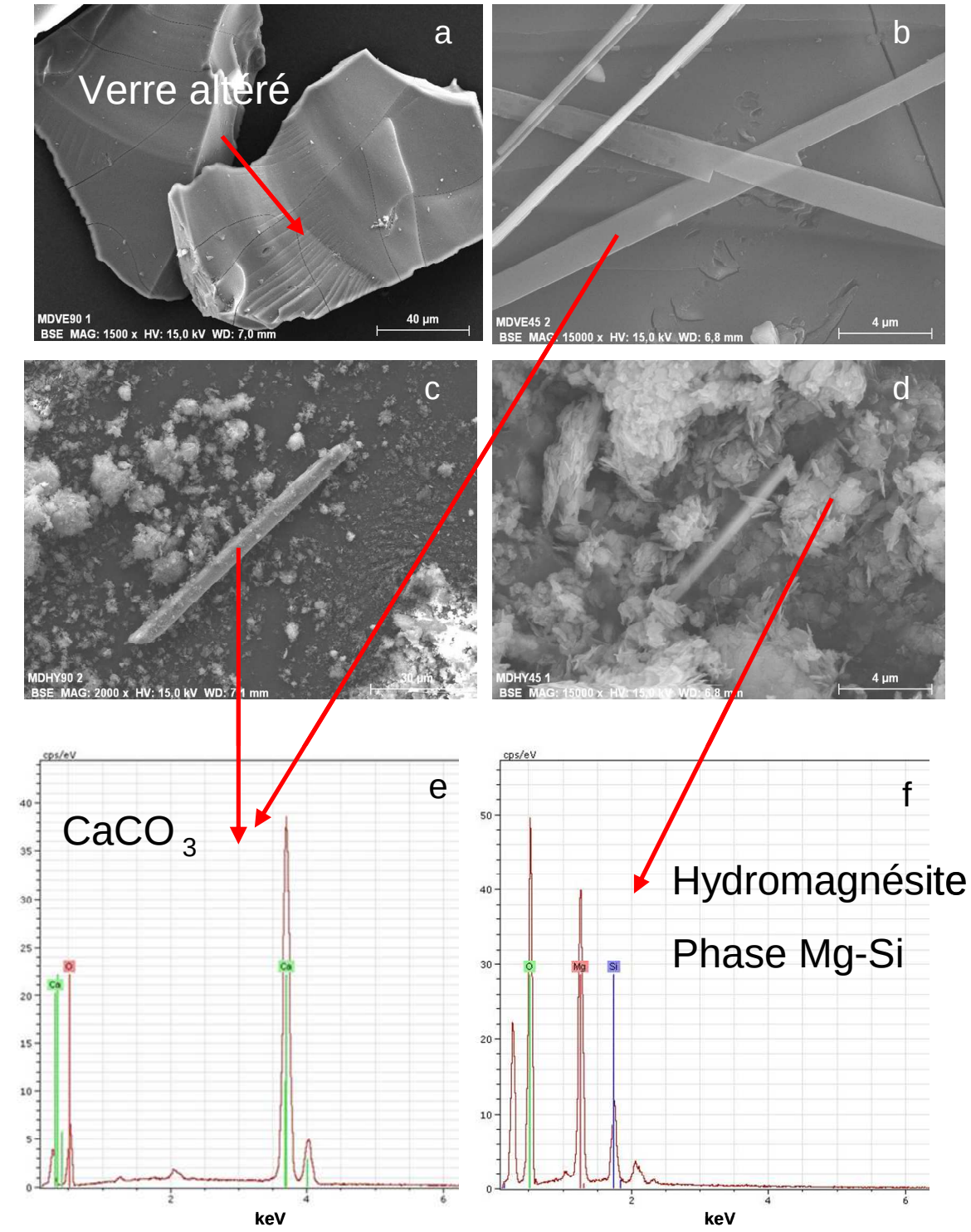


Figure 101 : Micrographies MEB a : fragments de verre à 91 jours (V/F/H 6), b : calcite en surface de fragments de verre à 48 jours, c : carbonate de calcium au milieu de l'hydromagnésite à 91 jours (V/F/H 6), d : carbonate de calcium au milieu de l'hydromagnésite à 48 jours, e : analyse EDX des barreaux, f : analyse EDX des amas

Tableau 39 : Comparaison des épaisseurs de verre altérées mesurées par MEB et calculées à partir des concentrations en bore en solution

Temps (j)	Expériences	Epaisseurs (µm) solution	Epaisseurs (µm) MEB
1	V/F/H 1	0,20 ± 0,05	0,32
3	V/F/H 2	0,25 ± 0,06	0,96
7	V/F/H 3	0,33 ± 0,08	1,07
14	V/F/H 4	0,45 ± 0,11	1,22
48	V/F/H 5	1,37 ± 0,14	1,57
91	V/F/H 6	2,23 ± 0,23	2,14
91	V/F/H 7	1,47 ± 0,15	1,61

Tableau 40 : Quantification des phases secondaires analysées à 91 jours par MEB environnemental (% atomique)

	Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**Ca**
amas	33	11,4	1,7	14,4	0,4
surface	19	25,2	4,5	36,2	1
	Cr	**Fe**	**Ni**	**Mo**	**Mg/Si**
amas	8	26,3	4,4	0,4	0,79
surface	3,6	8,6	1,6	0,4	0,7

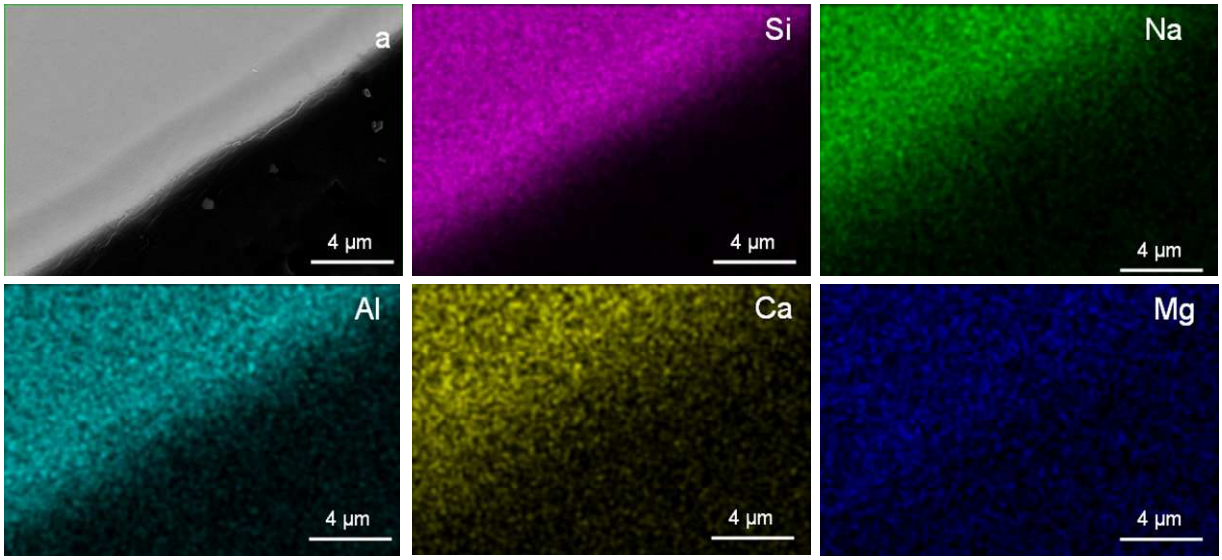


Figure 102 : Cartographie MEB d'une section polie de verre à 91 jours issu de l'expérience V/F/H 6.

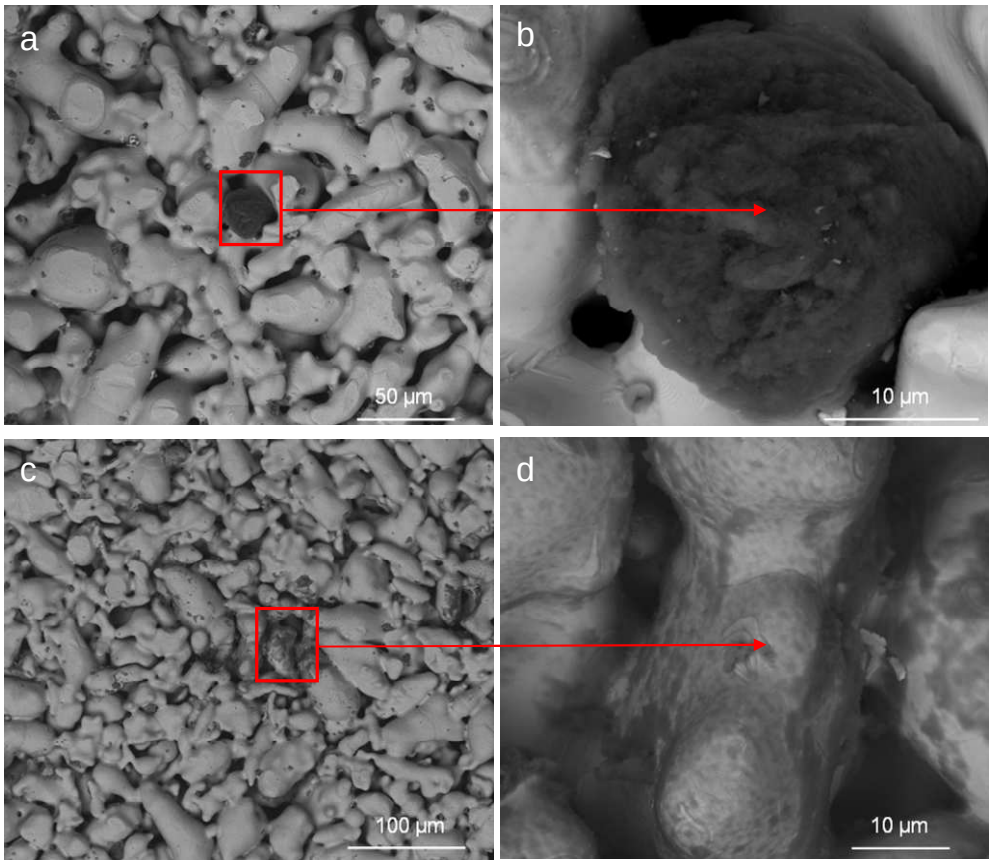


Figure 103 : Micrographies réalisées par MEB environnemental de la surface du fritté côté verre (V/F/H 6) ; a : amas en surface du fritté, b : zoom sur l'amas, c : précipitation de phases en surface du fritté, d : zoom sur les précipités.

La Figure 104 montre le côté du fritté en contact avec l'hydromagnésite. Le silicium et le magnésium sont les éléments qui ont été identifiées par l'analyse EDS. Dans certains cas, le sodium est présent. La phase Mg-Si précipite en surface du fritté (cf. Figure 104.c) mais aussi en surface de l'hydromagnésite. Le rapport Mg/Si donné par la quantification effectuée sur la poudre est de 1,4 ± 0,1. Ce rapport supérieur à 1 peut s'expliquer par une présence résiduelle d'hydromagnésite et souligne l'intimité du lien entre les deux phases.

La Figure 105.a présente le diffractogramme DRX de la poudre issue du compartiment hydromagnésite après 91 jours de réaction. Ce diffractogramme montre que l'hydromagnésite est toujours présente à cette échéance. Il est possible que de la magnésite se soit formée mais le pic le plus intense ne diffracte pas exactement à la bonne distance interréticulaire. En ce qui concerne le côté verre, un carbonate de calcium (la calcite) et un silicate magnésien se sont formés. La largeur de la bosse de diffraction rend une identification fine impossible mais le silicate formé pourrait être la stevensite ou la sepiolite. Une partie de la poudre est restée collée aux parois du fritté lors du séchage. Cette poudre a été récupérée et analysée par DRX, les résultats sont présentés sur la Figure 106. La calcite est présente cette fois des deux côtés du fritté, de même que le silicate magnésien. L'hydromagnésite n'est plus visible et la magnésite ne semble pas avoir précipité. Là

encore, la détermination exacte des silicates magnésiens formés apparaît impossible par l'analyse DRX seule. Une information importante est cependant apportée par le test à l'éthylène glycol qui montre qu'il y a une ou des smectites dans les phases formées. Ce ne sont cependant pas les seuls silicates magnésiens formés puisqu'une partie du pic n'est pas sensible à ce test. Les analyses DRX ont été réalisées sur l'ensemble des poudres issues des compartiments du réacteur mais également sur les poudres restées en surface du fritté. Les phases identifiées et la méthode d'identification de ces phases pour chaque échéance sont répertoriées dans le Tableau 43.

Outre la calcite, aucun autre carbonate de calcium n'a été identifié de manière formelle. Il est à noter que l'hydromagnésite est présente pendant toute l'expérience du côté où elle a initialement été introduite. De plus, la présence de calcite n'a pas pu être mise en évidence du côté verre à l'échéance de 48 jours. Cependant, étant donné qu'elle est présente aux échéances précédentes et suivantes, il est probable qu'elle le soit également à 48 jours, sûrement en faible quantité.

Des phases secondaires peuvent avoir précipité à l'intérieur du fritté (carbonates de calcium, carbonates de magnésium et silicates magnésiens). Cette information reste inaccessible par imagerie ou DRX : découper le fritté en acier inoxydable sur sa tranche entrainerait la dégradation des phases secondaires. Afin de déterminer leur composition, une attaque acide a donc été réalisée.

3. Attaque acide

Le support des frittés a été découpé par une tronçonneuse sous eau. Les frittés libérés de leur support ont ensuite été pesés avant de subir l'attaque. Les frittés sont placés dans un mélange d'acide nitrique (3 mol/L) et d'acide fluoridrique (0,08 mol/L) jusqu'à coloration de la solution d'attaque révélatrice de la destruction de la matrice. Trois attaques identiques ont été réalisées sur chaque fritté. Les solutions ainsi collectées ont été analysées par ICP-AES.

Le bain d'acide empêche la recondensation de la silice. Les résultats sont donnés dans le Tableau 41 et le Tableau 42. Le bore est présent en faible quantité. Les quantités de calcium mesurées sont inférieures au pourcent. Les éléments prédominants sont le silicium et le magnésium. Les quantités de silicium extraites du fritté sont les mêmes quelle que soit l'échéance alors que les quantités de magnésium augmentent au fur et à mesure de l'avancement de la réaction (cf. Tableau 41). Il est à noter que du silicium est encore analysé au troisième lavage. Ce silicium réprésente 1% de la concentration en élément ce qui correspond à la teneur de silicium dans l'acier inoxydable 316L. Il est donc impossible de déterminer la stœchiométrie des phases formées par cette méthode. Outre le silicium et le magnésium, l'aluminium et le sodium ont également été dosés. A l'instar du silicium, l'aluminium est encore présent dans le fritté après trois attaques acides, ce qui n'est pas le cas du sodium. Ces analyses montrent que la ou les phases présentes dans le fritté sont des silicates magnésiens pourvus d'aluminium et de sodium. La calcite ne précipite pas dans le fritté.

Tableau 41 : Masse d'élément (mg) présent à l'intérieur du fritté au cours des expériences V/F/H

Eléments/Temps (j)	1	3	7	15	48	91
Si	3,66	4,80	4,31	3,97	4,08	3,63
B	-	-	-	0,07	0,30	0,31
Na	0,21	0,21	0,12	0,21	0,50	0,40
Al	0,33	0,48	0,43	0,38	0,29	0,81
Ca	0,05	0,08	0,08	0,08	0,23	0,20
Mg	0,44	1,34	2,29	3,23	12,58	17,36

Tableau 42 : Pourcentage molaire des éléments issus de la poudre à l'intérieur du fritté

Eléments/Temps (j)	1	3	7	15	48	91
Si	76,2	67,0	56,7	46,2	19,9	14,0
B	0,0	0,0	0,0	2,1	3,8	3,1
Na	5,3	3,6	1,9	3,0	3,0	1,9
Al	7,2	7,0	5,9	4,6	1,5	3,2
Ca	0,7	0,8	0,7	0,7	0,8	0,5
Mg	10,6	21,6	34,8	43,4	71,0	77,3
Mg/Si	0,1	0,3	0,6	0,9	3,6	5,5

Tableau 43 : Phases formées identifiées dans le système à chaque échéance

Matériau		**hydromagnésite**		**Fritté**		**verre**	
Expérience	Temps (j)	Calcite	Si-Mg	Calcite	Si-Mg	Calcite	Si-Mg
V/F/H 1	1	non	non	non	Attaque acide	non	non
V/F/H 2	3	MEB	non	non	Attaque acide	MEB	non
V/F/H 3	7	MEB	MEB	non	Attaque acide	MEB	non
V/F/H 4	14	MEB	MEB	non	Attaque acide	non	non
V/F/H 5	48	MEB	MEB	non	Attaque acide	MEB, DRX	MEB
V/F/H 6	91	MEB, DRX	MEBe, DRX	non	Attaque acide	DRX	MEBe, DRX
V/F/H 7	91	MEB, DRX	MEBe, DRX	non	Attaque acide	DRX	MEBe, DRX

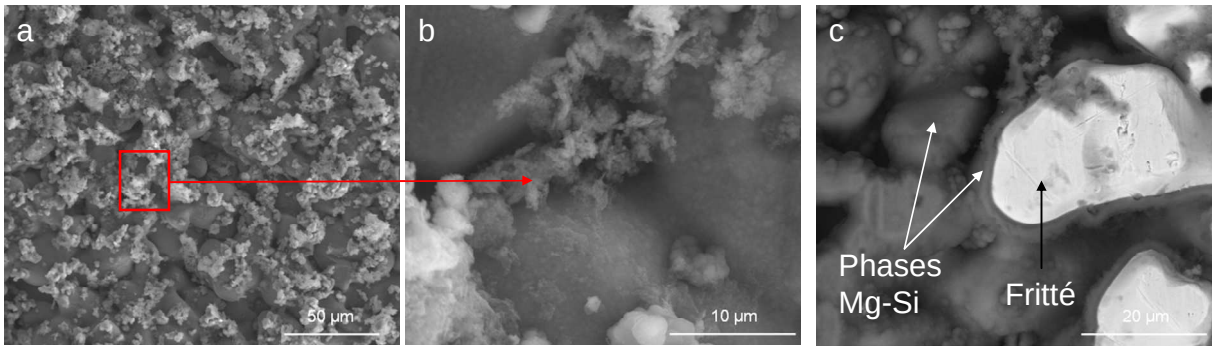


Figure 104 : Micrographies réalisées par MEB environnemental de la surface du fritté côté hydromagnésite (V/F/H 6) ; a : amas de poudre en surface du fritté, b : zoom de la micrographie a, c : phases Mg-Si précipitée en surface du fritté.

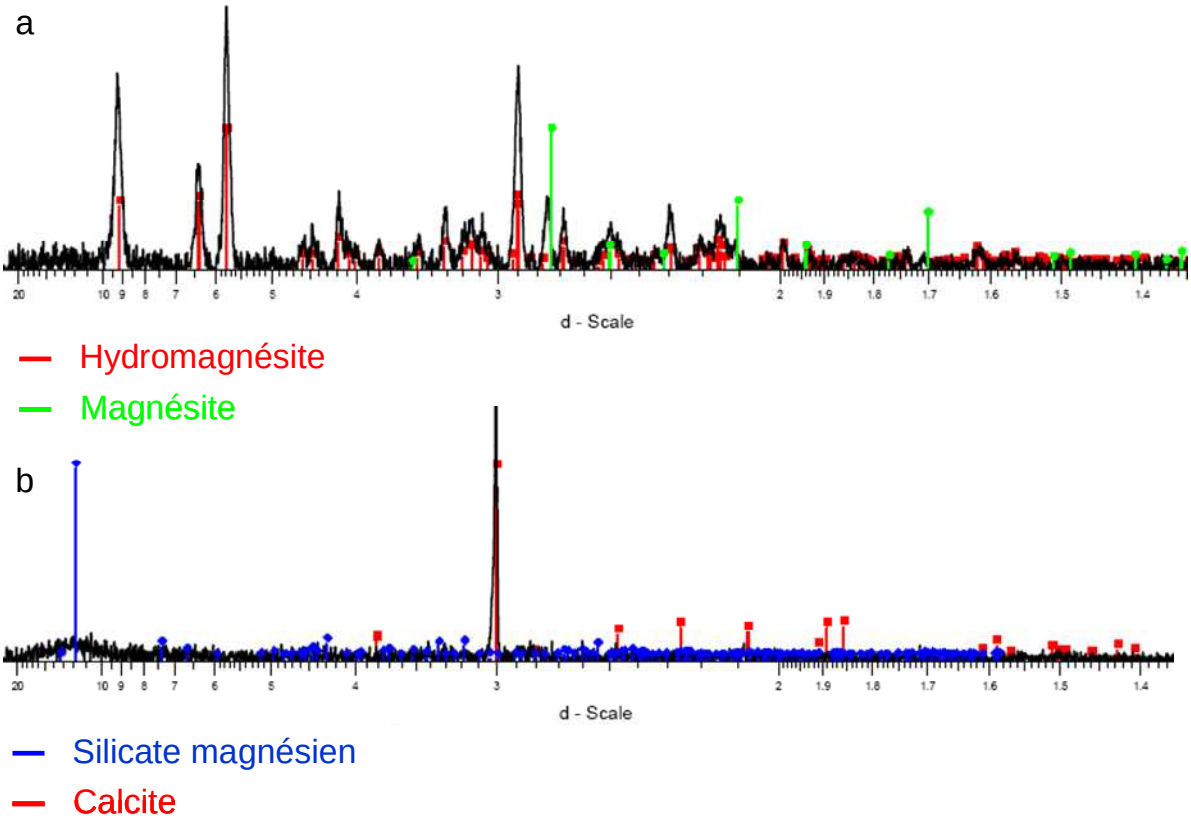


Figure 105 : Diffractogramme DRX de la poudre après 91 jours (expérience V/F/H 6) ; a : côté hydromagnésite, b : côté verre

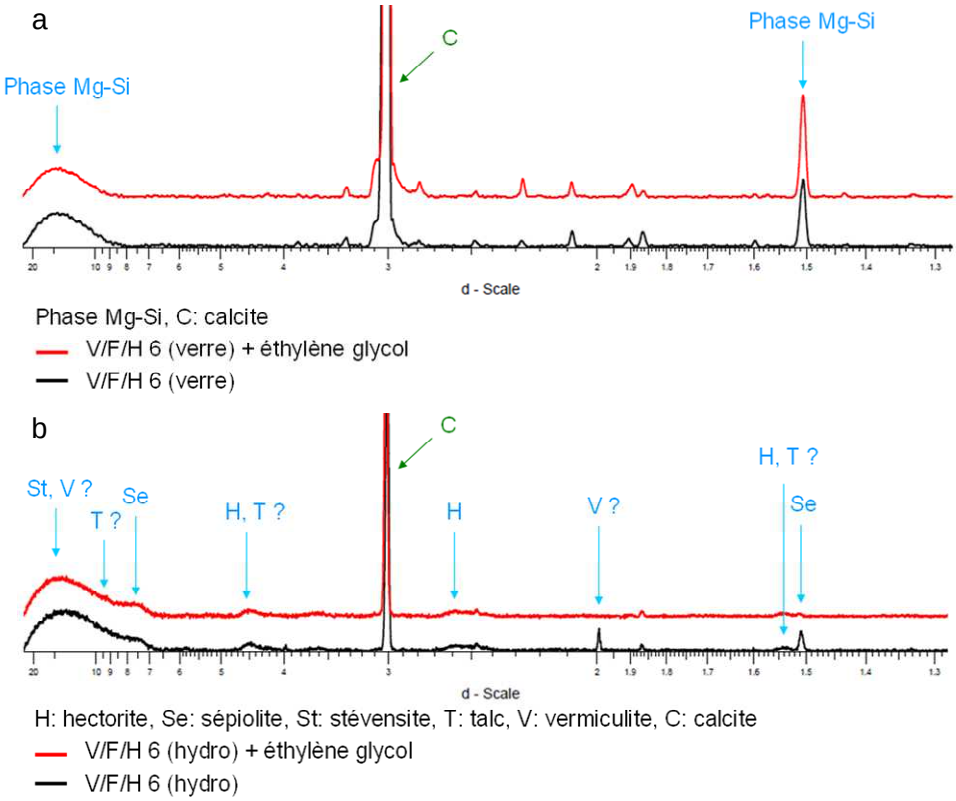


Figure 106 : Diffractogramme DRX de la poudre collée au fritté après 91 jours (expérience V/F/H 6) ; a : côté hydromagnésite, b : côté verre

Les caractérisations des solides dans les expériences verre/fritté inerte/hydromagnésite montrent donc que :

- un silicate de magnésium est observé à 91 jours du côté verre (cf. Tableau 43) mais pas pour les échéances inférieures à 48 jours. Compte tenu de l'évasement du pic (001) sur les différents spectres réalisés, il est impossible de statuer sur la nature du silicate magnésien formé. Le fait que plusieurs types de silicates magnésiens précipitent semble la meilleure explication à cet évasement.
- le silicate magnésien est présent du côté hydromagnésite à partir de 7 jours (MEB) mais il n'est pas séparable du bruit de fond en DRX (cf. Figure 105.a).
- la calcite précipite du côté verre mais est difficilement identifiable par DRX du côté hydromagnésite (cf. Figure 105.a). Cependant les micrographies MEB montrent qu'un carbonate de calcium est présent du côté hydromagnésite dès 3 jours.
- le silicate magnésien ne précipite pas intégralement dans le fritté mais également dans les deux compartiments.

C. Interprétations et comparaison avec les expériences en batch.

1. Interprétation des expériences en cellule de diffusion.

Les pH qui ont été mesurés dans les deux compartiments deviennent très vite similaires (i.e. la différence entre les pH est inférieure à l'incertitude) et diminuent avec le temps. La baisse de pH observée est due à la précipitation d'un silicate magnésien (cf. chapitre 3, équation (III-4)). A 90°C, la précipitation de ce silicate magnésien est possible au dessus de pH 8 (cf. Figure 45) et a été confirmée par MEB et DRX (Figure 103, Figure 104 et Figure 105). La précipitation d'une telle phase explique l'évolution des concentrations en silicium et en magnésium dans les différents compartiments (cf. Figure 100). Si la concentration en silicium est basse dans le compartiment hydromagnésite c'est parce qu'il est consommé rapidement par le magnésium qui est présent en excès dans ce compartiment. Le phénomène inverse est observé pour le compartiment verre où le silicium est en excès par rapport au magnésium. Malgré le faible frein diffusif lié à la présence du fritté (cf. Figure 100), les concentrations en magnésium et en silicium ne s'homogénéisent pas ce qui signifie que la précipitation de silicates magnésiens est plus rapide que la diffusion du silicium et du magnésium au travers du fritté. L'analyse des phases dans le fritté (cf. section B.3) a montré qu'il y avait précipitation d'un silicate magnésien qui ne colmate pas encore les pores du fritté après trois mois de réaction. Ce silicate magnésien contient du sodium et de l'aluminium dans sa composition comme celui qui avait été identifié par MET dans l'expérience en batch V4-20/Hy (cf. chapitre 3, section B.3.a). L'attaque acide montre que la calcite ne précipite pas dans le fritté. Au vue des caractérisations, les mécanismes de l'altération en cellule de diffusion semblent être les mêmes que ceux identifiés pour les expériences en batch, à l'exception du carbonate de calcium.

2. Comparaison avec les expériences en batch.

Les pH initiaux côté verre (~ 8,9) et côté hydromagnésite (~ 8,8) sont en accord avec les pH mesurés dans les expériences verre/eau pure (~ 9,0) et hydromagnésite/eau pure (~ 8,6) respectivement. Les essais qui ont été lancés dans ce chapitre ont les mêmes rapport $(S/V)_{verre}$ et $(S/V)_{hydromagnésite}$ que l'expérience en batch V4-20/Hy présentée dans le chapitre 3. Seule la géométrie du système a été modifiée. Ainsi, les épaisseurs calculées dans l'expérience en batch V4-20/EP, où seul le verre est présent, peuvent être comparées aux expériences menées en cellule de diffusion en présence d'hydromagnésite afin de déterminer l'impact de cette dernière lorsqu'elle n'est pas en contact direct avec le verre. La Figure 107 montre une comparaison des épaisseurs équivalentes en bore dans les expériences en batch avec et sans hydromagnésite et en cellule de diffusion avec hydromagnésite. Le fritté inerte joue un rôle de frein puisque les épaisseurs équivalentes en bore sont de 2300 nm à 91 jours dans les expériences en cellule de diffusion (V/F/H 6) alors que épaisseurs équivalentes en bore étaient de 2750 nm à 91 jours dans les expériences en batch. La vitesse d'altération au cours de l'expérience en cellule de diffusion est de 23,1 ± 2 nm/j entre 0 et 91 jours. Cette vitesse d'altération

est plus faible que celle mesurée dans les expériences en batch (33,3 ± 3 nm/j entre 0 et 78 jours) mais plus élevées que celle calculée dans l'expérience avec de l'eau pure (0,5 ± 0,04 nm/j entre 1 et 30 jours). Ces résultats sont néanmoins à nuancer puisqu'ils dépendent beaucoup du point à 78 jours dans l'expérience V4-20/Hy qui est plus élevé que ce qui est attendu. Ainsi, la vitesse d'altération du verre est de 27 ± 2 nm/j entre 0 et 32 jours dans l'expérience V4-20/Hy et de 26 ± 2 nm/j entre 0 et 48 jours dans les expériences V/F/H.

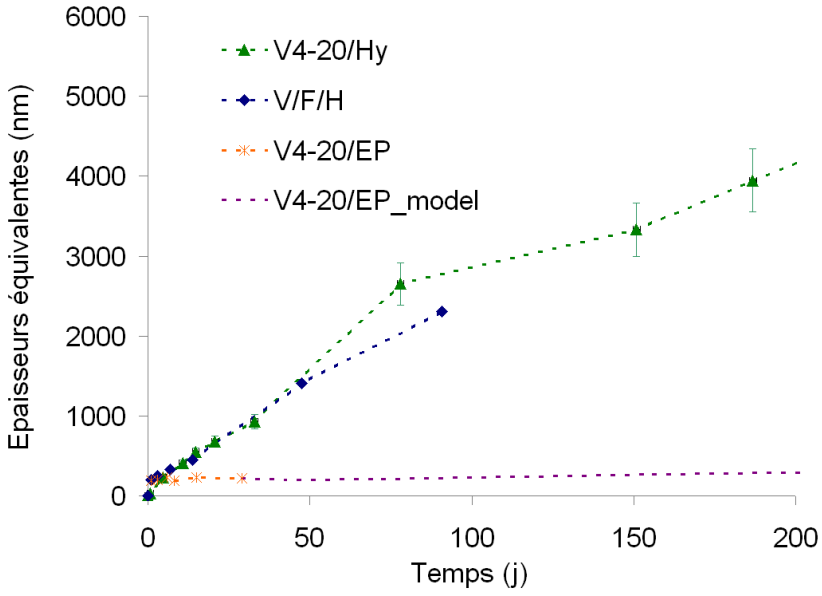


Figure 107 : Comparaison des épaisseurs équivalentes en bore en fonction de la cellule et de l'environnement

3. Le cas de l'expérience V/F/H 7

La dernière échéance des expériences en cellules de diffusion a été doublée. Les mêmes quantités de matière ont été introduites dans les expériences V/F/H 6 et V/F/H 7. Ces expériences ont duré 91 jours et ont été lancées et arrêtées en même temps. Cependant, les épaisseurs équivalentes en bore montrent que l'épaisseur de verre altéré à 91 jours est de 2300 nm pour l'expérience V/F/H 6 alors qu'elle n'est que de 1600 nm pour l'expérience V/F/H 7. L'altération est donc 30 % plus faible dans l'expérience V/F/H 7 (cf. Figure 108). Cette baisse d'altération induit également une baisse de la vitesse d'altération entre 48 et 91 jours de 23,1 ± 2 nm/j à 2,4 ± 0,2 nm/j. Les caractérisations ne permettent pas d'expliquer cette baisse de vitesse. Au regard des autres expériences réalisées aux échéances plus courtes, l'expérience V/F/H 6 semble la plus réaliste. Cependant, afin de vérifier cette hypothèse, une autre expérience a été lancée et a été arrêtée à 165 jours (V/F/H 8). Les résultats des analyses de solutions permettront de statuer sur l'expérience représentant le mieux l'évolution du système verre 4/hydromagnésite en cellule de diffusion. L'expérience V/F/H 7 n'est pas considérée pour l'instant dans les analyses des résultats.

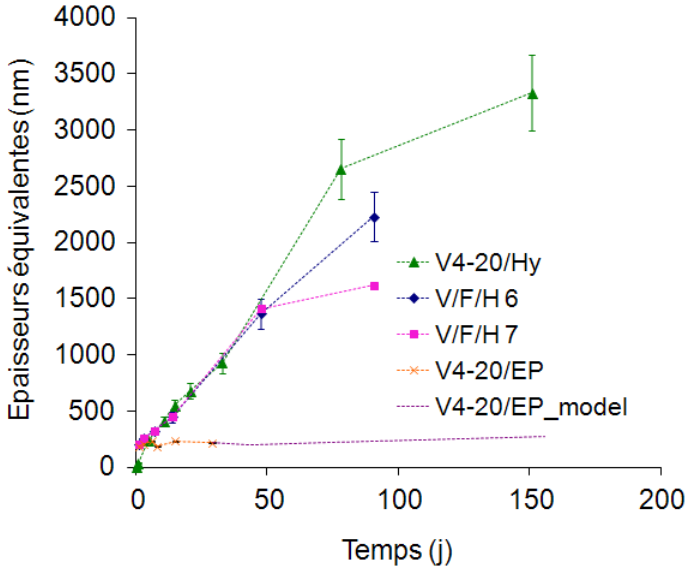


Figure 108 : Comparaison des épaisseurs équivalentes en bore en fonction de la cellule et de l'environnement avec la prise en compte de l'expérience V/F/H 7

Les résultats des expériences en cellule de diffusion ont montré que la vitesse d'altération du verre 4 est augmentée en présence d'hydromagnésite même lorsque les minéraux ne sont pas en contact direct. Cette altération reste proche de celle observée dans les expériences en batch. Une chute de la vitesse d'altération de 20 % est observée sur le dernier point entre les expériences en batch et les expériences en cellule de diffusion sur l'échéance à 91 jours.

La modélisation de ces expériences est nécessaire pour apporter des éléments de compréhension afin de valider les mécanismes identifiés ici qui ne peuvent pas être vérifiés par une caractérisation de solides (cf. paragraphes D.2 et 4).

D. Modélisation des expériences en cellule de diffusion

Les paramètres de modélisation définis pour le verre 4 sont présentés dans le chapitre 2 à la section C.2. Les phases prises en compte dans la modélisation sont les mêmes que celles utilisées pour les modélisations de l'expérience en batch V4-20/Hy (cf. Chapitre 3 Tableau 18). Les modélisations réalisées sur les expériences en batch ont été réalisées sur zéro dimension. Ici, une modélisation en deux dimensions est proposée afin de pouvoir discuter de la diffusion des espèces dans les compartiments et à travers le fritté.

1. La modélisation 2D.

Le maillage a été construit pour tenir compte de toutes les zones intervenant dans l'expérience, il comporte donc huit zones :

- Une zone où l'hydromagnésite a été définie avec une porosité de 50 %, le reste étant occupé par de l'eau.
- Une zone où le verre a été défini avec une porosité de 50 %, le reste étant occupé par de l'eau.
- Deux zones où l'eau est présente au dessus des zones où les poudres ont été définies.
- Deux zones gaz qui modélisent le fait que l'eau introduite dans le système n'a pas comblé tout le volume du réacteur et permet la diffusion du $CO_{2(g)}$ d'un compartiment vers l'autre.
- Une zone où le fritté immergé est défini
- Une zone où le fritté est traversé par le gaz.

Le maillage où toutes ces zones sont définies est présenté Figure 109. La hauteur de la zone hydromagnésite est plus importante que la hauteur occupée par le verre malgré la plus grande masse de verre introduite dans le système. Ceci s'explique par la faible densité de l'hydromagnésite comparée à celle du verre. Ces hauteurs ont été mesurées expérimentalement. La taille d'une maille en x est de 1,5 mm et en y de 1 mm. Le coefficient de diffusion dans le fritté est de 7.10^{-9} m^2/s à 90°C et la porosité est de 10 %. En considérant la tortuosité comme unitaire, le coefficient de diffusion apparent dans le fritté est donc de 7.10^{-10} m^2/s à 90°C. A noter que le coefficient de diffusion de l'eau dans l'eau augmente avec la température, les valeurs données ici sont donc valables pour ces expériences et cette température en particulier. Les concentrations dans chaque compartiment sont définies par l'équation (VI-1). Les rapports S/V sont préservés par rapport à l'expérience en batch.

$$C = \frac{C_{réel}.h_{total}}{\omega.h_{zone}} \qquad \textbf{(VI-1)}$$

Avec ω la porosité (0,5 ici), h_{total} la hauteur total occupée par l'eau et la poudre, h_{zone} la hauteur occupée par le verre ou l'hydromagnésite et $C_{réel}$ la concentration du minéral introduit dans chaque compartiment. Le coefficient de diffusion de l'eau dans l'eau à 90°C est de 7.10^{-9} $m^2.s^{-1}$ (Handbook, 1998) et la porosité dans les zones eau est de 1.

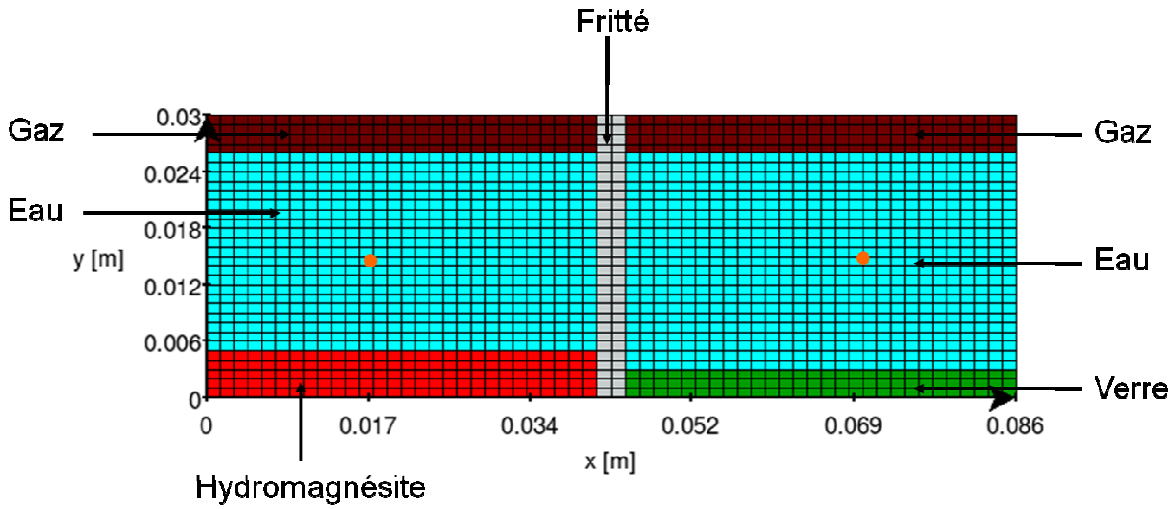


Figure 109 : Maillage du réacteur (point = endroit homogène où sont extraites les données de modélisation, section C.2).

Les expériences, leur géométrie et la disposition des poudres entraînent des modifications de certains paramètres d'entrée du modèle par rapport au fichier d'entrée utilisé pour les expériences en batch (cf. annexes 6 et 13). Ainsi, la vitesse de dissolution du verre et les vitesses de précipitation et de dissolution de l'interphase réactive passivante (IRP) ne sont pas impactées. Par contre, la surface définie en m^2/l augmente de 2 à 73,3 m^2/l et le terme appelé « halfsat » (cf. chapitre 2) qui est proportionnel à la concentration locale en verre augmente dans les mêmes proportions de $1{,}63.10^{-10}$ à $5{,}97.10^{-9}$ molal. Ceci s'explique par le plus faible volume d'eau considéré dans les zones hydromagnésite et verre qui n'est pas le volume total de la solution comme c'était le cas dans la modélisation des batchs. Enfin, aucune cinétique de précipitation de phases secondaires n'a été prise en compte dans la modélisation des expériences en cellule de diffusion autre que celle de la magnésite. Seules les cinétiques de dissolution du verre et de précipitation/dissolution de la magnésite sont donc prises en compte. Il est à noter que dans le cas de la modélisation des expériences en cellule de diffusion, la précipitation de la magnésite implémentée dans le modèle est dix fois moins rapide que dans le cas de l'expérience en batch. Ceci est dû au fait que l'hydromagnésite ne disparaît pas du système dans les expériences en cellules de diffusion comme c'était le cas dans l'expérience en batch. Une étude de sensibilité a été réalisée pour tester l'influence de ce paramètre (cf. paragraphe D.6.c). Outre cette différence, il s'agit donc du même modèle que celui utilisé pour modéliser les expériences en batch.

2. Comparaison de l'évolution des concentrations en solution entre la modélisation et l'expérience en fonction du temps.

Les modélisations des concentrations des éléments en solution et du pH ont été réalisées pour les deux zones « eau » et comparées aux résultats expérimentaux (cf. Figure 110 et Figure 111).

Du côté hydromagnésite, les constatations suivantes peuvent être déduites de cette comparaison :

- Le pH modélisé est sous estimé de 0,5 unité (cf. Figure 110.a)
- L'évolution de la concentration en carbonate augmente au cours du temps, la courbe modélisée est donnée aux incertitudes expérimentales près (cf. Figure 110.b)
- Les concentrations en sodium et en bore augmentent au cours du temps, la modélisation est dans l'incertitude en ce qui concerne le sodium (cf. Figure 110.c). La modélisation sous estime les concentrations en bore (cf. Figure 110.c).
- L'évolution de la concentration en magnésium est parfaitement décrite, la chute de concentration à 48 jours est aussi observée en modélisation (cf. Figure 110.d).
- La concentration en silicium modélisée sous-estime les mesures expérimentales, l'augmentation de concentration se fait linéairement dans le modèle alors que dans l'expérience la concentration augmente à 48 jours concomitamment à la baisse de magnésium puis décroît lorsque le magnésium ré-augmente en solution (cf. Figure 110.d).
- L'évolution du calcium modélisé est en accord avec l'évolution observée expérimentalement, l'augmentation puis la diminution du calcium est bien décrite par le modèle (cf. Figure 110.e).

Du côté verre, la comparaison des modélisations aux expériences en termes de concentrations en solution et de pH conduit aux observations suivantes :

- A l'instar du pH du côté hydromagnésite, le pH modélisé du côté verre sous-estime le pH expérimental de 0,5 unité (cf. Figure 111.a).
- La concentration en carbonates est surestimée dans le modèle mais reste proche de l'incertitude sur la mesure (cf. Figure 111.b).
- La concentration en sodium modélisée est dans l'incertitude de mesure et la concentration en bore est sous-estimée (cf. Figure 111.c).
- La concentration en magnésium est très faible dans l'expérience comme dans la modélisation.
- La concentration en silicium est sous-estimée mais l'évolution au cours du temps est bien décrite (cf. Figure 111.d).
- La concentration en calcium est également sous-estimée mais la représentation de son évolution au cours du temps est conservée (cf. Figure 111.e).

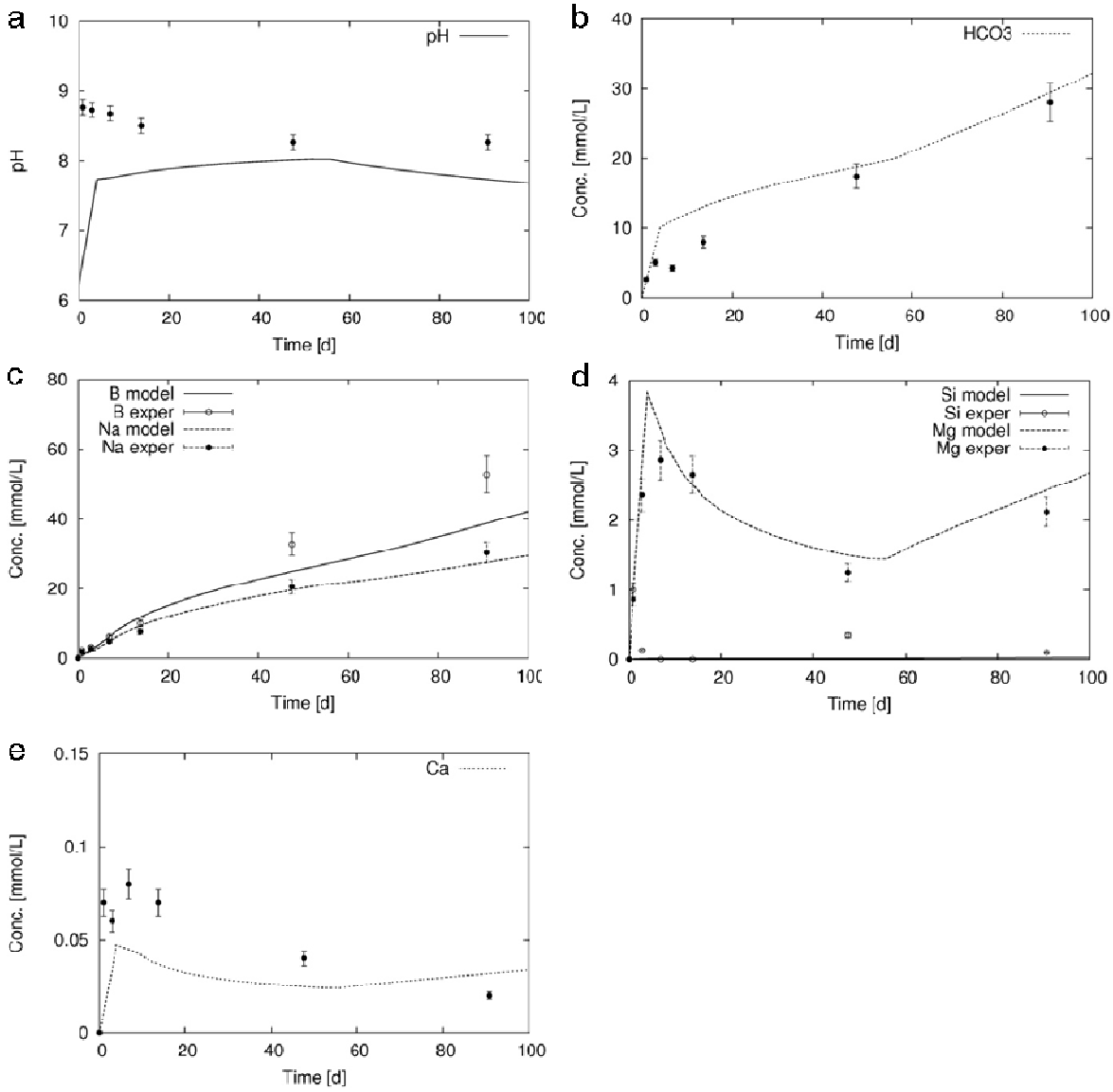


Figure 110 : Comparaison des concentrations en solution et du pH entre modélisation et expérience dans la zone « eau » du côté hydromagnésite (données à 90 jours de l'expérience V/F/H 6, cf. Figure 109).

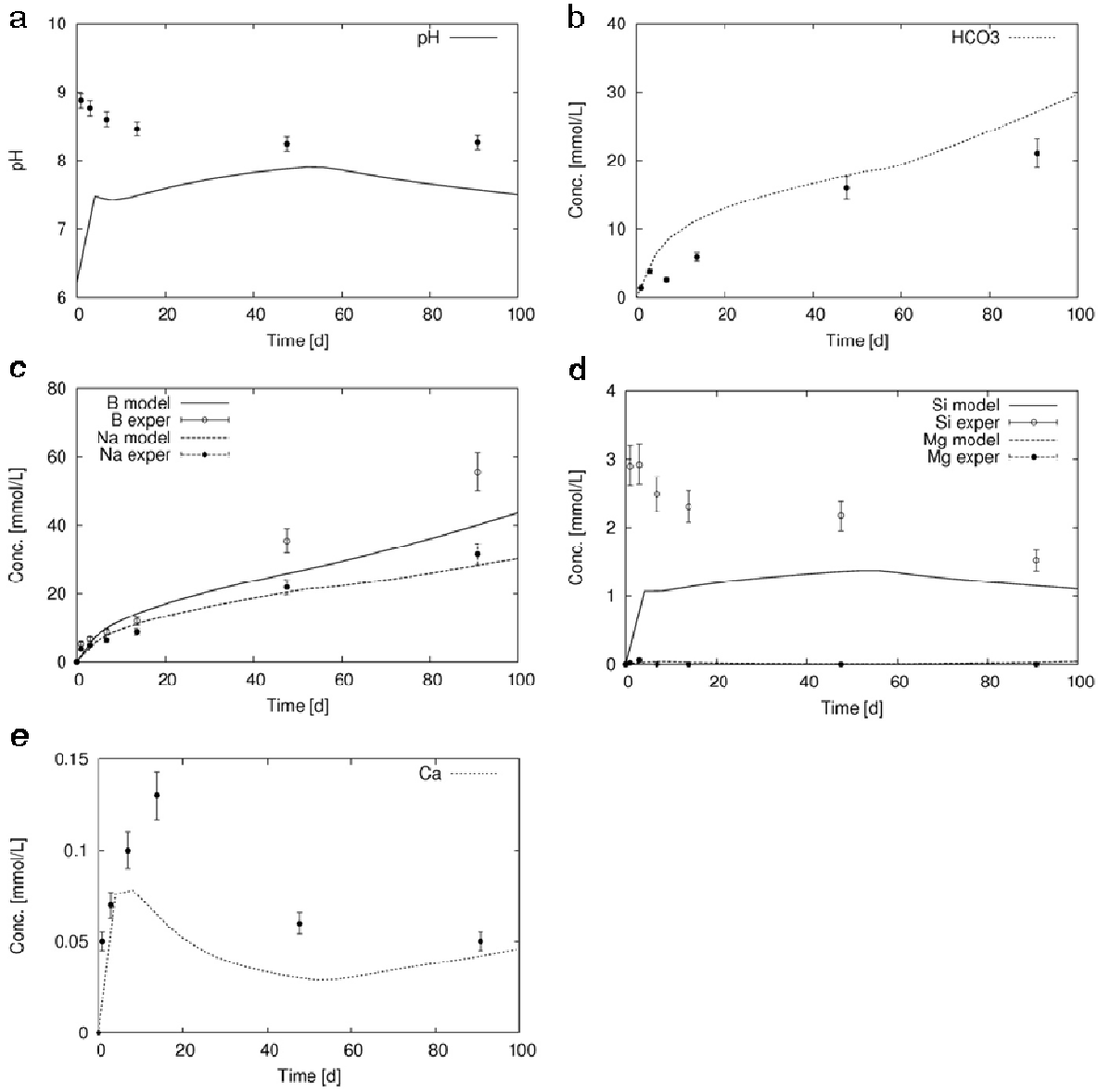


Figure 111 : Comparaison des concentrations en solution et du pH entre modélisation et expérience dans la zone « eau » du côté verre (données à 90 jours de l'expérience V/F/H 6, cf. Figure 109).

L'asymétrie observée sur les concentrations en magnésium et en silicium au cours du temps dans les expériences est bien conservée dans la modélisation (cf. Figure 110 et Figure 111). Dans le compartiment hydromagnésite, la baisse de magnésium est concomitante à une hausse de pH ; dans le compartiment verre, une hausse de silicium est observée lorsque le pH remonte à 48 jours. L'explication de ces phénomènes ne peut être déconvoluée de la précipitation d'un ou de plusieurs solides. Les caractérisations des solides (cf. paragraphe B.2) ont permis de montrer la précipitation de silicates magnésiens. Or la précipitation de ces silicates magnésiens est liée à une baisse de pH (cf. équation (III-4), chapitre 3). Ainsi, la diminution du magnésium jusqu'à 48 jours peut s'expliquer par une précipitation de phases secondaires magnésiennes. Cette précipitation induit une baisse de pH qui « interdit » aux silicates magnésiens de précipiter lorsqu'il est inférieur à 8, ce qui est le cas à 48

jours (cf. Figure 110.a). Dans le même temps, l'hydromagnésite continue à se dissoudre et donc à apporter du magnésium en solution. Ce magnésium n'est peu ou pas consommé tant que le pH est inférieur à 8. Ceci explique l'augmentation des concentrations en magnésium du côté hydromagnésite (cf. Figure 110.d). Afin de vérifier ces mécanismes mis en évidence, il convient de prendre en compte l'évolution des solides formés dans le modèle.

3. Précipitation et dissolution des solides.

La Figure 112 montre qu'il n'y a pas de précipitation de phases secondaires en solution. La diffusion du magnésium et du silicium d'un compartiment vers l'autre ne se fait pas instantanément, la distance entre les deux matériaux est donc le phénomène qui limite l'altération du verre en cellule de diffusion par rapport à ce qui a été observé en batch. Il est à noter qu'une plus grande quantité de silicate magnésien précipite du côté verre du fritté. Ce phénomène peut s'expliquer par la diffusion des éléments en solution (cf. section D.4).

La Figure 112 montre que l'hydromagnésite n'est pas totalement dissoute après 100 jours de réaction. Ce résultat est en accord avec le diffractogramme DRX réalisé sur la poudre issue du compartiment hydromagnésite (cf. Figure 105.a) qui montre qu'il reste une grande quantité d'hydromagnésite par rapport à la magnésite et à la calcite puisque ces deux phases n'apparaissent pas sur le diffractogramme. La faible précipitation de calcite dans le compartiment hydromagnésite est supportée par la Figure 112 qui montre que la majorité du carbonate de calcium formé l'est dans le compartiment verre, ce qui avait été montré par le diffractogramme DRX effectué sur la poudre issue de ce compartiment (cf. Figure 105.b). Il est à noter que le modèle ne prévoit pas de précipitation de calcite dans le fritté. Ceci est en accord avec les résultats de l'attaque acide qui montrent la présence de très faibles quantités de calcium dans le fritté qui peut provenir soit de l'incorporation de cet élément dans les argiles formées, soit du séchage de la solution qui était piégée dans le fritté, puisque cet élément est présent dans l'ensemble du réacteur (cf. Figure 118).

La Figure 113 montre les quantités de verre après 100 jours de réaction. Les quantités de verre non altéré sont moins importantes à proximité du fritté ce qui signifie que les grains de verres sont plus altérés lorsqu'ils sont plus proches de la source de magnésium.

La Figure 114 présente la répartition des quantités de pôles formés après 100 jours de réaction. Le pôle SiAlNa ne s'est pas encore formé à 100 jours. Dans le cas de l'expérience en batch, ce pôle est le dernier à se former après 40 jours de réaction environ (cf. Figure 41, chapitre 3). Le fait que ce pôle ne se soit pas encore formé traduit le fait qu'il n'y a pas suffisamment de calcium consommé en solution par la précipitation de calcite, les pôles calciques ne sont donc pas encore totalement remplacés au profit des pôles sodiques comme il l'a été observé dans les expériences en batch. Le pôle passivant SiAl est le pôle formé en majorité. Sa précipitation croît avec l'éloignement par rapport au fritté. Ce résultat est intéressant puisque dans le cas des pôles non passivants (i.e SiAlCa, SiZrNa) l'inverse est observé (cf. Figure 114). Le zirconium étant très peu soluble, le pôle qui contient le zirconium est quasiment proportionnel à la quantité de verre altéré localement. Ces résultats peuvent

être corrélés aux quantités de verre qui sont moins importantes à proximité du fritté. Ainsi, deux choses peuvent expliquer la plus forte quantité de pôle passivant au fond du réacteur, soit le magnésium n'est pas arrivé à proximité du verre immédiatement et le pôle SiAl s'est formé en grande quantité, soit les quantités de verre non altéré sont plus importantes et donc les quantités de pôle passivant le sont aussi.

La Figure 115 montre le rapport des épaisseurs équivalentes altérées en sodium sur celles en bore au cours du temps. Le rapport ne cesse de diminuer au cours de l'expérience ce qui montre qu'il y a une consommation du sodium par la précipitation de phases secondaires ou par rétention de cet élément dans la couche amorphe du verre. La modélisation de la couche amorphe du verre est réalisée via les pôles SiAlCa, SiAlNa, SiZrCa et SiZrNa. La Figure 114 montre qu'un pôle sodique s'est formé en fin d'expérience : le SiZrNa. La formation de ce pôle montre donc que le calcium est remplacé dans la couche amorphe par le sodium qui joue un rôle de compensateur de charge pour l'aluminium et le zirconium. Le rapport e_{Na}/e_B à 100 jours est inférieur à ce qui a été calculé en batch (e_{Na}/e_B =0,77) pour l'expérience V/F/H 6 (e_{Na}/e_B =0,69), ce qui traduit une plus grande rétention du sodium dans les expériences réalisées en cellule de diffusion. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la calcite se forme dans les expériences en cellule de diffusion alors que l'aragonite se forme dans les expériences en batch. Or l'aragonite est plus soluble que la calcite (cf. Tableau 18 , chapitre 3), ce qui signifie que la formation de la calcite va consommer plus de calcium que la formation de l'aragonite. En effet, 15 mmol/L d'aragonite étaient formées dans le cas de l'expérience en batch (cf. Figure 41) alors que 23 mmol/L de calcite sont formées ici. Il faudra donc plus de sodium dans la couche amorphe pour compenser l'aluminium et le zirconium (Angeli et al., 2001; Angeli et al., 2008). En modélisation, le sodium et le bore ne sont plus congruents à partir de 60 jours de réaction. Cette incongruence s'explique par la précipitation du pôle SiZrNa qui est absent du système jusqu'à cette échéance. La précipitation de ce pôle traduit le fait que le sodium est retenu dans la couche amorphe du verre du fait de la précipitation de calcite dans le système (cf. Figure 112). La différence des rapports e_{Na}/e_B entre l'expérience et la modélisation s'explique par l'incertitude sur les solubilités des pôles qui est due à l'incertitude de la mesure de l'aluminium en solution et à l'impossibilité de doser le zirconium. Le fait que ces rapports soient les mêmes entre l'expérience en batch et en cellule de diffusion traduit le même comportement du système en terme de précipitation de phases secondaires et d'incorporation dans la couche amorphe quelle que soit la géométrie du système.

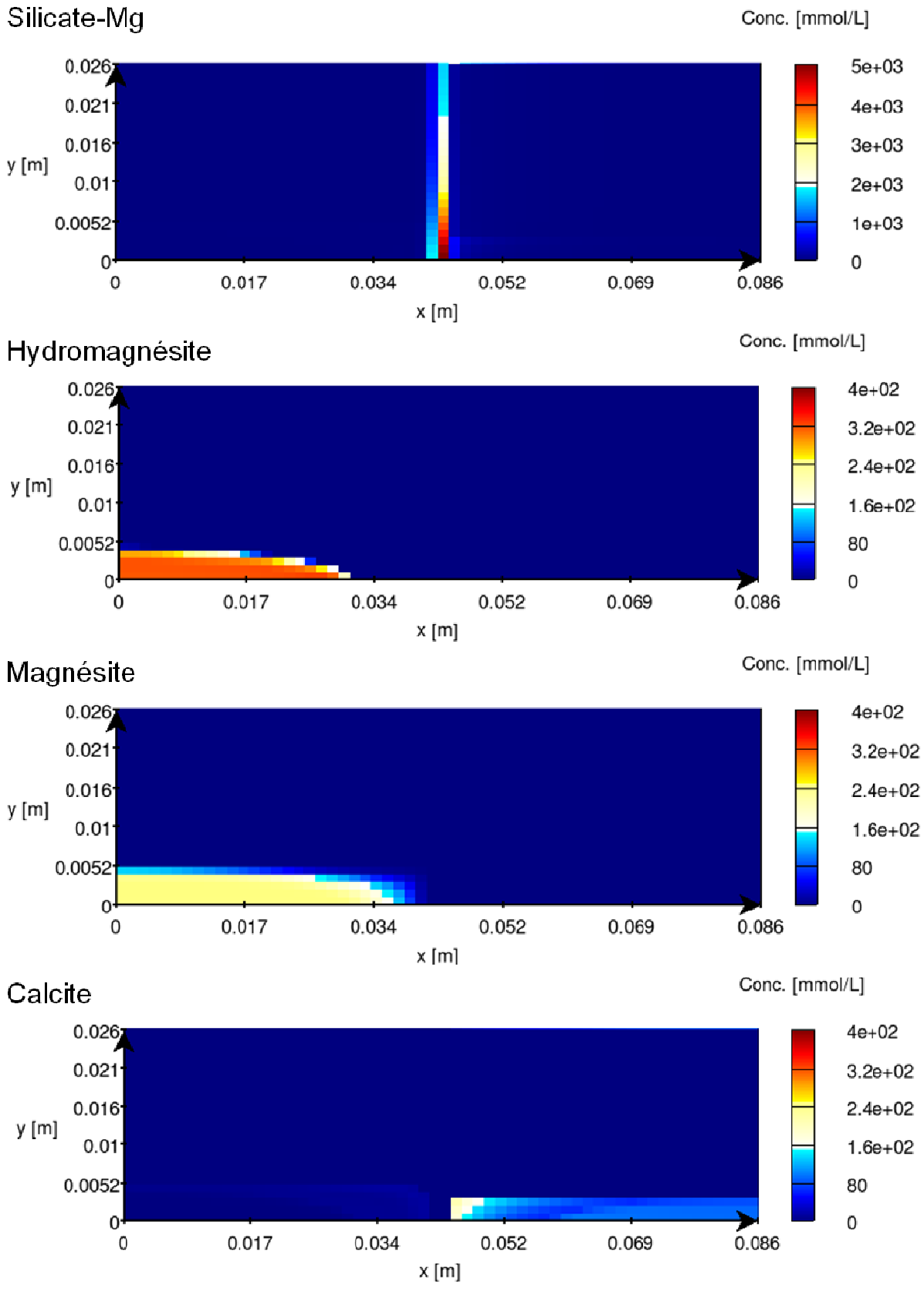


Figure 112 : Gradient de concentration dans le réacteur à 100 jours

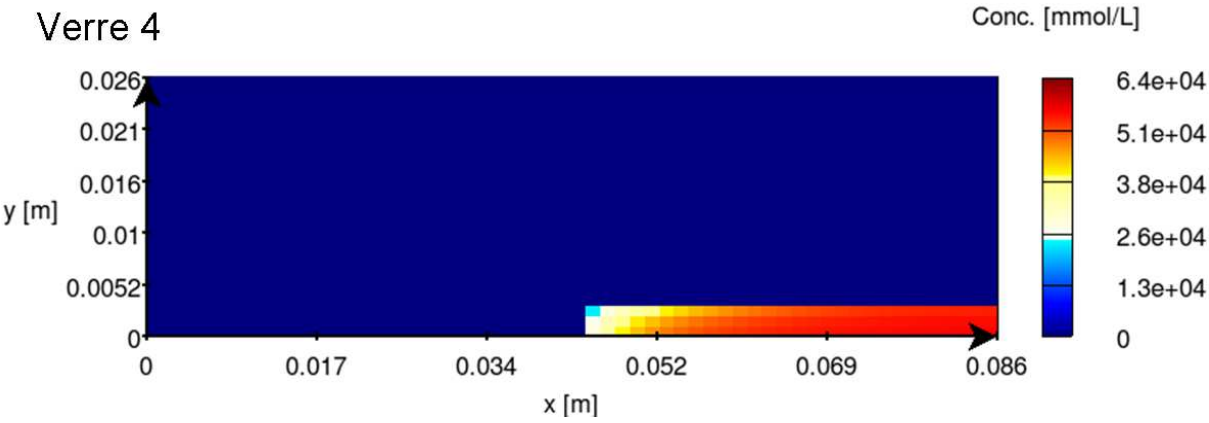


Figure 113 : Quantité de verre dans le système après 100 jours

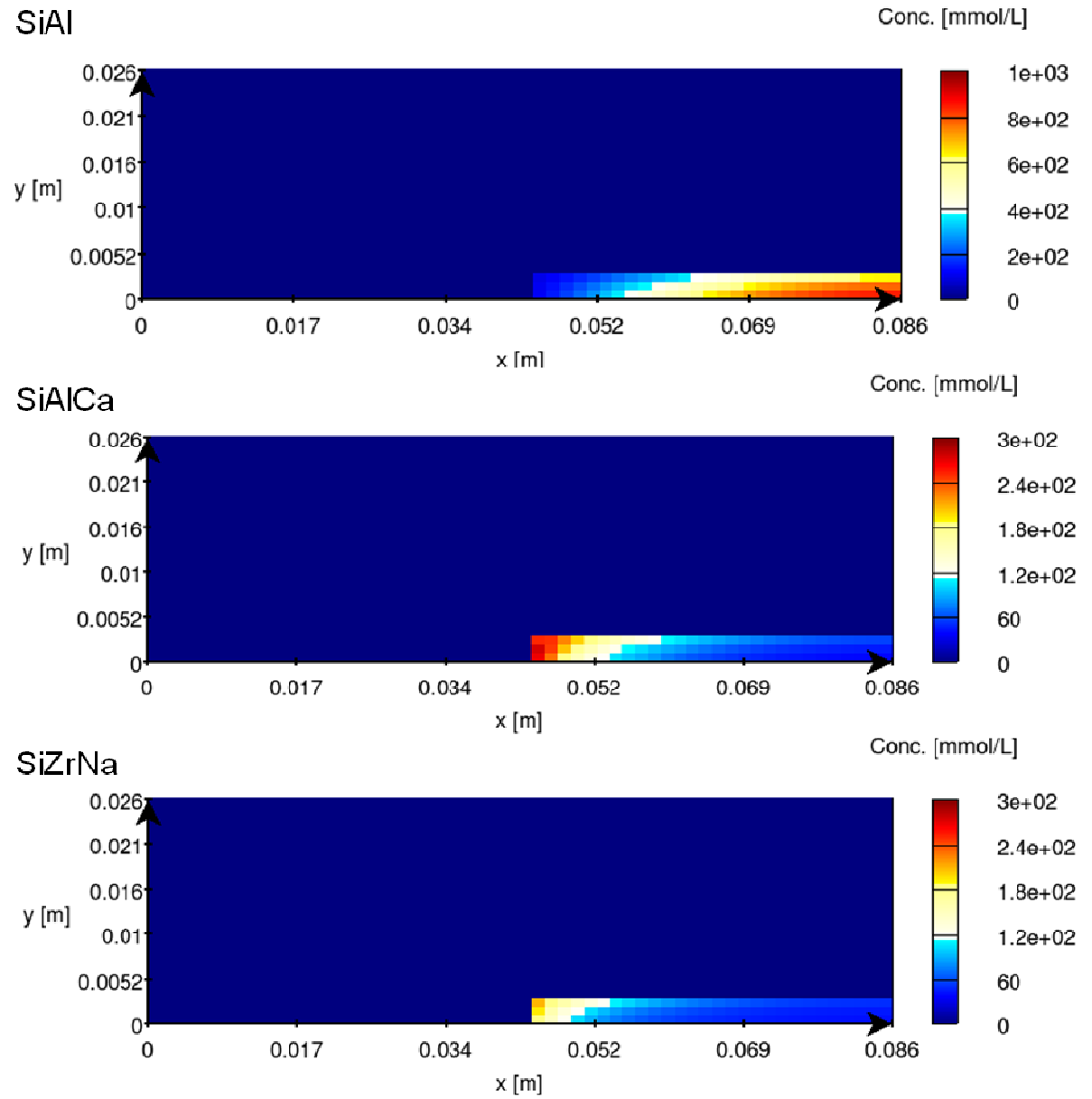


Figure 114 : Gradient de concentration des pôles dans le réacteur à 100 jours

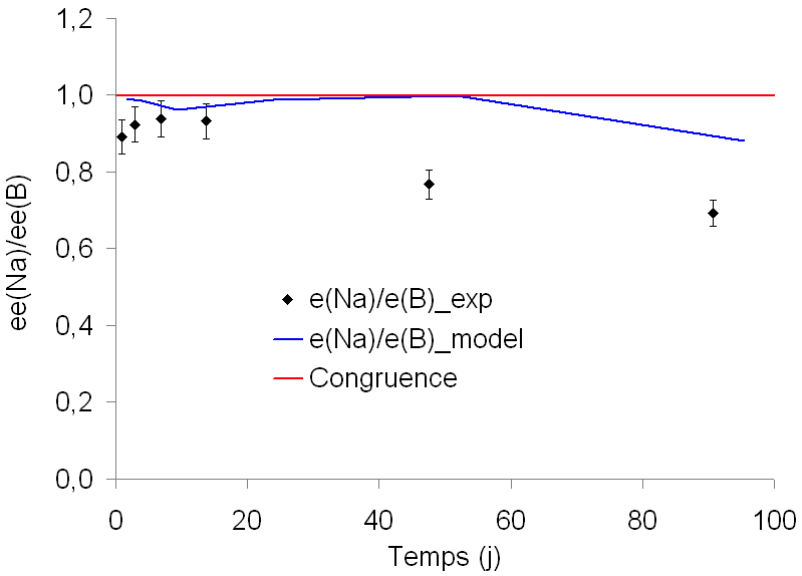


Figure 115 : Rapport des épaisseurs équivalentes en sodium sur les épaisseurs équivalentes en bore (un rapport égal à 1 traduit la congruence entre le bore et le sodium)

4. Gradients de concentration entre les compartiments.

Les concentrations en bore et en sodium dans les deux compartiments sont équivalentes (cf. Figure 116), la faible différence observée entre ces concentrations montre que le frein diffusif lié à la présence du fritté est très faible et est bien pris en compte par la modélisation. A noter que la modélisation prédit qu'il faudrait l'équivalent de trois frittés pour réduire les quantités de verre altéré de 30% (cf. Tableau 44).

L'asymétrie des concentrations en magnésium et en silicium est visible au cours du temps (Figure 110 et Figure 111) mais également en fonction de la position dans un compartiment donné où un gradient de concentration est observé (cf. Figure 117). Ces gradients de concentration montrent que la diffusion des éléments d'un compartiment vers l'autre n'est pas instantanée et ne dépend pas uniquement du fritté. Outre la diffusion des espèces, la précipitation de phases secondaires explique ce gradient. L'homogénéisation du magnésium dans le compartiment hydromagnésite est plus avancée que l'homogénéisation du silicium dans le compartiment verre. La précipitation du silicate magnésien ne se fait pas préférentiellement au centre du fritté mais est décalée du côté verre.

Le gradient de carbonates observé entre les compartiments est dû, d'une part, à la dissolution de l'hydromagnésite qui ne s'effectue que du côté hydromagnésite et, d'autre part, à la précipitation de calcite du côté verre qui consomme les carbonates présents en solution (cf. Figure 112 et Figure 118).

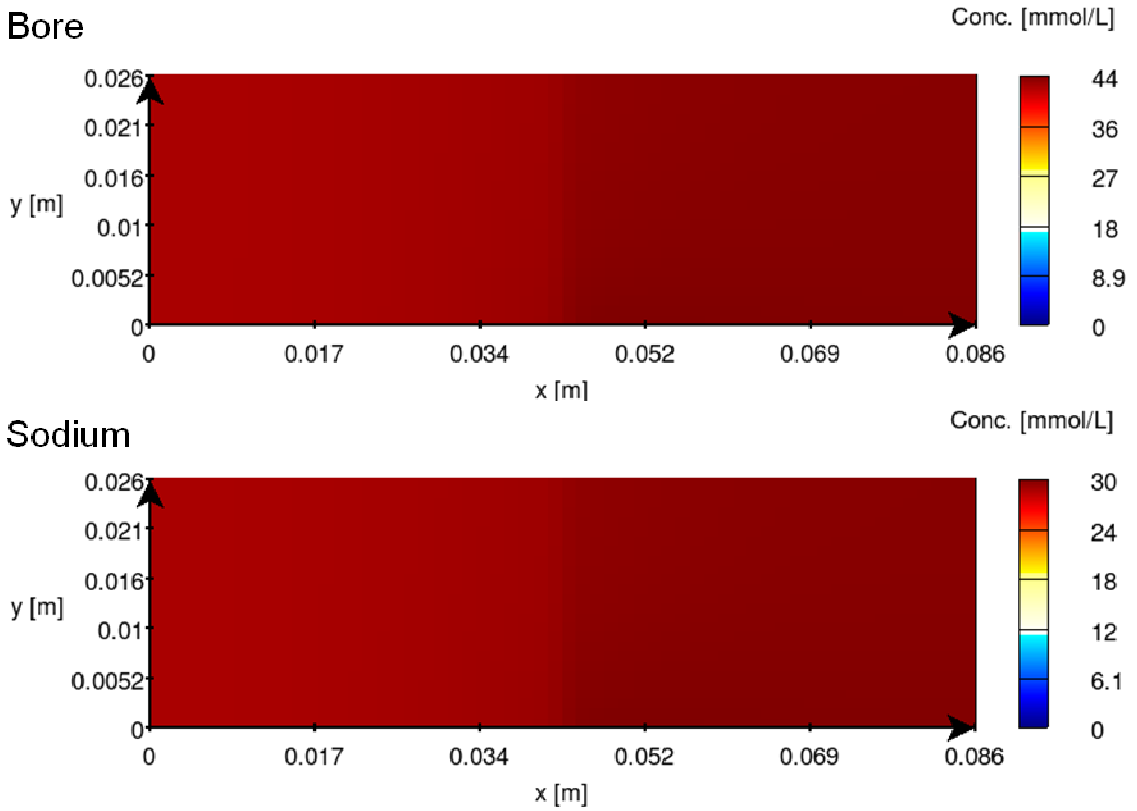


Figure 116 : Gradient de concentration dans le réacteur à 100 jours

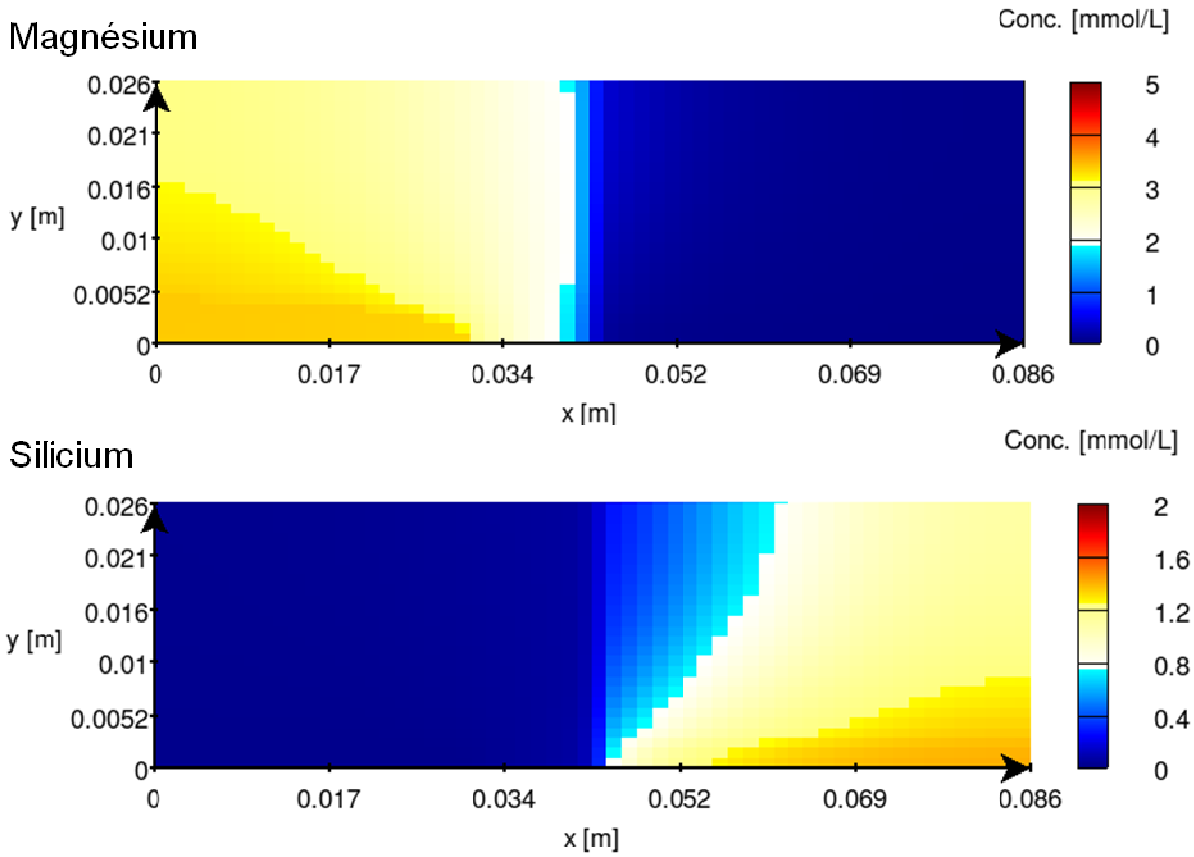


Figure 117 : Gradient de concentration dans le réacteur à 100 jours

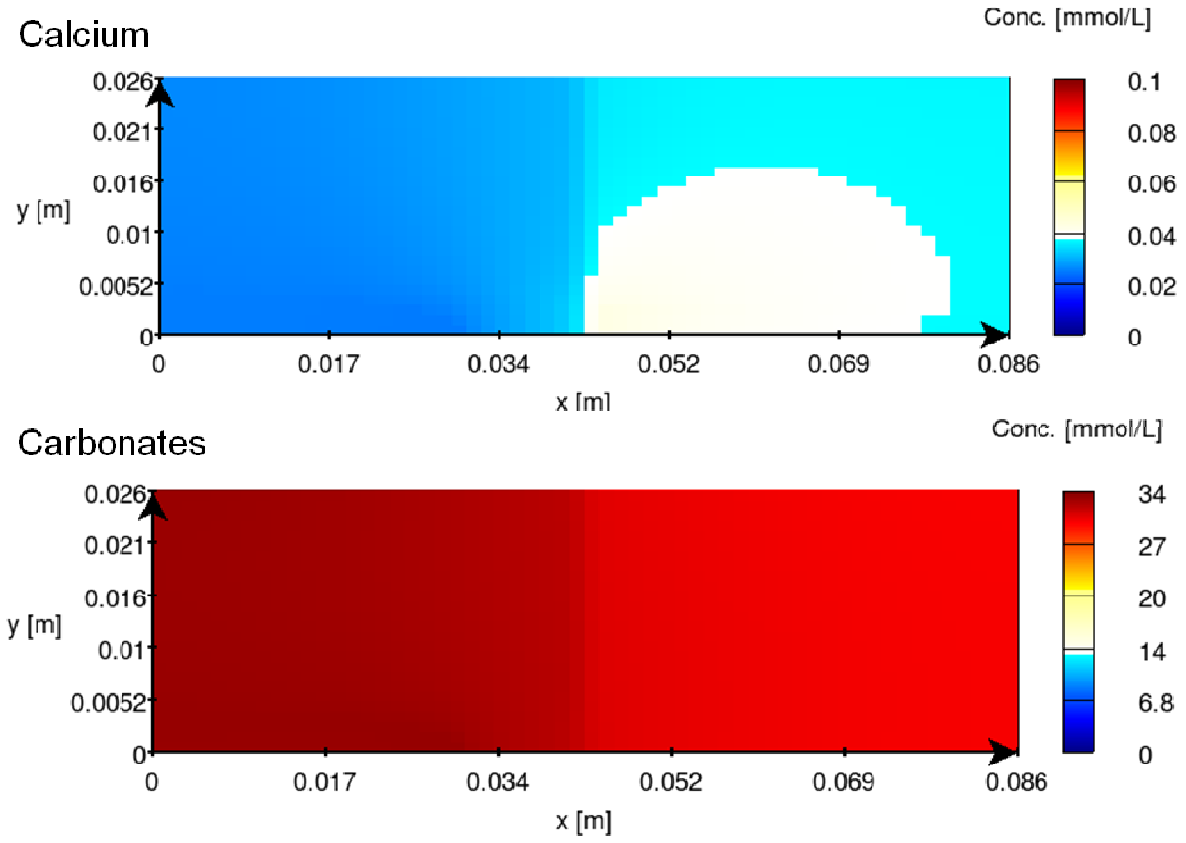


Figure 118 : Gradient de concentration dans le réacteur à 100 jours

5. Comparaison des quantités de verre altéré entre les modélisations en batch et en cellule de diffusion.

La Figure 119 présente une comparaison des modélisations réalisées en batch et en cellule de diffusion. La Figure 119 confirme l'observation faite à partir de la Figure 113, à savoir que le verre n'est pas altéré de manière homogène en fonction de son éloignement au fritté. Les grains de verre les plus proches sont ainsi les plus altérés. Le modèle prédit une altération 30% supérieure en batch qu'en cellule de diffusion à 100 jours. L'altération du verre se décompose en deux étapes dans l'expérience en batch : les 25 premiers jours, le verre est très fortement altéré puis la vitesse d'altération chute brutalement. Dans le cas des expériences en cellules de diffusion, l'altération se fait de manière plus linéaire. Le même phénomène est observé pour le sodium. Dans le cas de l'expérience en batch, c'est la disparition de l'hydromagnésite du système qui explique cette chute d'altération. Le fait que l'hydromagnésite soit encore présente dans les expériences en cellules de diffusion peut expliquer que la chute d'altération ne soit pas encore observée. Les pH modélisés sont quant à eux proches en fin d'expérience malgré un comportement différent au cours de l'expérience.

Les expériences en cellule de diffusion ne prédisent pas d'augmentation d'altération les 50 premiers jours de la réaction par rapport à ce qui est observé en batch (cf. Figure 107). Cependant, les modélisations montrent que les 30 premiers jours, la différence de concentration en bore entre un

système sans fritté ou avec fritté est inférieure ou égale à 5 mmol/L (cf. Figure 120). Le frein au transport devient significatif à partir de 100 jours.

Tableau 44 : Concentrations en bore en fonction de l'épaisseur du fritté et du coefficient de diffusion

Paramètres	0 fritté	3 mm	6 mm	9 mm	$D_{eff}/80 = 8{,}75.10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$	$D_{eff}/100 = 7.10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$
[B] (mmol/L)	70	42	33	28	14	13

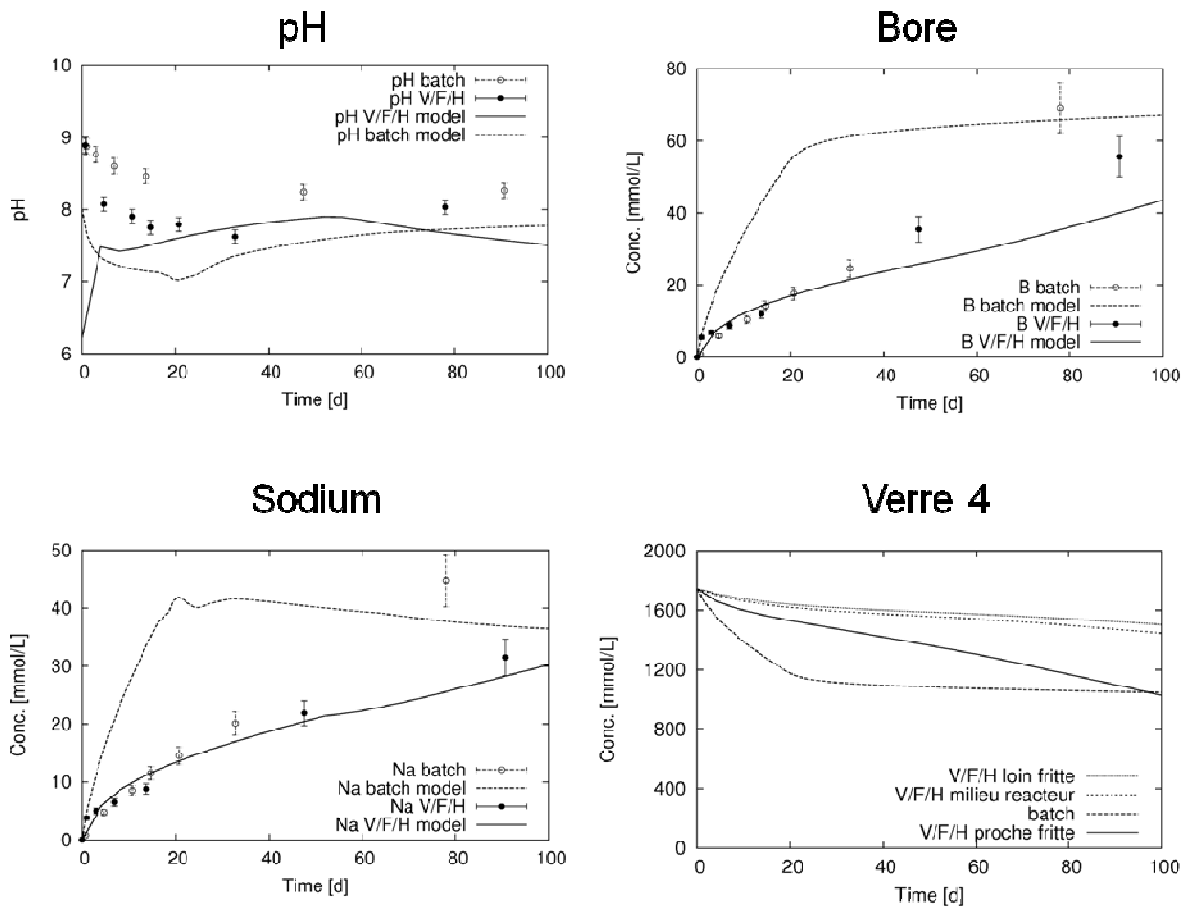


Figure 119 : Comparaison entre les modélisations en batch et les modélisations en cellule de diffusion

Les modélisations 2D ont montré que les concentrations du silicium et du magnésium à l'intérieur des compartiments n'étaient pas homogènes. Cette inhomogénéité est due à la précipitation de phases secondaires Mg-Si. Le modèle a mis en évidence que l'altération de la poudre de verre était plus importante à proximité du fritté. Le magnésium est donc consommé dans le fritté ou dès qu'il arrive du côté verre.

La différence d'altération du verre entre un système avec un fritté et un système dépourvu de fritté augmente au cours du temps. Ainsi les 30 premiers jours, les concentrations en bore ne sont pas significativement différentes que l'on prenne en compte 0, 1 ou 2 frittés. Cette différence s'accroît sur les temps plus longs. La modélisation semble donc confirmer que l'altération du verre devient moins importante sur le long terme lorsqu'une barrière de diffusion est présente dans le système.

6. Analyse de sensibilité

a. Propriétés de transferts du fritté

Les concentrations en bore prévues par le modèle dépendent de l'épaisseur du fritté mais également du coefficient de diffusion apparent dans ce fritté (cf. Tableau 44). En considérant l'absence de fritté la concentration en bore dans le réacteur à 100 jours est égale à celle calculée dans les modélisations des expériences en batch (70 mmol/L). Le modèle prédit une chute de l'altération de 30% lorsque l'on passe de un à trois frittés. Cette chute d'altération est de 50% lorsque l'on prend en compte une barrière de diffusion de 6 mm (i.e. lorsque l'on passe de 0 à 2 frittés). Le transport des espèces en solution limite donc l'altération du verre. A noter que lorsque le coefficient de diffusion est trop faible, le bore ne s'homogénéise plus entre les compartiments ce qui traduit une baisse importante de l'altération du verre.

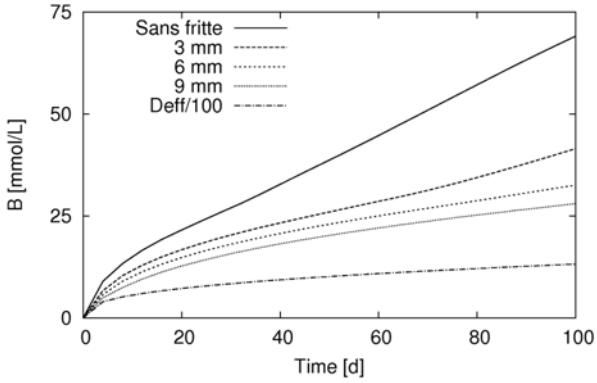


Figure 120 : Comparaison des concentrations en bore en fonction l'épaisseur du fritté

b. Les silicates magnésiens

La stœchiométrie du silicate magnésien formé n'a pas pu être quantifiée précisément (cf. section B.2). Aucune analyse DRX n'a pu être réalisée sur la poudre présente à l'intérieur du fritté afin de

déterminer si plusieurs phases étaient présentes. La Figure 106 montre un très faible déplacement du pic (001) de 14,05 Á vers les distances interréticulaires plus élevées. Ce déplacement traduit la présence de smectites dans le système. Le pic de diffraction plus évasé explique que le déplacement est moins visible par rapport à ce qui avait été montré dans l'expérience V4-20/Hy. Les expériences réalisées en cellule de diffusion ne changent de l'expérience V4-20/Hy que par leur géométrie. Plusieurs phases peuvent donc avoir précipité dans ce système. La présence de smectite est avérée mais ce ne sont pas les seules phases formées dans ces expériences. Comme il est impossible de remonter au pourcentage de chaque phase et de déterminer précisément leur stœchiométrie et leur nature, une étude de sensibilité est nécessaire. Les silicates magnésiens testés ici sont les mêmes que ceux testés pour les modélisations de l'expérience en batch : le silicate-Mg ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) qui est la phase retenue dans les calculs des chapitres 3 et 4 mais aussi le talc, la sepiolite, la saponite-Mg … de la base de données (cf. Tableau 18 , chapitre 3).

La prise en compte de la saponite-Mg conduit à une concentration en bore de 33 mmol/L. Les quantités de verre altéré varient donc de 25% par rapport à la prise en compte du silicate-Mg dans les calculs qui conduit à une concentration en bore de 44 mmol/L à 90 jours.

Finalement, bien que la prise en compte de la sépiolite, de la saponite-Mg, ou du silicate-Mg modifie quelque peu les concentrations en solution et les quantités de solides formés, les conclusions sur les mécanismes identifiés restent inchangées.

c. L'hydromagnésite et la magnésite.

L'hydromagnésite ne disparaît pas du système au profit de la magnésite dans les expériences en cellule de diffusion à 90 jours contrairement à ce qui avait été observé en batch après 234 jours (cf. chapitre 3). Cependant, les diffractogrammes DRX réalisés sur l'expérience V/F/H 8 montrent qu'elle a disparu après 165 jours de réaction. Ces analyses permettent donc de mieux définir la cinétique de précipitation de la magnésite qui avait été définie à partir des activités en magnésium, en carbonates et en protons en fin de réaction dans les expériences en batch (Saldi et al., 2009). De plus, le fait que le verre ne soit pas à proximité de l'hydromagnésite impacte la dissolution de cette dernière. En effet sa dissolution est très faible lorsqu'elle est seule en solution. La vitesse de dissolution de l'hydromagnésite est donc sensible à la présence du verre et fait intervenir des phénomènes complexes. Le sujet principal de cette thèse n'étant pas l'hydromagnésite, une étude de sensibilité a été réalisée sur la cinétique de dissolution de l'hydromagnésite. La valeur de 1.10^{-11} $mol.m^{-2}.s^{-1}$ a été retenue, cette valeur est dix fois plus faible que celle implémentée pour les modélisations des expériences en batch. Cependant, elle vise avant tout à rendre compte de la réalité expérimentale et donc de permettre la disparition de l'hydromagnésite entre 90 et 165 jours. Il est à noter que les résultats obtenus sont proches lorsque la constante cinétique varie entre 5.10^{-12} et 5.10^{-11} $mol/m^2/s$.

Outre la cinétique, deux constantes thermodynamiques (log K) issues des bases de données Minteq (Allison J.D. et al., 1991) et EQ36 (Wolery, 1992) ont été testées. La solubilité de l'hydromagnésite est plus faible dans le cas de la base EQ36, conduisant à une altération du verre 30% inférieure. Ceci ne

change pas les conclusions. En revanche, ce résultat illustre que les produits de solubilité des minéraux primaires, comme secondaires, ont autant de poids que la solubilité de la couche passivant le verre dans le calcul des quantités de verre altéré.

d. Calcite ou aragonite ?

Dans les expériences en batch, comme en cellule de diffusion, un carbonate de calcium se forme. L'analyse DRX a permis d'identifier l'aragonite dans les expériences en batch et la calcite dans les cellules de diffusion. Cette différence peut s'expliquer par la présence de magnésium en solution en plus ou moins grande quantité. En effet, dans le cas des expériences en batch, les quantités de magnésium en solution sont très importantes les 30 premiers jours (4 mmol/L) alors que la plus forte concentration observée dans les expériences en cellule de diffusion est inférieure à 3 mmol/L dans le compartiment hydromagnésite et seulement de 0,2 mmol/L dans le compartiment verre. Il y a donc 40 fois moins de magnésium dans le compartiment verre où est observé la calcite que dans les expériences en batch. Cette inhibition de la précipitation de calcite par la présence de magnésium en solution avait déjà été observée dans l'eau de mer par Simkiss, (1964) et Taft, (1967). Il est à noter que la prise en compte de calcite ou d'aragonite avait été testée dans le cas des expériences en batch : cette étude de sensibilité avait montré que la prise en compte dans le modèle de l'une ou l'autre phase n'impactait pas significativement les résultats. Cette étude a également été réalisée ici et conduit aux mêmes conclusions. La calcite a été choisie dans les modélisations car elle a été identifiée expérimentalement.

E. Conclusions

Le but de ce chapitre était de comprendre l'influence du transport sur la vitesse d'altération du verre lorsque ce dernier est placé en présence d'un carbonate magnésien. Afin de pouvoir mettre en évidence le rôle du transport par rapport à la chimie, des cellules de diffusion où le verre est séparé du carbonate magnésien par un fritté inerte ont été utilisées. De plus les quantités de matière introduite ont été calculées pour permettre une comparaison directe avec les expériences en batch (V4-20/Hy).

Les expériences ont révélé que l'altération observée en cellule de diffusion et en batch est similaire les 50 premiers jours puis diffère ensuite. A 91 jours, le verre est 20% moins altéré en cellule de diffusion. La différence d'altération est expliquée par la diffusion du silicium et du magnésium en solution qui retarde la précipitation de silicates magnésiens. Cette précipitation de silicates magnésiens n'a été mise en évidence qu'à partir de 48 jours de réaction dans le compartiment verre contre trois jours de réaction dans le compartiment hydromagnésite. Les silicates magnésiens identifiés par DRX ne sont pas strictement les mêmes que ceux identifiés dans le cas des expériences en batch. Ce résultat montre qu'outre la chimie du système, la géométrie influe sur la précipitation des phases secondaires ou que des phases intermédiaires (précurseurs, synthèse hors d'équilibre) se forment avant de disparaître pour laisser place aux seules smectites.

La modélisation simule correctement les concentrations des éléments en solution ainsi que les solides formés. Elle a permis de montrer que l'altération est peu différente les 30 premiers jours, que l'on considère la présence d'un fritté ou non. La divergence de concentration est nette à partir de 50 jours. Ce résultat explique pourquoi la différence d'altération du verre en cellule de diffusion par rapport à ce qui est observé en batch n'est visible qu'à partir de 91 jours. Le magnésium n'est donc pas disponible instantanément à proximité du verre pour former des phases secondaires Mg-Si. Ces phases consomment le Si issu du verre et l'empêchent de recondenser pour passiver le verre. La rétention de sodium dans l'IRP du fait de la précipitation de calcite est prédite. Les modélisations ont permis de montrer que le verre a une influence sur la dissolution de l'hydromagnésite. Plus le verre est proche du minéral magnésien et plus ce dernier se dissout. L'augmentation de la dissolution du minéral magnésien apporte alors de plus grandes quantités de magnésium en solution et augmente la dissolution du verre par la précipitation de silicates magnésiens. Ce mécanisme est limité par le pH qui réduit la précipitation de silicate magnésien lorsqu'il est inférieur à 8. Cependant, l'interdiffusion des éléments du verre et de la solution joue également un rôle important puisqu'elle permet au pH de rester alcalin et qu'elle permet donc aux silicates magnésiens de pouvoir précipiter.

L'étude du transport réactif montre que le transport des éléments ne limite pas l'altération du verre sur de faibles échéances. Cependant, sur le long terme, la différence d'altération devient de plus en plus grande. Cette étude montre qu'il est possible de rendre compte de l'altération du verre dans des systèmes couplés chimie/transport à partir du moment où les mécanismes intervenants ont été identifiés. L'application de ces calculs à un système représentatif du stockage (bloc de verre, eau porale) semble donc possible. Cependant, compte tenu du fait que l'hydromagnésite n'est pas présente dans la composition du Callovo-Oxfordien, ce calcul n'a pas été réalisé ici. En effet, ces résultats ont été mis en évidence sur un minéral qui est chimiquement simple et très réactif, l'influence de chaque paramètre est donc exacerbée.

Conclusions et perspectives

La dangerosité des déchets de haute activité nécessite la mise en place d'une solution de gestion garantissant la sûreté sur des centaines de milliers d'années. La solution envisagée en France étant le stockage géologique profond en couche argileuse, le comportement du verre en interaction avec les matériaux du champ proche et avec l'argilite de site doit être connu. La compréhension des phénomènes de base peut se faire via la réalisation d'expériences mais l'extrapolation à long terme ne peut se faire que via la modélisation, notamment géochimique étant donné l'importance des couplages chimie/transport. Les simulations doivent tout d'abord être appliquées aux expériences de laboratoire. C'est dans ce cadre que cette thèse a été réalisée.

Dans cette étude, seuls les minéraux magnésiens ont été considérés du fait du rôle défavorable du magnésium sur l'altération du verre. L'étude des interactions verre/minéraux magnésiens a été réalisée à partir de verres borosilicatés comportant de 3 à 6 oxydes, notamment le verre « International Common Glass »[6] (verre ICG = verre 4 : SiBNaAlCaZr), et des minéraux magnésiens de plus en plus complexes. Cette démarche de complexification itérative est nécessaire afin d'identifier et de rendre compte des mécanismes de dissolution des deux solides en présence.

Les modélisations des interactions verre/carbonates magnésiens réalisées avec le modèle GRAAL implémenté dans le code géochimique CHESS/HYTEC montrent que le modèle est capable de reproduire les évolutions des concentrations en solution et ceci indépendamment de la géométrie du système (batch ou cellule de diffusion). Dans le cas de la fraction argileuse, l'ensemble des mécanismes ne semble pas avoir été pris en compte ce qui explique la difficulté à rendre compte des quantités de verre altéré.

Cette thèse montre la nécessité de réaliser des expériences pour paramétrer les modèles géochimiques. En effet, les constantes thermodynamiques des phases prises en compte dans le modèle impactent les quantités de verre altéré. Ces quantités peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur selon les phases que l'on considère. La modélisation, quant à elle, est un support nécessaire pour prévoir le comportement du verre sur des échelles de temps géologiques. De plus, lorsque la réactivité des solides est faible (cas de la dolomite ici), les modélisations permettent d'acquérir des données sur les évolutions attendues, inaccessibles par les techniques de caractérisations actuellement disponibles.

Interactions verre /carbonates magnésiens

Deux carbonates de magnésium ont été étudiés dans cette thèse : l'hydromagnésite ($4.Mg(CO)_3.Mg(OH)_2.4H_2O$) et la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$). Le premier a été choisi du fait de sa grande réactivité et de sa chimie simple, le second parce qu'il est présent dans l'argilite du COx.

[6] C'est le verre de référence étudié par tous les pays qui travaillent sur le comportement à long terme des déchets radioactifs vitrifiés et dont l'objet est la construction d'une connaisance commune sur les mécanismes et les cinétiques d'altération des ces matériaux.

Les résultats expérimentaux révèlent que l'altération du verre est augmentée en présence de carbonate de magnésium. Les analyses de solution montrent que les concentrations en silicium restent faibles tant que le magnésium est présent en solution. La précipitation d'un silicate de magnésium a été notamment mise en évidence.

- L'augmentation de l'altération du verre en présence de magnésium dépend de la solubilité des silicates magnésiens néoformés mais également de la solubilité des phases primaires magnésiennes. L'hydromagnésite est plus soluble et se dissout plus vite que la dolomite. Elle conduit à une altération plus importante du verre. Cependant, la réactivité de la dolomite s'est avérée dépendre du broyage qu'elle subit et par conséquent de son état de surface : la dissolution de la dolomite faiblement broyée est tellement lente que les quantités introduites dans le système impactent peu la quantité de verre altéré (faire varier la quantité de dolomite d'un facteur 10 augmente l'altération du verre de seulement 10%). Le fait que la différence de pH soit inférieure à 0,1 unité pH quand les quantités de dolomite sont multipliées par 10, confirme la faible réactivité de la dolomite qui n'impose pas son pH même lorsqu'elle est en excès.
- La dolomite finement broyée réagit fortement avec le verre. L'origine de cette réactivité, liée selon toute vraisemblance au mécanisme de dissolution de la dolomite reste à comprendre.

Outre des silicates magnésiens, d'autres phases secondaires sont observées. Ainsi, la précipitation de magnésite est observée dans le système verre/hydromagnésite ($4MgCO_3.Mg(OH)_2.4H_2O$). La magnésite est moins réactive que l'hydromagnésite qui est une phase métastable. De plus, du fait de sa plus faible solubilité, la précipitation de silicate magnésien se produit à pH plus élevé. Enfin, Urosevic et al. (2012) ont montré que la nesquehonite précipitait à partir de la dolomite à température ambiante (20°C) dans une gamme de pH allant de 3 à 10. La précipitation de magnésium dans ces phases secondaires non silicatées limite donc l'altération du verre puisque cet élément est moins disponible pour former des silicates magnésiens.

Les réactions clefs mises en évidence sont celles qui concernent la dissolution et la précipitation des solides, elles sont présentées ci-dessous :

1. dissolution de l'hydromagnésite :

$$4.MgCO_3.Mg(OH)_2.4H_2O \leftrightarrow Mg^{2+} + 4.MgCO_3 + 2OH^- + 4H_2O \quad \textbf{(1)}$$

2. dissolution de la dolomite :

$$CaMg(CO_3)_2 + 2H^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad \textbf{(2)}$$

3. dissolution du verre (équation simplifiée au cas d'un verre SiBNa sans la stoechiométrie) :

$$Verre + 4H_2O \rightarrow H_4SiO_4(aq) + B(OH)_3(aq) + Na^+ + OH^- \quad \textbf{(3)}$$

4. Précipitation du silicate magnésien:

$$4H_4SiO_4(aq) + 3Mg^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 6H_3O^+ \quad \textbf{(4)}$$

5. Précipitation de carbonate de calcium :

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CaCO_3 + H_3O^+ \quad \textbf{(5)}$$

Les réactions de dissolution des carbonates magnésiens relâchent du magnésium en solution et la dissolution du verre apporte du silicium (équation 3). Outre ce dernier élément, la dissolution du verre apporte des alcalins en solution et consomme des protons. Cette réaction conduit au maintien du pH alcalin en eau initialement pure. Une fois que les concentrations en éléments (principalement en silicium) ont atteint la saturation, la couche passivante se forme et la dissolution du verre ralentit.

La précipitation de phases secondaires magnésiennes entre le magnésium issu des carbonates et le silicium issu du verre engendre une baisse de pH mais aussi une augmentation de l'altération du verre par la consommation du silicium induite (équation 4). En effet, la concentration en silicium n'arrive plus à saturation ce qui retarde la formation de la couche passivante. De plus, la précipitation d'autres phases secondaires issues de l'altération du verre modifie la composition de la couche amorphe. Ainsi, lorsqu'un carbonate de calcium précipite, le sodium est retenu dans cette couche comme compensateur de charge à la place du calcium, ce qui influe sur les propriétés de passivation du verre.

L'ensemble des ces réactions est synthétisé par l'équation suivante, abstraction faite des modifications de composition de la solution et du verre altéré ; pour le système verre/dolomite par exemple :

$$dolomite + pôle_{passivant} \rightarrow MgSi_{phase} + CaCO_3 + pôles_{non_passivant} \quad \textbf{(6)}$$

Les équilibres chimiques qui s'instaurent entre les différentes phases déterminent donc le sens de la réaction.

Les silicates magnésiens contiennent du silicium et du magnésium mais aussi de l'aluminium et du sodium. Les phases formées précipitent en surface des grains de verre et de carbonates magnésiens, mais également sous forme d'amas en solution. Les différentes méthodes de caractérisations employées pour déterminer la nature et la stœchiométrie des silicates magnésiens formés ont permis de mettre en évidence la formation d'une smectite trioctaédrique.

Il est à noter que la nature du carbonate de calcium qui précipite change en fonction des quantités de magnésium en solution. Ainsi, dans le cas de l'hydromagnésite qui libère plus de magnésium, la précipitation de calcite est inhibée au profit de l'aragonite, ce qui n'est pas observé dans le cas de la dolomite, compte tenu des plus faibles quantités de magnésium en solution.

L'étude de l'influence de la dolomite sur l'altération du verre a permis de montrer que ce minéral se dissout très peu et apporte donc peu de magnésium au système. Par conséquent, la quantité de silicates magnésiens formée est faible et même indétectable par les méthodes de caractérisation employées.

Effet de la composition du verre

Les vitesses d'altération du verre ICG sont plus importantes en présence d'hydromagnésite qu'en eau initialement pure. Cette observation est également valable pour les verres 2 (SiBNaAl) et 8 (SiBNaCa). A l'instar des expériences lancées avec le verre ICG, la précipitation d'un silicate magnésien est observée. Cependant, une plus faible altération est constatée dans le cas du verre 2. Ce verre sans calcium pourrait profiter de l'incorporation de magnésium dans la couche amorphe qui améliorerait la passivation de cette dernière. Les mécanismes de l'altération du verre en fonction de sa composition et en présence d'hydromagnésite sont complexes et n'ont pas été identifiés précisément à partir des seules expériences disponibles. Cependant, les caractérisations réalisées sur un autre verre dépourvu de calcium (verre 7 : SiBNaAlZr) en présence de dolomite confirment cette hypothèse. En effet, les caractérisations réalisées par TOF-SIMS ont permis de mettre en évidence une incorporation de magnésium mais aussi de calcium dans la couche amorphe. Cette incorporation du calcium est à l'origine de la plus faible altération observée dans les expériences verre 7/dolomite par rapport aux expériences verre 7/eau pure. En effet, cet élément est connu pour s'incorporer dans la couche amorphe et être impliqué dans son processus de réorganisation (diminution du coefficient de diffusion des espèces mobiles au sein de la couche amorphe). La présence de cet élément conduit généralement à une augmentation des propriétés de passivation de la couche amorphe (Chave et al., 2011).

Outre l'incorporation de calcium et de magnésium dans la couche amorphe, les mécanismes dans les expériences verre 7/dolomite sont les mêmes que ceux identifiés dans les expériences verre ICG/dolomite.

Ainsi, le rôle du magnésium est double : dans le cas d'un verre dépourvu de calcium (verre 2 et verre 7), il s'incorpore dans la couche amorphe du verre et augmente la réorganisation de cette dernière ce qui la rend plus passivante mais dans le même temps il se recombine avec le silicium pour former des silicates magnésiens qui entretiennent l'altération du verre.

Modélisation des expériences verre/carbonates

Les mécanismes identifiés à partir des analyses de solution et des caractérisations des solides ont bien été confirmés par les modélisations, à savoir : la précipitation de magnésite, la faible dissolution de la dolomite, la précipitation d'un silicate magnésien, la précipitation d'un carbonate de calcium et l'incorporation de calcium provenant de la dolomite dans la couche amorphe du verre dépourvu de calcium. Les modélisations du pH, des concentrations des éléments en solution ainsi que des solides formés (IRP et phases secondaires) sont en bon accord avec les données expérimentales. La rétention du sodium dans la couche amorphe due à la précipitation de carbonates de calcium est notamment prédite précisément. Le fait qu'aucune autre cinétique que celles de précipitation de la magnésite et de formation/dissolution de la couche passivante ne soit implémentée rend le modèle assez simple et robuste.

La modélisation a permis de montrer l'importance de réaliser des expériences afin de paramétrer les modèles. En particulier, les constantes thermodynamiques des phases présentes dans les systèmes peuvent être dimensionnantes. Ainsi, dans le cas de la dolomite, le choix du silicate magnésien s'est révélé important. En effet, si le silicate magnésien pris en compte est peu soluble, il engendre une dissolution complète de la dolomite (non observée expérimentalement) qui engendre une surestimation des quantités de verre altéré.

Interactions verre /fraction argileuse purifiée

La fraction argileuse du Callovo-Oxfordien (COx) composée d'illite, d'interstratifiés illite/smectite, de kaolinite et de chlorite représente 50% de la masse totale de la roche hôte. C'est elle qui à terme est susceptible d'apporter les plus grandes quantités de magnésium en solution. Afin d'isoler ces argiles du reste du COx (quartz, carbonates…) un protocole de purification a été mis en place par le LEM à Nancy. Ce protocole conduit à un enrichissement des sites échangeables de la fraction argileuse en sodium et à un appauvrissement de ces sites en tous les autres éléments (Mg, Ca et K). La moitié du magnésium échangeable est ainsi éliminée par ce protocole. Compte tenu du fait que la fraction argileuse purifiée (SCOx) a été en contact avec une grande quantité de NaCl (1 mol/L) lors du protocole, les éléments non échangés ne sont pas facilement disponibles.

Les expériences ont révélé que l'altération du verre est impactée par la présence de la fraction argileuse purifiée. Plus les quantités de SCOx sont grandes et plus l'altération du verre est importante. Le pouvoir tampon de la fraction argileuse purifiée est important et impose un pH très acide qui déstabilise le verre. C'est en partie ce pH acide qui explique l'augmentation de l'altération du verre dans les systèmes étudiés. En effet, lorsque le pH diminue, le coefficient d'interdiffusion à travers la couche amorphe augmente, ce qui conduit à une augmentation de l'altération du verre. Cependant, l'interdiffusion finit par faire tendre le pH de l'expérience vers le pH d'équilibre du verre, auquel cas l'effet de la fraction argileuse disparait. Outre cet effet du pH, les expériences à pH imposé ont montré que la fraction argileuse purifiée avait un effet sur l'altération lorsque l'on se place aux pH proches de l'équilibre du verre (pH 8 et pH 9). Cependant, les caractérisations des solides (DRX, MEB, IR) ne permettent pas de mettre en évidence la formation de nouvelles phases telles que les silicates magnésiens identifiés dans les expériences verre/carbonates, ni de quantifier une variation de la proportion relative de chaque phase dans la fraction argileuse purifiée. L'absence de précipitation de silicates magnésiens s'explique avant tout par le pH mesuré en solution. En effet, celui-ci est inférieur à 8, valeur en dessous de laquelle les silicates magnésiens ne semblent plus précipiter du fait de l'augmentation de leur solubilité et des activités en silicium et en aluminium imposé par la couche amorphe. De plus, les quantités de magnésium relâchées sont faibles. Ceci est principalement dû au fait qu'une grande partie du magnésium échangeable a été échangé avec du sodium lors du protocole de purification. Les quantités de magnésium introduites dans les expériences sont moins importantes ou égales à celles introduites dans les expériences verre/carbonates magnésiens. A noter qu'une incorporation de potassium dans la couche amorphe a été mise en évidence. Cette incorporation se fait au détriment du calcium et du sodium.

Les caractérisations réalisées sur les expériences verre/SCOx ont donc permis de montrer que les mécanismes qui régissent l'altération du verre sont différents de ceux identifiés dans les expériences verre/carbonates. L'effet de pH peut être décrit par les équations 4 et 7. La fraction argileuse relâche des protons en solution à partir de ses sites de surface :

$$> SOH \rightarrow SO^{-} + H^{+} \quad \textbf{(7)}$$

Le pH imposé par le SCOx conduit à l'altération du verre qui consomme des protons (cf. équation 4).

Le rapport verre/SCOx détermine ensuite si le verre ou la fraction argileuse purifiée finit par imposer son pH. Ce rapport est favorable au verre, pour la granulométrie étudiée, puisqu'une quantité de verre 10 fois moins importante que celle de SCOx ou une surface 16 000 fois moins importante suffit à imposer le pH du verre. Il est à noter que du soufre a été trouvé en solution, ce qui prouve que toute la pyrite issue du COx n'a pas été éliminée par le protocole de purification de l'argilite. Les quantités dosées sont très faibles (< 0,13 mmol/L) et contribuent faiblement à abaisser le pH puisque la dissolution de la pyrite libère de l'acide sulfurique. Ce schéma réactionnel a été confirmé partiellement par les modélisations préliminaires. L'incapacité à rendre compte du pH observé expérimentalement dans les modélisations ainsi que de la faible dissolution des phases argileuses considérées ne permet pas de décrire l'évolution des concentrations élémentaires en solutions.

Influence de la géométrie en cellule de diffusion

Des expériences en cellules de diffusion où le verre est séparé de la source de magnésium (ici l'hydromagnésite) par un fritté inerte ont été réalisées. Ces expériences visaient à quantifier l'effet de frein au transport dû à la formation de silicates magnésiens.

Les résultats des expériences en cellule de diffusion ont montré que la vitesse d'altération du verre ICG augmente en présence d'hydromagnésite même lorsque les minéraux ne sont pas en contact direct. Cependant, à 91 jours, les quantités de verre altéré n'ont chuté que de 20 % par rapport à l'expérience en batch. Cette différence d'altération est expliquée par les diffusions du silicium et du magnésium en solution qui retardent la précipitation de silicates magnésiens. Cette précipitation a été mise en évidence dans les deux compartiments mais également dans le fritté. Il faut souligner qu'aucune autre phase ne précipite dans le fritté. La calcite quant à elle est majoritairement observée dans le compartiment verre.

Les modélisations 2D ont confirmé l'inhomogénéité des concentrations en silicium et en magnésium à l'intérieur des compartiments. Celle-ci est due à la précipitation de phases secondaires Mg-Si principalement dans le fritté. Le modèle prédit une altération de la poudre de verre plus importante à proximité du fritté. Le magnésium est donc consommé dans le fritté ou dès qu'il arrive à proximité du verre. La modélisation permet de rendre compte de l'évolution des concentrations et du pH mais également du lieu de précipitation des phases secondaires. Ainsi, la précipitation de la calcite n'est pas observée dans le fritté.

La faible différence d'altération, les 30 premiers jours, entre un système dépourvu de fritté et un système composé de 1 ou 2 frittés a été mise en évidence par une analyse de sensibilité. Cette différence s'accroît sur les temps plus longs. La modélisation prédit que l'altération du verre devient moins importante sur le long terme lorsqu'une barrière de diffusion est présente dans le système. Cela semble confirmé par les observations.

L'application de ces calculs à un système représentatif du stockage (bloc de verre, eau porale, échelles de temps longues) semble possible.

En conclusion, trois mécanismes semblent limiter la précipitation de silicates magnésiens : la faible dissolution des phases magnésiennes du COx (dolomite et fraction argileuse purifiée), le transport des éléments dans le milieu et le fait que le pH imposé par l'argile ou l'eau de site (pH < 8) empêche la précipitation de silicate magnésien (pour des raisons essentiellement thermodynamiques).

Perspectives

Cette thèse a permis de mettre en évidence le rôle des roches magnésiennes sur l'altération du verre. Cependant, des questions persistent quant à l'influence du broyage de la dolomite sur sa réactivité. De plus, les mécanismes expliquant l'altération des systèmes verre/fraction argileuse purifiée restent à définir. Par ailleurs, le rôle des éléments échangeables dans la fraction argileuse, notamment du magnésium, est à déconvoluer du rôle des éléments de structure. Les caractérisations des solides et les modélisations soulèvent quant à elles quelques points d'amélioration possibles.

Dans le cas de la dolomite, des expériences complémentaires (lavage pour éliminer les fines, étude de la surface) sont nécessaires afin de comprendre l'effet du broyage sur la réactivité de ce minéral. La question de la représentativité d'une dolomite broyée finement par rapport à la dolomite dans son milieu naturel se pose donc.

La mise en place d'un protocole permettant de contrôler la quantité de magnésium présent dans les sites échangeables de la fraction purifiée permettrait de statuer sur la disponibilité de ce magnésium mais aussi sur son influence lors de l'altération du verre. Les résultats des expériences verre/COx seront intéressants afin d'évaluer la possibilité d'une précipitation de silicates magnésiens dans le système réel.

Le modèle GRAAL quant à lui semble assez robuste pour décrire les évolutions des concentrations en solution, du pH et des solides formés en fonction du temps mais si et seulement si tous les mécanismes majeurs du système ont été identifiés. Le véritable problème est la détermination quantitative (stœchiométrie, constantes d'équilibre thermodynamique) des phases secondaires formées. Ces phases, et notamment les silicates magnésiens, conditionnent les quantités de verre altéré dans les expériences, mais aussi celles prédites par le modèle. Une première identification a été réalisée sur un verre simple, le travail consiste maintenant à vérifier, pour le verre R7T7 de référence, que leur stœchiométrie n'est pas significativement modifiée par les conditions expérimentales et environnementales. Par ailleurs, la détermination des constantes cinétiques de formation de ces phases reste à réaliser. De plus, les investigations doivent se poursuivre sur l'incorporation du potassium dans la couche amorphe. En effet, à la vue des résultats acquis ici, il sera peut être nécessaire de définir un pôle potassique. La prise en compte dans le modèle de plusieurs pôles passivants nécessite de faire évoluer l'implémentation du modèle dans le code de calcul.

Enfin, une modélisation couplée chimie/transport du comportement du verre dans un environnement de COx sur des échéances de temps plus grandes et dans une géométrie plus représentative du stockage géologique profond apparaît être une étape incontournable vers l'estimation de la durée de vie d'un colis de déchets de haute activité en condition de stockage.

Bibliographie

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

Abdelouas, A., Crovisier, J.L., Lutze, W., Grambow, B., Dran, J.C., and Muller, R., 1997. Surface layers on a borosilicate nuclear waste glass corroded in $MgCl_2$ solution. Journal of Nuclear Materials, 240: 100-111.

Advocat, T., Crovisier, J.L., Fritz, B., and Vernaz, E., 1990. Thermokinetic model of borosilicate glass dissolution: contextual affinity. In: V.M.Oversby and P.W.Brown (Editors), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII. Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, pp. 241-248.

Advocat, T., Crovisier, J.L., and Vernaz, E., 1991a. Corrosion du verre nucléaire R7T7 à 90°C : passage d'une dissolution sélective à congruente par élevation du pH. Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, série II, 313: 407-412.

Advocat, T., Crovisier, J.L., Vernaz, E., Ehret, G., and Charpentier, H., 1991b. 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 (Editors), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV. Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, pp. 57-64.

Advocat, T., Crovisier, J.L., Clement, A., Gerard, F., and Vernaz, E., 1995. Modeling of solution renewal with the KINDIS code: Example of R7T7 glass dissolution at 90°C. In: T.Murakami and R.C.Ewing (Editors), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII. Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, pp. 31-38.

Allison J.D., Brown D.S., and Novo-Gradac K.J., 1991. *MINTEQA2/PRODEF2,* A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. U. S. EPA, Athens, GA, 30605.

ANDRA. Dossier 2005 Argile - Tome Architecture et Gestion du Stockage Géologique. ANDRA. ISBN 2-916162-21-6, 1-497. 2005a.

ANDRA. Dossier 2005 Argile - Tome Évolution Phénoménologique du Stockage Géologique. ANDRA. ISBN 2-916162-21-6, 1-523. 2005b.

ANDRA. Recherche de l'ANDRA sur le stockage géologique des déchets radoactifs à haute activité et à vie longue. http://www.andra.fr/publication/produits264_fr.pdf . 2005c.

Angeli, F., Charpentier, T., Gaillard, M., and Jollivet, P., 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: 3713-3722.

Angeli, F., Charpentier, T., Gin, S., and Petit, J.C., 2001. ^{17}O 3Q-MAS NMR characterization of a sodium aluminoborosilicate glass and its alteration gel. Chemical Physics Letters, 341: 23-28.

Arab, M., Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Girard, L., and Spalla, O., 2008. Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses: Experimental approach and Monte Carlo modeling. Journal of Non-Crystalline Solids, 354(2-9): 155-161.

Aradottir, E.S.P., Sonnenthal, E.L., Bjornsson, G., and Jonsson, H., 2012. Multidimensional reactive transport modeling of CO2 mineral sequestration in basalts at the Hellisheidi geothermal field, Iceland. International Journal of Greenhouse Gas Control, 9(0): 24-40.

Arbey, F., 1980. Les formes de la silice et l'identification des évaporites dans les formations silicifiées. Silica forms and evaporite identification in cherts. Bull. Cent. Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine, 4(1): 309-365.

Bacon, D.H. and Peter McGrail, B., 2003. Lessons learned from reactive transport modeling of a low-activity waste glass disposal system. Computers & Geosciences, 29(3): 361-370.

Barkatt, A., Adiga, R., Adel-Hadadi, M.A., Barkatt, A.L., Feng, X., and Sousanpour, W., 1989. Glass composition effects on the results of MCC-1, MCC-3 and pulsed-flow tests. American Chemical Society, 29(1): 144-149.

Berger, G., Claparols, C., Guy, C., and Daux, V., 1994. Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions : implications for long term alteration. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(22): 4875-4886.

Berger, G., Schott, J., and Loubet, M., 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(4): 431-445.

Berman, R.G. and Brown, T.H., 1985. Heat capacity of minerals in the system Na2O-K2O-CaO-MgO-FeO-Fe2O3-Al2O3-SiO2-TiO2-H2O-CO2: representation, estimation, and high temperature extrapolation. Contributions to Mineralogy and Petrology, 89: 168-183.

Bethke, C. The Geochemist's WorkbenchTMV3.0: A user's guide to Rxn, Act2, Tact and Gtplot. University of Illinois. 184. 1998.

Bildstein, O., Trotignon, L., Perronnet, M., and Jullien, M., 2006. Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 31(10-14): 618-625.

Blanc, P., Lassin, A., and Piantone, P. THERMODDEM A DATABASE DEVOTED TO WASTE MINERALS. BRGM (Orléans), France. 2007.

Bonniaud, R., Cohen, Y., and Sombret, C. Attempt at Incorporation Concentrated Solutions of Fission Products in Glasses and Micas. Proceedings of the Second United International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. 18, 33-36. 1958, Genève.

Bourcier, W.L., Peiffer, D.W., Knauss, K.G., McKeegan, K.D., and Smith, D.K., 1990. A kinetic model for borosilicate glass dissolution based on the dissolution affinity of a surface alteration layer. In: V.M.Oversby and P.W.Brown (Editors), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII. Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, pp. 209-216.

Bradbury, M.H. and Baeyens, B., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part II: modelling. Journal of Contaminant Hydrology, 27(3-4): 223-248.

Brady, P.V., Krumhansl, J.L., and Papenguth, H.W., 1996. Surface complexation clues to dolomite growth. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(4): 727-731.

Brindley, G.W. and Brown, G., 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London, Monograph 5: 169-180.

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

Burnol, A. Codes de géochimie et de transport : guide pour un bon usage appliqué aux déchets minéraux. BRGM. BRGM/RP-55042-FR, 1-37. 2006.

Busenberg, E. and Plummer, L.N., 1982. The kinetics dissolution of dolomite in CO2-H2O systems at 1.5 to 65 °C and to 0 to 1 atm PCO2. American Journal of Science, 282: 45-78.

Cailleteau, C., 2008. Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres nucléaires: rôle du calcium et du zirconium. Ecole polytechnique de Paris.

Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Gin, S., Jestin, J., Jollivet, P., and Spalla, O., 2008. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. Nature Materials, 7(12): 978-983.

Calas, G., Cormier, L., Galoisy, L., and Jollivet, P., 2002. Structure-property relationships in multicomponent oxide glasses. C. R Acad. Sci Paris, Chimie 5: 831-843.

Caurel, J., 1990. Altération hydrothermale du verre R7T7. Cinétiques de dissolution du verre à 150 et à 250°C, rôle des phases néoformées. Doctorat, l'Université de Poitiers.

Chave, T., 2008. Etude des mécanismes d'altération par l'eau du verre R7T7 en milieu confiné, compréhension et modélisation de la cinétique résiduelle. Université Montpellier II - Science et Technique du Languedoc.

Chave, T., Frugier, P., Ayral, A., and Gin, S., 2007. Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution. Journal of Nuclear Materials, 362: 466-473.

Chave, T., Frugier, P., Gin, S., and Ayral, A., 2011. Glass-water interphase reactivity with calcium rich solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75(15): 4125-4139.

Chave, T., Frugier, P., Gin, S., Rieutord, F., and Deloule, E. Neoformed phase exhibiting mesostructure in the fiels of nuclear glass alteration influence of temperature on observed phase. EMRS 2005. 2005. Strasbourg. 31-5-2005.

Chen, L. and Lu, S., 2008. Sorption and desorption of radiocobalt on montmorillonite: effect of pH, ionic strength and fulvic acid. Applied Radiation and Isotopes, 66(3): 288-294.

Chou, L. and Wollast, R., 1984. Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48: 2205-2217.

Conradt, R., Roggendorf, H., and Scholze, H., 1986. Investigations on the role of surface layers in HLW glass leaching. In: L.O.Werme (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX. Mater. Res. Soc, Pittsburgh, PA, USA, pp. 203-210.

Credoz, A., Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Trotignon, L., and Pokrovsky, O., 2011. Mixed-layer illitesmectite reactivity in acidified solutions: Implications for clayey caprock stability in CO2 geological storage. Applied Clay Science, 53(3): 402-408.

Crovisier, J.L., Daux, V., Honnorez, J., Petit, J.C., and Eberhart, J.P., 1988. A new insight into the nature of the leached layers formed on basaltic glasses in relation to the choice of constraints for long term modelling. In: Scientific basis for nuclear waste management. Mater. Res. Soc, Berlin, pp. 1-8.

Crovisier, J.L., Fritz, B., Grambow, B., and Eberhart, J.P., 1985. Dissolution of basaltic glass in seawater: experiments and thermodynamic modelling. In: L.Werme (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX. Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, pp. 273-280

Crovisier, J.L., Honnorez, J., Fritz, B., and Petit, J.C., 1992. Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland: laboratory study and modelling. Applied Geochemistry, 7(Supplement 1): 55-81.

Crovisier, J.L., Vernaz, E., Dussossoy, J.L., and Caurel, J., 1992. Early phyllosilicates formed by alteration of R7T7 glass in water at 250°C. Applied Clay Science, 7: 47-57.

Curlik, J. and Forgac, J., 1996. Mineral forms and silica diagenesis in weathering silcretes of volcanic rocks in slovakia. Geological Carpathica, 47(2): 107-118.

Curti, E. Modelling the dissolution of borosilicate glasses for radioactive waste disposal with the PHREEQE/GLASSOL code: theory and practice. PSI - Suisse. PSI-Bericht Nr.86. February 1991, 1-62. 1991. Baden (Switzerland).

Curti, E., Crovisier,J.L., Morvan,G., and Karpoff,A.M., 2006. Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON 68): A kinetic and mineral alteration study. Applied Geochemistry, 21: 1152-1168.

Daux, V., Crovisier, J.L., Hemond, C., and Petit, J.C., 1994. Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering: Fate of the major elements, rare earth elements, and thorium. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(22): 4941-4954.

Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.L., and Stille, P., 1997. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C : role of aqueous silicon and aluminium. Chemical Geology, 142: 109-126.

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.

de Combarieu, G., Barboux, P., Godon, N., and Minet, Y. Modelling the alteration of SON-68 glass with nearfield materials. MRS 2005. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 932 [Scientific Basis for Nuclear Waste Managment XIX], 389-376. 2006. Ghent (Belgique). 12-9-2005.

Devreux, F., Ledieu, A., Barboux, P., and Minet, Y., 2003. Leaching of borosilicate glasses: II. Model and Monte-Carlo simulations. Journal of Non-Crystalline Solids, 1-35.

De Windt, L., Marsal, F., Tinseau, E., and Pellegrini, D., 2008. Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface, Tournemire site (France). Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 33, Supplement 1: S295-S305.

De Windt, L., van der Lee, J., and Schmitt, J.M., 2005. Modélisation en géochimie des eaux. Concepts et applications aux problèmes d'environnement. Techniques de l'Ingénieur, Sciences fondamentales: 1-23.

Debure, M., Frugier, P., De Windt, L., and Gin, S., 2012. Borosilicate glass alteration driven by magnesium carbonates. Journal of Nuclear Materials, 420(1-3): 347-361.

Debure, M., Frugier, P., De Windt, L., and Gin, S. Dolomite effect on borosilicate glass alteration. Applied geochemistry, acceptée avec revisions.

De Cannière, P., Moors, H., Dierckx, A., Gasiaux, F., Aertens, M., Put, M., Van Iseghem, P., 1998. Diffusion and sorption of ^{32}Si-labelled Silica in Boom clay. Radiochimica Acta, 82: 191-196.

Devidal, J.L., Schott, J., and Dandurand, J.L., 1997. An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150° C, 40 bars, and pH 2, 6.8, and 7.8. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(24): 5165-5186.

Dibble, W.E.J. and Tiller, W.A., 1981. Kinetic model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments. Clays and Clay Minerals, 29(5): 323-330.

Donzel, N., Gin, S., Augereau, F., and Ramonda, M., 2003. Study of gel development during SON68 glass alteration using atomic force microscopy. Comparison with two simplified glasses. Journal of Nuclear Materials, 317(1): 83-92.

Doremus, R.H., 1964. Exchange and diffusion of ions in glass. Journal of Physical Chemistry, 2212-2218.

Doremus, R.H., Mehrotra, Y., Lanford, W.A., and Burman, C., 1983. Reaction of water with glass: influence of a transformed surface layer. Journal of Materials Science, 18: 612-622.

Drees, R.L., Wilding, L.P., Smeck, N.E., and Senkayi, A.L. Silica in Soils : Quartz and disordered Silica Polymorphs. Book: pp.913-974, 1989. Madison, Wisconsin, USA. Minerals in Soil Environments.

Endo, T., Mortland, M.M., and Pinnavaia, T.J., 1980. Intercalation of silica in smectites. Clays and Clay Minerals, 28(2): 105-110.

Endo, T., Mortland, M.M., and Pinnavaia, T.J., 1981. Properties of silica intercalated in smectites. Clays and Clay Minerals, 29: 153-156.

Farmer, V.C., 1974. Layer silicates. In: infradred spectra of Minerals. Mineralogical society, London, pp. 331-363.

Farmer, V.C. and Russel, J.D. Infrared absorption spectrometry in clay studies. Clays and Clays Minerals (15th). chapitre 5, 121-142. 1961. London.

Fenter, P., Zhang, Z., Park, C., Sturchio, N.C., Hu, X.M., and Higgins, S.R., 2007. Structure and reactivity of the dolomite (104)-water interface: New insights into the dolomite problem. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(3): 566-579.

Ferrand, K., Abdelouas, A., Grambow, B., 2006. Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modeling. Journal of Nuclear Materials, 355(1–3): 54-67.

Flach, K.W., Nettleton, W.D., Gile, L.H., and Cady, J.C., 1969. Pedocementation: Induration by silica, carbonates, and sesquioxides in the Quaternary. Soil Science Society American Journal, 107(6): 442-453.

Frugier, P., Chave, T., Gin, S., and Lartigue, J.E., 2009. Application of the GRAAL Model to Leaching Experiments with SON68 Nuclear Glass in Initially Pure Water. Journal of Nuclear Materials, 392(3): 552-567.

Frugier, P., Gin, S., Lartigue, J.E., and Deloule, E. SON68 glass dissolution kinetics at high reaction Progress : Mechanisms accounting for the residual alteration rate. Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 932, 305-312. 2006. Ghent, Belgique. 12-9-2005.

Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.E., Jollivet, P., Ayral, A., De Windt, L., and Santarini, G., 2008. SON68 Nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. Journal of Nuclear Materials, 380(1-3): 8-21.

Frugier, P., Martin, C., Ribet, I., Advocat, T., and Gin, S., 2005. The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ. Journal of Nuclear Materials, 346: 194-207.

Frugier, P., Rajmohan, N., Gin, S., and Godon, N., 2012. Composition effects on synthetic glass alteration mechanisms (Part 2: The GRAAL model). Chemical Geology, submitted.

Frugier, P., Ribet, I., and Advocat, T. Effects of composition variations on the alteration kinetics for the UOX1 "light water" borosilicate containment glass. 2001. ICEM Bruges.

Fukue, M., Fujimori, Y., Sato, Y., Nakagawa, T., and Mulligan, C.N., 2010. Evidence of the production and dissolution of carbonate phases in bentonite formations. Applied Clay Science, 47(1-2): 133-138.

Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J.M., Négrel, G., Gros, Y., Heitz, J.F., Vinsot, A., Rebours, H., Cassagnabère, A., and Bouchet, A., 2004. ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 29(1): 55-77.

Gaucher, E.C., Tournassat, C., Pearson, F.J., Blanc, P., Crouzet, C., Lerouge, C., and Altmann, S., 2009. A robust model for pore-water chemistry of clayrock. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(21): 6470-6487.

Gaucher, E.C. and Blanc, P., 2006. Cement/clay interactions: A review: Experiments, natural analogues, and modeling. Waste Management, 26(7): 776-788.

Gautelier, M., Oelkers, E.H., and Schott, J., 1999. An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80 °C. Chemical Geology, 157(1-2): 13-26.

Gautelier, M., Schott, J., and Oelkers, E.H., 2007. An experimental study of dolomite dissolution rates at 80 °C as a function of chemical affinity and solution composition. Chemical Geology, 242(3-4): 509-517.

Gehlen, M., Raaphorst, W.V., and Wollast, R., 1993. Kinetics of silica sorption on North Sea sediments. Chemical Geology, 107: 359-361.

Geneste, G., Bouyer, F., and Gin, S., 2006. Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles. Journal of Non-Crystalline Solids, 352: 3147-3152.

Gérard, F., Clément, A., Fritz, B., 1998. Numerical validation of a Eulerian hydrochemical code using a 1D multisolute mass transport system involving heterogeneous kinetically controlled reactions. Journal of Contaminant Hydrology, 30: 201-216.

Gherardi, F., Audigane, P., and Gaucher, E.C., 2012. Predicting long-term geochemical alteration of wellbore cement in a generic geological CO2 confinement site: Tackling a difficult reactive transport modeling challenge. Journal of Hydrology, 420-421(0): 340-359.

Gin, S., 2001. Protective effect of the alteration gel : A key mechanism in the long-term behavior of nuclear waste glass. In: K.Hart and G.R.Lumpkin (Editors), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV. Mater. Res. Soc., Sydney, pp. 207-216.

Gin, S., Beaudoux, X., Angeli, F., Jegou, C., and Godon, N., 2012. Effet 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, (doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.024).

Gin, S. and Frugier, P. SON68 Glass Dissolution Kinetics at High Reaction Progress: Experimental Evidence of the Residual Rate. MRS 2002. CEA 757, 175-182. 2003. Boston, Massachusetts, USA. 2-12-2002.

Gin, S., Godon, N., Ribet, I., Jollivet, P., Minet, Y., Vernaz, E., Cavedon, J.M., Bonin, B., and Do Quang, R., 2004. Long term behavior of R7T7 type nuclear glass: Current state of Kwonledge and outlook. In: J.M.Hanchar, Stroes-Gascoyne, and L.Browning (Editors), Scientific basics fos nuclear waste management XXVIII. pp. 327-332.

Gin, S., Guittonneau, C., Godon, N., Neff, D., Rebiscoul, D., Cabié, M., and Mostefaoui, S., 2011. Nuclear glass durability: new insight into alteration layer properties. The journal of Physical Chemistry C, 115(38): 18696-18706.

Gin, S., Jegou, C., Frugier, P., and Minet, Y., 2008. Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. Chemical Geology, 255(1-2): 14-24.

Gin, S. and Mestre,J.P., 2001. SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. Journal of Nuclear Materials, 295(1): 83-96.

Gin, S. and Ribet, I., 2005. Comportement à long terme des verres nucléaires de type R7T7 : bilan des connaisances à l'écheances de la loi Bataille. L'actualité chimique.

Gin, S., Ribet, I., and Couillard, M., 2001. Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration : importance of gel formation conditions. Journal of Nuclear Materials, 298(1-2): 1-10.

Godon, N., 1988. Effet des matériaux d'environnement sur l'altération du verre nucléaire R7T7-Influence des Argiles. Doctorat, Université des Sciences de la Terre Matériaux et Environnement.

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

Godon, N. Dossier de Référence sur le Comportement à Long Terme des Verres Nucléaires. CEA. RT/DTCD/2004-06, -292. 2004.

Godon, N., Peuget, S., Bouyer, F., Angeli, F., Depierre, S., Pinet, O., Tribet, M., Boizot, B., Delaye, J.M., Dussossoy, J.L., Ollier, N., Gin, S., Jégou, C., and Ribet, I. Contribution CEA au référentiel de comportement des déchets vitrifiés. CEA. DEN/MAR/DTCD/SECM/RT/2012/01, -503. 2012.

Godon, N. and Vernaz, E., 1990. R7T7 nuclear waste glass behavior in moist clay: role of the clay mass/glass surface area ratio. In: V.M.Oversby and P.W.Brown (Editors), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII. Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, pp. 319-326.

Godon, N., Vernaz, E., and Mestre, J.-P. Testing the alteration of waste glasses under geological storage conditions - Task 3 Characterization of radioactive waste forms Aseries of final reports (1985-89) N°18. CCE. CCE FI 1W-0096F. Final report - EUR 13606 EN., -151. 1989a.

Godon, N., Vernaz, E., Thomassin, J.-H., and Touray,J .C., 1989b. Effect of environmental materials on aqueous corrosion of R7T7 glass. In: L.Werner (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, pp. 97-104.

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

Grambow, B., Lutze, W., and Muller, R., 1992. Empirical dissolution rate law for the glass R7T7 contacting halite and silica-saturated brines. In: C.Sombret (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, pp. 143-150.

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

Grambow, B. and Muller,R., 2001. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. Journal of Nuclear Materials, 298(1,2): 112-124.

Grambow, B. and Strachan, D.M., 1984. Leach testing of waste glasses under near-saturation conditions. In: G.L.McVay (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII. North-Holland, New-York, NY, USA, pp. 623-634.

Guillaumont, R., Fanghäel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D., and Rand, M. Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technitium. Chemical Thermodynamics. 5. 2003. Amsterdam (NL), Elsevier.

Guillemot, D, Yven, B., Vigneron, G., and Plas, F. Composition minéralogique des argilites du Callovo-Oxfordien. Rapport KMFIAEAP090002. 2009.

Guittonneau, C., Gin, S., Godon, N., Mestre, J.P., Dugne, O., and Allegri, P., 2010. A 25-year laboratory experiment on French SON68 nuclear glass leached in a granitic environment - first investigations. Journal of Nuclear Materials, 408(2011): 73-89.

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

Hamilton, J.P. and Pantano, C.G., 1997. Effects of glass structure on the corrosion behavior of sodium-aluminosilicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 222: 167-174.

Handbook, 1998. Handbook of Chemistry and Physics. CRC PRESS LLC.

Holdren, G.R. and Berner, R.A., 1979. Machanims of feldspar weathering. I. Experimental studies. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43: 1161-1171.

Holland, T.J.B., 1989. Dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: A review and a predictive model. The American Mineralogist, 74: 5-13.

Hollingbery, L.A. and Hull, T.R., 2010. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite--A review. Thermochimica acta, 509(1-2): 1-11.

Huertas, F.J., Chou, L., and Wollast, R., 1999. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: kinetic study. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(19-20): 3261-3275.

Jaber, M., Miehé-brendlé, J. synthesis, characterization and applications of 2:1 phyllosilicates and organophyllosilicates: contribution of fluoride to study the octahedral sheet. Microporous et mesoporous materials 107, 121-127. 2007.

Jacquet-Francillon, N., Milot, J.F., and Nicolas, M. Standardisation des données de vitrification - Solution de référence R7T7 - Verre de référence R7T7 - (SCD/TC/42/C). CEA. TC/SCD/N°42 - C, 1-27. 1997. CEA.

Jegou, C., 1998. Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieu aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique. Thèse : Université de Montpellier II.

Jegou, C., Gin, S., and Larche, F., 2000. Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate. Journal of Nuclear Materials, 280(2): 216-229.

Jollivet, P., Frugier, P., Parisot, G., Mestre, J.-P., Brackx, E., Gin, S., and Schumacher, S., 2012. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68. Journal of Nuclear Materials, 420: 508-518.

Jollivet, P. Synthèse des connaissances sur les gels nucléaires R7T7. CEA. NT/SCD/N°98.27, 1-36. 1998. CEA.

Jollivet, P., Angeli, F., Cailleteau, C., Devreux, F., Frugier, P., and Gin, S., 2008. Investigation of gel porosity clogging during glass leaching. Journal of Non-Crystalline Solids, 354: 4952-4958.

Jullien, R., Hasmy, A., and Anglaret, E., 1997. Effect of cluster deformations in the DLCA modeling of the sol gel process. Journal of Sol Gel Science and Technology, 8(1/3): 819-824.

Kervevan, C., Baranger, P., and Thiery, D. SCS: Specific Chemical Simulator dedicated to chemistry-transport coupled modelling: Part I. Design and construction of an SCS. Goldschmidt. 771-774. 1998. Toulouse. 1998.

Kloprogge, J.T., 2006. Spectroscopy studies of synthetic and natural beidellites: A review. Applied Clay Science, 31: 165-179.

Kloprogge, J.T., Komarneni, S., and Amonette, J.E., 1999. Synthesis of smectite clay minerals a critical review. Clays and Clay Minerals, 47(5): 529-554.

Lagneau, V., 2000. Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux ; application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique. Ecole des mines de Paris.

Lagneau, V. R2D2-Reactive transport and waterflow on an odd dimension 2 grid. Ecole des Mines de Paris and Fontainebleau. LHM/RD/02. 2002.

Lanza, F. and Ronsecco, C., 1982. Influence of a backfilling material on borosilicate glass leaching. In: W.Lutze (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management V. North-Holland, New York, NY, pp. 125-133.

Ledieu, A., 2005. Altération par l'eau des verres borosilicatés : expériences,modélisation et simulations Monte Carlo. Ecole Polytechnique de Paris.

Lemmens, K., 2001. The effect of the clay on the dissolution of nuclear waste glass. Journal of Nuclear Materials, 298(1, 2): 11-18

Linard, Y., Avocat, T., Jegou, C., and Richet, P., 2001a. Thermochemistry of nuclear waste glasses: application to weathering studies. Journal of Non-Crystalline Solids, 289: 135-143.

Linard, Y., Yamashita, I., Atake, T., Rogez, J., and Richet, P., 2001b. THERMOCHEMISTRY OF NUCLEAR WASTE GLASSES: AN EXPERIMENTAL DETERMINATION. Journal of Non Crystalline Solids, 286: 200-209.

Liu, W., 2001. Modeling description and spectroscopic evidence of surface acid-base properties of natural illites. Water research, 35(17): 4111-4125.

Loi Bataille. Loi n° 91-1381 du 30 Décembre 1991relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs, 1991.

Lutze, W., Muller, R., and Montserrat, W., 1989. Chemical corrosion of COGEMA glass R7/T7 in high saline brines - Part II. In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. Mater. Res. Soc, pp. 81-88.

MacQuarrie, K.T.B. and Mayer, K.U., 2005. Reactive transport modeling in fractured rock: A state-of-the-scieence review. Earth-science Reviews, 72: 189-227.

Madejova, J. and Komadel, P., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. Clays and Clay Minerals, 49(5): 410-432.

Martin, F.A., Bataillon, C., and Schlegel, M.L., 2008. Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. Journal of Nuclear Materials, 379(1-3): 80-90.

McGrail, B.P., Ebert, W.L., Bakel, A.J., and Peeler, D.K., 1997. Measurement of kinetic rate law parameters on a Na-Ca-Al borosilicate glass for low-activity waste. Journal of Nuclear Materials, 249: 175-189.

McGrail, B.P., Icenhower, J.P., Shuh, D.K., Liu, P., Darab, J.G., Baer, D.R., Thevuthasen, S., Shutthanandan, V., Engelhard, M.H., Booth, C.H., and Nachimuthu, P., 2001. The structure of Na2O-Al2O3-SiO2 glass: impact on sodium ion exchange in H2O and D2O. Journal of Non-Crystalline Solids, 296: 10-26.

Minet, Y., Bonin, B., Gin, S., and Frugier, P., 2010. Analytic implementation of the GRAAL model: Application to a R7T7-type glass package in a geological disposal environment. Journal of Nuclear Materials, 404(3): 178-202.

Missana, T., Garcia-Gutierrez,M., and Alonso,U., 2008. Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 33, Supplement 1(0): S156-S162.

Moore, D.M. and Reynolds,R.C., 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.

Munier, I., Grambow, B., Fritz, B., and Clement, A., 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(2-3): 97-115.

Nakamoto, K., 1970. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley & Sons Inc, New York.

Nayak, P.S. and Singh, B.K., 2007. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. Bulletin of Matererial Science, 30(3): 235-238.

Oelkers, E.H. and Gislason, R., 2001. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution : I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH=3 and 11. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(21): 3671-3681.

Oelkers, E.H., 2001. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(21): 3703-3719.

Oelkers, E.H. and Schott, J., 1995. Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(24): 5039-5053.

Palandri, J.L. and Kharaka, Y.K. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. U.S.Geological Survey. 2004-1068, 1-64. 2004.

Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochmical calculations. U.S.Geological Survey. Water-Ressources Investigations Report 99-4259. 1999.

Parkhurst, D.L., Kipp,K.L., and Engesgaard,P. PHAST: a program for simulating groundwater flow and multicomponent reactions. User's guide. U.S.Geological Survey. 2002.

Paul, A., 1977. Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach. Journal of Materials Science, 12(11): 2246-2268.

Pederson, L.R., Clark,D.E., Hodges,F.N., McVay,G.L., and Rai,D., 1984. The expected environment for waste packages in a salt repository. In: G.L.McVay (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII. North-Holland, New York, NY, USA, pp. 417-426.

Petit, J.C., Della Mea, G., Dran, J.C., and Paccagnella, A., 1989. Structural dependence of crystalline hydration during aqueous dissolution. Earth and Planetary Science Letters, 93: 292-298.

Pélegrin, E., Calas, G., Ildefonse, P., Jollivet, P., and Galoisy, L., 2010. Structural evolution of glass surface during alteration: Application to nuclear waste glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 356(44-49): 2497-2508.

Poinssot, C., Goffe, B., Magonthier, M.C., and Toulhoat, P., 1996. Hydrothermal alteration of a simulated nuclear waste glass: effects of a thermal gradient and of a chemical barrier. European Journal of Mineralogy, 8(3): 533-548.

Pokrovsky, O.S. and Schott, J., 2001. Kinetics and mechanism of dolomite dissolution in neutral to alkaline solution revisited. American Journal of Science, 301: 597-626.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., and Schott, J., 2005. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm p_{CO2}. Chemical Geology, 217(3-4): 239-255.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., and Castillo, A., 2009. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150°C and 1 to 55atm pCO_2: New constraints on CO_2 sequestration in sedimentary basins. Chemical Geology, 265(1-2): 20-32.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., and Thomas, F., 1999. Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(19-20): 3133-3143.

Pruess, K., Oldenburg, C., and Moridis, G. TOUGH2 User's guide, version 2.0. Lawrence Berkeley National Laboratory (USA). LBNL-43134. 1999.

Putnis, A., 2009. Mineral Replacement Reactions. In: E.H.Oelkers and J.Schott (Editors), Reviews in Mineralogy & Geochemistry. pp. 87-124.

Rajmohan, N., Frugier, P., and Gin, S., 2010. Composition effects on synthetic glass alteration mechanisms: Part 1. Experiments. Chemical Geology, 279(3-4): 106-119.

Rebiscoul, D., 2004. Etude de la pérennité des gels d'altération de verres nucléaires. Montpellier II.

Rebiscoul, D., Bruguier, F., Chouchan, J.L., Burger, E., Mestre,J .-P., and Godon, N. Etat déavancement des études menées dans le cadre de la fiche CEA-01-SY5: interaction verre - produits de corrosion - argilite du groupement de laboratoire verre-fer-argile. CEA. DTCD/SECM/NT/2011/21, 1-95. 2011.

Rebiscoul, D., Frugier, P., Gin, S., and Ayral, A., 2005. Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration. Journal of Non-Crystalline Solids, 342: 26-34.

Rebiscoul, D., Rieutord, F., Né, F., Frugier, P., Cubitt, R., and Gin, S., 2007. Water penetration mechanisms in nuclear glasses by X-ray and neutron reflectrometry. Journal of Non-Crystalline Solids, 353: 2221-2230.

Rebiscoul, D., Van der Lee, A., Frugier, P., Ayral, A., and Gin, S., 2003. X-Ray reflectometry characterization of SON 68 glass alteration films. Journal of Non-Crystalline Solids, 325: 113-123.

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

Ribet, S. and Gin,S ., 2004. Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. Journal of Nuclear Materials, 324: 152-164.

Rivard, C., 2012. Contribution à l'étude de la stabilité des minéraux constitutifs de l'argilite du Callovo-Oxfordien en présence de fer à 90°C. Nancy-Université (INPL).

Robinson, G.R. and Haas, J.L., 1983. Heat capacity, relative enthalpy, and calorimetric entropy of silicate minerals: an empirical method of prediction. American Mineralogist, 68: 541-553.

Roggendorf, H., Conrad, R., and Schmidt, H., 1989. Characterization of the surface of the HLW glass R7/T7 reacted in salt brines. In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Mater. Res. Soc, pp. 89-96.

Rousset, D., 2002. Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Université Louis Pasteur.

Russel, J.D. and Fraser, A.R., 1994. Infrared methods. In: M.J.Wilson (Editor), Calcy mineralogy: Spectroscopy and Chemical Determinative Mathods. Chapman & Hall, London, pp. 11-67.

Saldi, G.D., Jordan, G., Schott, J., and Oelkers, E.H., 2009. Magnesite growth rates as a function of temperature and saturation state. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(19): 5646-5657.

Sammartino, S., Bouchet, A., Prêt, D., Parneix, J.C., and Tevissen, E., 2003. Spatial distribution of porosity and minerals in clay rocks from the Callovo-Oxfordian formation (Meuse/Haute-Marne, Eastern France) implications on ironic species diffusion and rock sorption capability. Applied Clay Science, 23: 157-166.

Schlegel, M.L., Bataillon, C., Benhamida, K., Blanc, C., Menut, D., and Lacour, J.L., 2008. Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron□Çôclay interface: A microscopic-scale study. Applied Geochemistry, 23(9): 2619-2633.

Schwedt, G., 1993. Atlas de poche des méthodes d'analyse.

Simkiss, K., 1964. Variation of the crystallization form of calcium carbonate from artififial sea water. Nature, 201: 492-493.

Steefel, C.I. GIMRT, version 1.2: software for modeling multicomponent, multidimensional reactive transport. Lawrence Livermore National Laboratory (USA). UCRL-MA-143182. 2001.

Steefel, C.I. and Yabusaki, S.B. OS3D/GIRMT, Software for multicomponenent-multidimensional reactive transport: User's guide Manual and Programmers's Guide. Pacific Northwest Laboratory. PNL-11166. 1996.

Stillings, L.L. and Brantley, S.L., 1995. Feldspar dissolution at 25°C and pH 3 reaction stoichiometry and pH effect of cations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59: 1483-1496.

Stucki, J.W. and Tessier, D., 1991. Effect of iron oxydation state on the texture and structural order of Na-Nontronite gels. Clays and Clay Minerals, 39(2): 137-143.

Swann, G.E.A. and Patwardhan, S.V., 2011. Application of Fourier Transform Infrared Spectrocopy (FTIR) for assessing biogenic silica sample purity in geochemical analyses and palaoenvironmental research. Climate of the Past, 7: 65-74.

Taft, W.H., 1967. Physical chemistry of formation of carbonates. Elsevier, Amsterdam.

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.

Thien, B., 2010. Développement des bases théoriques nécessaires à la modélisation de la vitesse résiduelle d'altération en milieu aqueux des verres nucléaires AVM. Thèse : Université Montpellier II.

Thien, B., Godon,N., Hubert,F., Angeli,F., Gin,S., and Ayral,A., 2010. Structural identification of a trioctahedral smectite formed by the aqueous alteration of a nuclear glass. Applied Clay Science, 49: 135-141.

Thierry, F., 2003. Altération des verres nucléaires de type "R7T7" : démarche statistique, validation expérimentale, modèle local d'évolution. Thèse : Université de Montpellier II.

Tosca, N.J., Macdonald, F.A., Strauss, J.V., Johnston, D.T., and Knoll, A.H., 2011. Sedimentary talc in Neoproterozoic carbonate successions. Earth and Planetary Science Letters, 306: 11-22.

Urosevic, M., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, C.V., Cardell, C., Putnis, A., and Ruiz-Agudo, E.n., 2012. In situ nanoscale observations of the dissolution of dolomite cleavage surfaces. Geochimica et Cosmochimica Acta, 80(0): 1-13.

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. Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. Ecole des Mines de Paris and Fontainebleau. LHM/RD/98/39. 1998.

van der Lee, J. and De Windt, L. Chess tutorial and Cookbook, Updated for version 3.0. Ecole des Mines de Paris. LHM/RD/02/13. 2002.

van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., and Goblet, P., 2002. Presentation and application of the reactive transport code HYTEC. In: S.M.Hassanizadeh (Editor), Developments in Water Science Computational Methods in Water Resources, Proceedings of the XIVth International Conference on Computational Methods in Water Resources (CMWR XIV). Elsevier, pp. 599-606.

van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., and Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. Computers & Geosciences, 29(3): 265-275.

Van Iseghem, P., Aertsens, M., Gin, S., Deneele, D., Grambow, B., McGrail, P., Strachan, D., and Wicks, G. A Critical Evaluation of the Dissolution Mechanisms of High-Level Waste Glasses in Conditions of Relevance for Geological Disposal (GLAMOR). SCK.CEN, CEA, Subatech, PNNL, and SRNL. EUR 23097, 1-164. 2007.

van Iseghem, P., De Batist, R., and Wei-Yin, L., 1986. Glasses And Clay. The American ceramic Society, 627-635.

Vernaz,E., Gin,S., Jégou,C., and Ribet,I., 2001. Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling. Journal of Nuclear Materials, 298(1,2): 27-36.

Vernaz, E. and Godon, N., 1992. Leaching of actinides from nuclear waste glass: french experience. In: C.Sombret (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV. Mater. Res. Soc, Pittsburgh, PA, pp. 37-48.

Verney-Carron, A. Etat d'avancement de l'étude sur les verres archéologiques fracturés altérés en milieu marin. CEA. NT DTCD/SECM/2007/04, -42. 2007.

Vieillard, P., 2000. A new method for the prediction of gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale. Clays and Clay Minerals, 48: 459-473.

White, A.F. and Claassen, H.C., 1980. Kinetic model for the short term dissolution of a rhyolitic glass. Chemical Geology, 28: 91-109.

Wolery, T.J. A software package for geochemical modelling of aqueous systems: package overview and installation guide (version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory (USA). UCRL-MA-110662. 1992.

Xu, T. and Pruess, K., 2001. Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variablysaturated fractured rocks: 1.Methodology. American Journal of Science, 30: 16-33.

Yangisawa, F. and Sakai, H., 1988. Leaching behaviour of a simulated nuclear waste glass in groundwater of 50-240°C. Applied Geochemistry, 3: 153-163.

Zhang, R., Hu, S., Zhang,X., and Yu, W., 2007. Dissolution kinetics of dolomite in water at elevated temperatures. Aquatic Geochemistry, 13: 309-338.

Annexes

Annexe 1: Protocole de purification de l'argilite du Callovo-Oxfordien (Rivard, 2012)

Disperser 400 g d'argile sous forme de graviers de 1 à 2 cm dans 2 L d'eau ultra pure pendant 3 jours.
Passer la solution 10 min aux ultrasons.
Tamiser la suspension à 32 µm par voie humide. Passer les refus aux ultrasons pendant 10 min et les tamiser à nouveau.
Mettre l'argile en étuve à 80°C pendant 2 jours jusqu'à évaporation totale de la solution.

Disperser 60 g d'argile dans 1,5 L de solution d'acétate de sodium molaire (CH_3COONa) pendant 12h à l'aide d'un agitateur à pales.
Ajuster le pH de la suspension à 5 par addition d'acide acétique.
Verser la suspension dans un ballon tricol et le placer dans le chauffe-ballon.
Mettre en place l'agitation à l'aide d'une petite pale.
Lancer le chauffage et maintenir à 80°C pendant 2 h au minimum, en régulant le pH à 5 par ajout d'acide acétique (CH_3COOH).
Laisser refroidir la solution.

Centrifuger la suspension à 7500 g pendant 40 min.
Disperser le culot dans 1,5 L d'une solution de NaCl molaire. Passer la suspension 10 min aux ultrasons puis agiter la suspension pendant 12 h à l'aide d'un agitateur à pales.
Passer la suspension 10 min aux ultrasons puis centrifuger la suspension à 7500 g pendant 40 min.
Répéter les 3 points précédents 2 fois.

Disperser le culot dans 1,5 L d'eau ultra pure. Passer la suspension 10 min aux ultrasons puis agiter la suspension pendant 12 h à l'aide d'un agitateur à pales.
Mettre l'argile dans les membranes de dialyse (membrane en cellulose régénérée, seuil de rétention : 14 000 Da) et placer celles-ci dans de l'eau déminéralisée.
Changer l'eau une à deux fois par jour et mesurer la conductivité. Lorsque celle-ci est inférieure à 15 µS, utiliser de l'eau ultra-pure.
Sortir les membranes de dialyse lorsque la conductivité de l'eau est inférieure à 4 µS.
Agiter la solution à l'aide d'un agitateur à pales pendant 4 h.
Laisser décanter la suspension en cônes pendant 24 h et récupérer le surnageant à l'aide d'une seringue munie d'un tuyau.

Centrifuger le surnageant à 34 800 g pendant 90 min.
Récupérer le culot, le congeler et le lyophiliser.

Annexe 2: Résultats des expériences d'altération Verre/Hy.

Caractéristiques du matériau		
Référence du verre	CJ2	
Référence de l'essai	V2-4/Hy	
Carbonate	Hydromagnésite	
Plage granulométrique:	63-125	µm
Diamètre mini	63	µm
Diamètre maxi	125	µm
Surface spécifique géom.	0,027	m^2/g
Surface spécifique BET:	0,060	m^2/g
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	1,34	g
V initial de solution	200	cm^3
$(S/V)_{verre}$	4,05	cm^{-1}
$m_{hydromagnésite}$	1,61	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
0	0	0	0
1	10	126	163
4	43	280	283
8	83	563	432
15	105	861	602
42	133	1350	1018
106	111	2048	1907
179	93	2688	2814

Concentrations (mmol/L)

Jours	Si	B	Na	Al	Mg	HCO_3^-	pH	%VA
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
1	0,10	0,67	0,69	<0,007	1,00	2,38	8,34	1,86
4	0,44	1,51	1,20	<0,007	1,32	4,64	8,04	4,09
8	0,87	3,06	1,85	<0,007	1,23	6,15	7,83	8,11
15	1,11	4,70	2,60	<0,007	1,34	8,25	7,62	12,22
42	1,43	7,35	4,43	<0,007	1,74	12,37	7,49	18,72
106	1,18	11,01	8,20	<0,007	2,32	16,46	7,44	27,39
179	0,95	14,23	11,81	<0,007	1,01	13,65	7,60	34,79

Caractéristiques du matériau		
Référence du verre	CJ2	
Référence de l'essai	V2-20/Hy	
Carbonate	Hydromagnésite	
Plage granulométrique:	63-125	µm
Diamètre mini	63	µm
Diamètre maxi	125	µm
Surface spécifique géom.	0,027	m^2/g
Surface spécifique BET:	0,060	m^2/g
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	6,63	g
V initial de solution	200	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,88	cm^{-1}
$m_{hydromagnésite}$	1,62	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
0	0	0	0
1	6	109	124
4	6	168	184
8	5	318	345
15	6	466	506
42	7	800	857
106	24	1932	1775
179	41	3658	2722

Concentrations (mmol/L)

Jours	Si	B	Na	Al	Mg	HCO_3^-	pH	%VA
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
1	0,28	2,89	2,60	<0,007	2,62	5,64	8,29	1,61
4	0,30	4,48	3,86	<0,007	2,62	13,68	7,86	2,47
8	0,27	8,62	7,37	<0,007	4,21	17,50	7,80	4,64
15	0,30	12,80	10,92	<0,007	5,12	22,83	7,67	6,75
42	0,36	22,31	18,76	<0,007	5,48	33,67	7,49	11,40
106	1,37	53,35	38,73	0,03	1,70	45,42	7,59	25,99
179	2,38	95,22	58,00	<0,007	0,06	53,88	7,90	45,02

Caractéristiques du matériau		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	V4-4/Hy	
Carbonate	Hydromagnésite	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diamètre mini	63	µm
Diamètre maxi	125	µm
Surface spécifique géom.	0,027	m_2/g
Surface spécifique BET:	0,060	m_2/g
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	1,34	g
V initial de solution	200	cm_3
$(S/V)_{verre}$	3,97	cm^{-1}
$m_{hydromagnésite}$	1,62	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
0	0	0	0
1	9	127	149
5	14	377	398
11	15	690	746
15	27	1482	1535
21	27	1870	1950
33	38	2807	2950
78	49	4810	5067
151	103	6573	6127
187	152	9080	7662
231	151	10261	8304

Concentrations (mmol/L)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	HCO_3^-	pH	%VA
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
1	0,09	0,62	0,57	<0,007	0,07	1,26	0,00	8,49	1,85
5	0,14	1,95	1,62	<0,007	0,11	1,68	0,00	8,09	5,43
11	0,15	3,62	3,07	<0,007	0,11	2,40	0,00	7,93	9,81
15	0,28	7,69	6,25	<0,007	0,11	3,82	0,00	7,78	20,24
21	0,28	9,62	7,87	<0,007	0,10	3,83	0,00	7,81	25,05
33	0,39	14,05	11,54	<0,007	0,10	4,40	0,00	7,66	35,86
78	0,52	22,16	18,15	<0,007	0,05	1,26	0,00	7,69	55,35
151	1,15	27,90	20,90	<0,007	0,07	0,39	20,00	7,78	68,85
187	1,73	34,02	24,30	0,01	0,09	0,08	20,50	7,87	82,91
231	1,72	36,32	25,62	0,02	0,06	0,09	21,00	7,90	87,72

Caractéristiques du matériau		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	V4-20/Hy	
Carbonate	Hydromagnésite	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spécifique géom.	0,027	m^2/g
Surface spécifique BET:	0,060	m^2/g
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,37	g
V initial de solution	102	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,75	cm^{-1}
$m_{hydromagnésite}$	0,80	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
0	0	0	0
1	1	35	42
5	3	231	237
11	4	408	423
15	9	547	567
21	12	677	707
33	13	927	963
78	45	2654	2143
151	29	3332	2394
187	28	3945	2652
231	28	4659	3019

Concentrations (mmol/L)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	HCO_3^-	pH	%VA
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
1	0,04	0,85	0,81	<0,007	0,04	1,57	0,00	8,89	0,51
5	0,13	5,84	4,73	<0,007	0,06	2,25	0,00	8,07	3,36
11	0,20	10,44	8,52	<0,007	0,08	2,84	0,00	7,90	5,88
15	0,47	14,16	11,55	<0,007	0,09	3,45	0,00	7,75	7,83
21	0,59	17,69	14,54	<0,007	0,09	4,11	0,00	7,79	9,63
33	0,69	24,60	20,11	<0,007	0,09	3,85	0,00	7,62	13,02
78	2,54	69,17	44,72	<0,007	0,06	0,22	0,00	8,03	34,16
151	1,57	85,28	49,82	<0,007	0,04	0,02	30,00	8,29	41,42
187	1,49	99,38	55,14	0,05	0,04	0,05	30,50	8,31	47,51
231	1,49	115,61	62,98	0,06	0,05	0,05	31,00	8,32	54,05

Caractéristiques du matériau		
Référence du verre	CJ8	
Référence de l'essai	V8-4/Hy	
Carbonate	Hydromagnésite	
Plage granulo	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. géom.	0,027	m^2/g
Surface spéc. BET:	0,056	m^2/g
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	1,44	g
V initial de solution	200	cm^3
$(S/V)_{verre}$	4,06	cm^{-1}
$m_{hydromagnésite}$	1,61	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
0	0	0	0
1	26	1500	1593
4	17	2745	2901
8	22	5656	5996
15	26	7176	7841
42	29	10648	11924
106	130	33965	34200
179	256	38152	36606

Concentrations (mmol/L)

Jours	Si	B	Na	Ca	Mg	HCO_3^-	pH	%VA
0	0	0	0	0	0	0	-	0
1	0,26	7,65	6,38	0,12	1,51	8,92	8,16	19,36
4	0,17	13,36	11,05	0,10	1,42	18,00	8,17	33,38
8	0,23	24,41	20,05	0,09	1,60	21,29	8,13	59,62
15	0,27	28,94	24,11	0,06	1,85	25,63	7,97	70,06
42	0,31	36,53	30,14	0,02	1,12	32,50	7,85	86,83
106	1,53	51,23	40,62	0,04	0,21	39,83	7,88	118,19
179	3,08	63,66	45,73	0,04	0,06	47,92	7,94	143,86

Caractéristiques du matériau		
Référence du verre	CJ8	
Référence de l'essai	V8-20/Hy	
Carbonate	Hydromagnésite	
Plage granulo	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spécifique géométrique	0,027	m^2/g
Surface spéc. BET	0,056	m^2/g
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	7,15	g
V initial de solution	201	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,98	cm^{-1}
$m_{hydromagnésite}$	1,62	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
0	0	0	0
1	19	1150	1218
4	25	2330	2290
8	52	4022	3741
15	86	4425	4175
42	111	4451	4236
106	123	4889	4647
179	71	3283	2448

Concentrations (mmol/L)

Jours	Si	B	Na	Ca	Mg	HCO_3^-	pH	%VA
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
1	0,96	29,51	24,56	0,12	1,68	23,10	8,06	0,00
4	1,25	57,31	44,45	0,05	0,70	46,33	8,27	15,09
8	2,73	92,60	68,72	0,05	0,03	45,83	8,36	28,90
15	4,59	100,27	75,42	0,09	<0,004	45,71	8,34	45,97
42	5,97	100,76	76,36	0,02	<0,004	48,00	8,31	49,59
106	6,67	109,17	82,76	0,03	<0,004	52,42	8,33	49,81
179	3,58	74,96	43,52	0,02	<0,004	53,38	8,37	53,54

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	R7T7	
Carbonate	Hydromagnésite	
Référence de l'essai	R7T7-10/Hy	
Plage granulométrique:	40 - 63	µm
Diametre mini	40	µm
Diametre maxi	63	µm
Surface spécifique géométrique	0,048	m^2/g
Surface spécifique BET:	0,080	m^2/g
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre de verre	1,06	g
V initial de solution	86	cm^3
$(S/V)_{verre}$	9,81	cm^{-1}
$m_{hydromagnésite}$	0,69	g
Température	90	°C

Concentrations (mmol/L)

Jours	Si	B	Na	Li	Al	Ca	Mg	HCO_3^-	Mo	pH	%VA
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	-	0,00
4	0,20	7,28	7,05	2,52	0,02	0,13	2,18	12,12	0,22	8,11	14,83
8	0,23	11,28	10,47	3,86	0,03	0,14	2,32	17,06	0,34	8,08	22,40
15	0,30	16,15	14,84	5,49	0,04	0,17	3,28	23,19	0,50	7,98	30,44
42	0,32	26,29	23,45	8,63	0,06	0,21	2,01	34,08	0,80	7,93	45,57
106	0,38	40,90	35,33	12,81	0,09	0,15	1,60	50,25	1,28	7,93	65,37
179	0,10	26,44	22,40	8,47	0,07	0,15	0,63	57,28	0,85	7,90	47,94

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na	Li
0	0	0	0	0
1	0	0	0	0
4	11	790	953	836
8	12	1229	1427	1287
15	16	1728	1997	1800
42	16	2782	3157	2804
106	19	4513	5034	4287
179	10	2964	3209	2905

Caractéristiques du matériau		
Carbonate	Hydromagnésite	
Référence de l'essai	Hy/EP	
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	1,60	g
V initial de solution	200	cm^3
Température	90	°C

Concentrations (mmol/l)

Jours	Mg	HCO3-	pH
1	0,96	0,00	8,66
3	0,91	0,00	8,18
6	0,99	4,84	8,48
13	1,02	2,03	8,54
27	1,07	2,12	8,41
70	1,12	2,37	8,60
97	1,36	3,26	8,62
105	1,48	2,50	8,60
133	1,51	2,63	8,65
181	1,41	2,71	8,56

Annexe 3: Détermination des constantes thermodynamiques des phases identifiées par DRX et MET par la méthode (Vieillard, 2000).

Présentation de la méthode

Outre la stœchiométrie des phases secondaires, leurs constantes thermodynamiques en température constituent un paramètre essentiel pour la modélisation. Une phase ne peut pas être prise en compte si ses logs K ne sont pas connus. Compte tenu de la complexité d'acquérir de telles données, des méthodes de calcul ont été mises en place. La méthode qui est utilisée ici a été développée par Philippe Vieillard (Vieillard, 2000).

Cette méthode a déjà été utilisée par B. Thien et est détaillée dans (Thien, 2010). En résumé, elle est basée sur le calcul de l'enthalpie libre de Gibbs (Equation A3-1) via la détermination de l'enthalpie et de l'entropie du système.

$$dG = dH - TdS \quad \textbf{(A3-1)}$$

La détermination de l'enthalpie à 298 K d'un minéral est obtenue en faisant une somme pondérée des enthalpies de tous les oxydes représentant les éléments constituant l'argile

$$dH = \frac{\sum x_M dH(M_y O_z)}{y} \quad \textbf{(A3-2)}$$

Avec x la somme de la quantité de l'élément M dans les différents feuillets, y le nombre atomique de l'élément M dans la formule de l'oxyde et z le nombre atomique de l'oxygène. Il est à noter que la distance interfoliaire intervient dans le calcul du nombre d'oxyde, pour une distance interfoliaire de 10 Å il y a 12 oxydes. Ces oxydes servent à faire la balance de charge dans le calcul de la formule de l'argile.

Le calcul de l'entropie (A3-3) nécessite le calcul de deux composantes qui sont pour la première dépendante de la structure du minéral et de sa composition (S°_{Cal}) et pour la seconde dépendante de la composition uniquement.

$$dS = S^\circ_{Cal} - \sum S^\circ_{éléments} \quad \textbf{(A3-3)}$$

L'entropie calorimétrique (A3-4) est dépendante du volume molaire, de l'entropie de configuration et de l'entropie magnétique. Les deux dernières dépendent respectivement de la répartition des cations sur les sites M_1 et M_2 et de la présence de Fe, Ni et Mn (Holland, 1989).

$$S^\circ_{Cal} = S^\circ_{Est.} + S^\circ_{Conf.} + S^\circ_{Magn.} \quad \textbf{(A3-4)}$$

Pour une smectite trioctaédrique, les deux tiers de chaque élément sont situés en position M2, et un tiers en position M1. Dans le cas d'une smectite dioctaédrique, les sites M1 sont toujours vacants. Dans le feuillet tétraédrique, la répartition entre les sites M1 et M2 se fait de manière équitable.

Ces relations permettent le calcul de l'enthalpie libre de Gibbs à 298 K. Pour les températures plus élevées, il est nécessaire de calculer la capacité calorifique Cp qui est liée à l'enthalpie et à l'entropie par les équations (A3-5) et (A3-6).

$$d°Hf = \int CpdT \quad \textbf{(}\text{A3-5}\textbf{)}$$

$$dS°cal = \int \frac{Cp}{T} dT \quad \textbf{(}\text{A3-6}\textbf{)}$$

La capacité calorifique est calculée par la méthode (Robinson and Haas, 1983) et la méthode (Berman and Brown, 1985). La moyenne des résultats fournis par ces deux méthodes est entrée dans le modèle. Une fois la capacité calculée, le logiciel calcule l'enthalpie libre de formation de la phase.

Ce logiciel permet donc de calculer des constantes thermodynamiques de formation/dissolution d'une phase identifiée expérimentalement. Le paragraphe suivant présentera les résultats obtenus. Ces résultats seront ensuite comparés aux logs K des silicates magnésiens de la base de données EQ36.

Résultats

Les calculs ont été réalisés en considérant des phases anhydres. Les formules des six phases étudiées sont données dans le Tableau A3-1. Trois phases sont issues des expériences : Silicate-Mg (V4-20/Hy), Silicate-Mg (lavé), Silicate-Mg (non lavé) et les trois autres phases sont issues des fiches JCPDS renseignées pour la DRX. Le potassium et le chlore n'ont pas été pris en compte dans les phases Silicate-Mg (lavé), Silicate-Mg (non lavé) compte tenu de leur faible quantité et aussi compte tenu du fait que ces éléments sont absents des argiles formées dans l'expérience V4-20/Hy. Dans la formule de la phase formée dans cette dernière expérience, le calcium a été conservé malgré sa faible quantité compte tenu du fait qu'il est présent dans les phases issues de l'expérience V4/$MgCl_2$ (cf. Annexe 4, Silicate-Mg (lavé), Silicate-Mg (non lavé)). Les enthalpies libres de formation de Gibbs, les enthalpies de formation et les entropies calculées pour les différentes phases sont données dans le Tableau A3-2. Ces données permettent au logiciel développé par Ph. Vieillard de calculer les constantes thermodynamiques de chaque phase en fonction de la température. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le Tableau A3-3.

Tableau A3-1 : Formules géochimiques des phases considérées dans les calculs des constantes thermodynamiques par la méthode de Vieillard ((Vieillard, 2000))

Nom de la phase	Formule géochimique
Silicate-Mg (V4-20/Hy)	$Na_{0,37}Ca_{0,07}$ $(Mg_{2,606}Al_{0,221})(Si_{3,615}Al_{0,385})O_{10}(OH)_2$
Silicate-Mg (lavé)	$Na_{0,133}Ca_{0,18}Mg_{2,968}(Si_{3,637}Al_{0,341})O_{10}(OH)_2$
Silicate-Mg (non lavé)	$Na_{0,268}Ca_{0,121}Mg_{3,036}(Si_{3,697}Al_{0,210})O_{10}(OH)_2$
Stevensite	$Ca_{0,1}Mg_{2,9}Si_4O_{10}(OH)_2$
Hectorite	$Na_{0,2}Mg_{2,9}Si_4O_{10}(OH)_2$
Hectorite sans Na	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

Tableau A3-2 : Enthalpie libre de Gibbs de formation, enthalpie de formation et entropie des phases considérées

	Silicate-Mg (V4-20/Hy)	Silicate-Mg (lavé)	Silicate-Mg (non lavé)	Stevensite	Hectorite	Hectorite sans Na
$\Delta G°_f$ (kJ/mole)	-5639,5	-5668,65	-5662,34	-5561,54	-5538,14	-5548,19
$\Delta H°_f$ (kJ/mole)	-5990,07	-6021,46	-6015,52	-5916,03	-5897,81	-5904,58
S° (kJ/mole)	312,62	302,26	305,18	281,41	329,39	274,14

Tableau A3-3 : Constantes thermodynamiques de formation calculées en fonction de la température par la méthode de Vieillard ((Vieillard, 2000))

	Log $K_{25°C}$	Log $K_{50°C}$	Log $K_{90°C}$
Silicate-Mg (V4-20/Hy)	-20,812	-18,031	-14,11
Silicate-Mg (lavé)	-23,023	-20,177	-16,176
Silicate-Mg (non lavé)	-22,600	-19,947	-16,207
Stevensite	-16,234	-14,378	-11,647
Hectorite	-15,889	-14,107	-11,479
Hectorite sans Na	-16,843	-14,936	-12,14

Ces résultats montrent deux groupes distincts en termes de valeurs de log K : les phases expérimentales et les phases issues de la DRX. Ce résultat était prévisible compte tenu du fait que les compositions des phases issues des expériences sont proches entre elles et que les compositions des phases issues des fiches JCPDS de la DRX sont également proches entre elles. Les phases expérimentales apparaissent être plus solubles que les phases issues de la DRX. Le Silicate-Mg (V4-20/Hy), Silicate-Mg (lavé), Silicate-Mg (non lavé) se formeront donc moins facilement que la stevensite ou l'hectorite. Cependant, les logs K de ces dernières sont bien supérieurs aux logs K des phases de la base de données comme les saponites, la sepiolite et même le talc (cf. Tableau 18) alors que les logs K des phases expérimentales sont comprises entre les saponites (log $K_{25°C}$ ~ -26 et log $K_{100°C}$ ~ -18) et le talc (log $K_{25°C}$ ~ -21 et log $K_{100°C}$ ~ -15) (cf. Tableau 18).

Les expériences V4/$MgCl_2$ et V4-20/Hy ont permis de déterminer la composition d'une phase secondaire formée. Compte tenu du fait que les amas d'argile peuvent être composés de plusieurs

phases, il peut être considéré que la stœchiométrie de la phase calculée représente une « moyenne » des phases formées. L'analyse de la composition par MET a permis de déterminer une formule pour ces argiles. La détermination de cette formule se base sur l'analyse de la composition chimique mais également sur la mesure de la distance des interfoliaires (~ 10 Å) qui permet de connaître le nombre d'oxygènes présents dans la phase. Ces données ont permis de calculer les constantes thermodynamiques des différentes phases par la méthode de Vieillard (Vieillard, 2000) et donc de prendre en compte ces phases dans les études de sensibilité des modélisations. Il est à noter que le manque de matière n'a pas permis de réaliser de fusion alcaline et/ou de RMN sur la poudre. Par conséquent, sans cette analyse par fusion alcaline qui permettrait de confirmer la stœchiométrie déterminée par MET et sans une analyse RMN qui permettrait de connaître la distribution des éléments dans l'argile, ces données sont à manier avec une grande précaution.

Annexe 4: Etude des phases silicates magnésiens formés dans les expériences verre/hydromagnésite.

L'analyse quantitative au MET (cf. Tableau 16) donne un rapport Mg/Si = 0,72 dans les amas d'argile. Ce rapport est très proche de celui de la stevensite, de l'hectorite et du talc qui est de 0,75. L'analyse par diffraction des rayons X montre la précipitation de la stevensite qui est dépourvue d'aluminium dans sa composition. Ceci est en désaccord avec les analyses MET. Afin de montrer qu'il n'y a pas nécessairement d'aluminium dans les phases secondaires, des expériences complémentaires avec ajout de magnésium ont été réalisées : une sur le verre 1 (SiBNa) et l'autre sur le verre 4 (SiBNaAlCaZr). Le Tableau A4-1 résume les conditions expérimentales des deux expériences.

Tableau A4-1: Conditions expérimentales des expériences réalisées avec ajout de $MgCl_2$: V1/$MgCl_2$ et V4/$MgCl_2$ et de l'expérience verre/eau pure : V4/EP.

Paramètres	V1/$MgCl_2$	V4/$MgCl_2$	V4/EP
Temps (jours)	175	175	175
pH_{moyen}	9	8,4	9
S/V (cm^{-1})	21,4	200	200
T (°C)	90	90	90
Réacteur	PTFE	PTFE	PTFE
Atmosphère	Air	Air	Air
V_{eau} (ml)	300	50	50
m_{verre} (g)	6,01	17,4	17,4
m_{MgCl2} (g)	5,57	0,19	-
Surface spécifique$_{verre}$ ($m^2.g^{-1}$)	0,1075	0,058	0,058

L'expérience V1/$MgCl_2$

La Figure A4-1 montre l'évolution des concentrations en bore, silicium et magnésium. Le sodium n'a pas été dosé car le réajustement de pH a été effectué avec du NaOH. Comme dans les expériences V4/Hy, le silicium n'augmente pas en solution tant que le magnésium est présent.

La Figure A4-2 montre une cartographie d'une section polie réalisée sur l'expérience V1/$MgCl_2$. La couche amorphe est appauvrie en sodium et des phases secondaires Mg-Si se sont formées en surface du verre et dans la solution. Il ne semble pas y avoir de sodium dans les phases secondaires malgré l'importante quantité présente en solution du fait de l'utilisation du NaOH pour réajuster le pH.

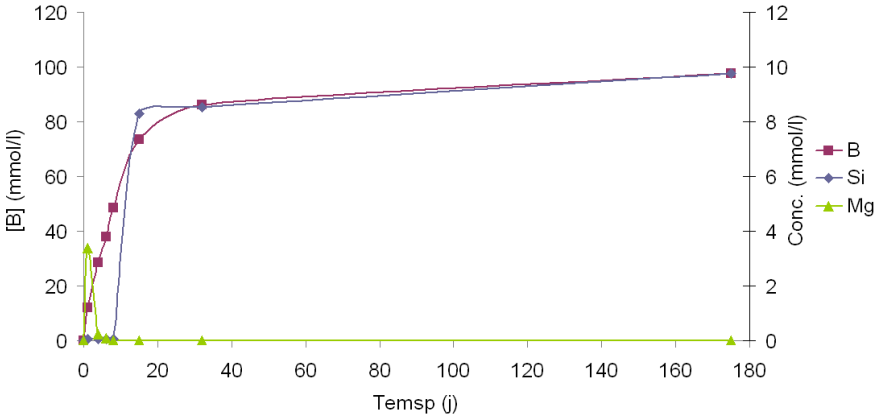


Figure A4-1: Evolution des concentrations en solution dans l'expérience V1/$MgCl_2$

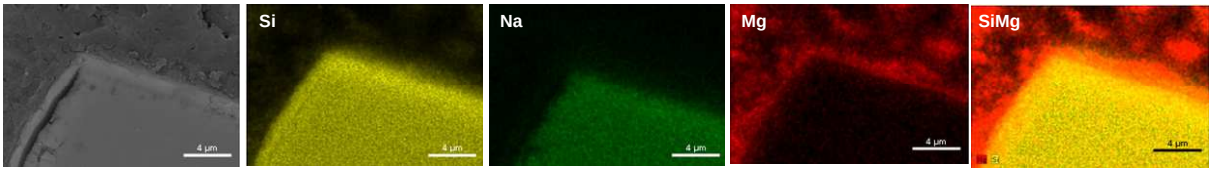


Figure A4-2 : Cartographie d'un grain de verre altéré 175 jours en présence de $MgCl_2$ (l'expérience V1/$MgCl_2$)

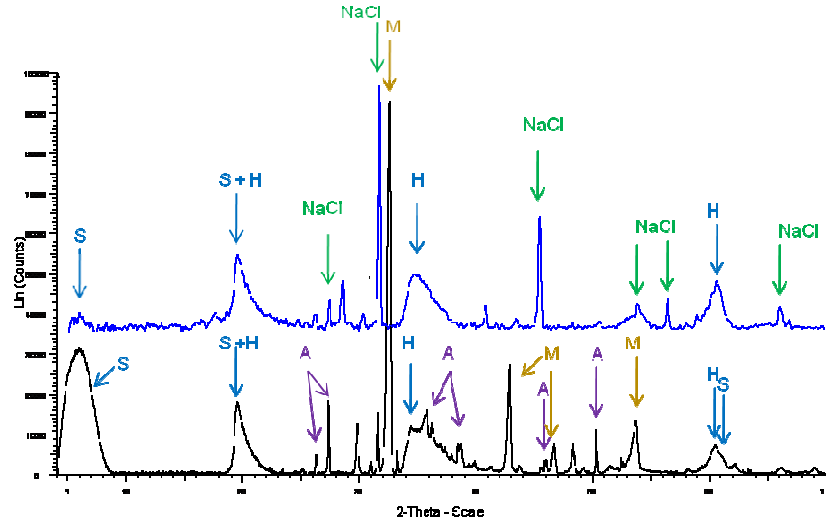


Figure A4-3 : Comparaison des diffractogramme DRX réalisés sur les grains altérés des expériences V4-4/Hy et V1/$MgCl_2$

La Figure A4-3 montre que les pics des phyllosilicates sont les mêmes dans les expériences V4-4/Hy et V1/$MgCl_2$. Les phyllosilicates précipités dans les expériences V4/Hy pourraient, en partie tout au moins, ne pas contenir d'aluminium. La poudre issue de l'expérience V1/$MgCl_2$ n'a pas été complètement rincée d'où la présence de halite (NaCl) comme précipité.

Ces résultats permettent de justifier le choix fait dans la modélisation en ce qui concerne la phase Mg-Si choisie : il faut à minima prendre en compte la possibilité de former une phase dépourvu d'aluminium et de sodium.

L'expérience V4/$MgCl_2$

Le diffractogramme DRX montre trois phases : une stevensite, une hectorite et de la halite. La présence d'halite est due à l'ajout de $MgCl_2$. Un lavage a été réalisé afin de supprimer la présence cette phase mais malheureusement, le diffractogramme de la phase lavée s'est avéré modifié par rapport à celui présenté Figure A4-5. Cependant, cette modification ne change rien au niveau de la stœchiométrie des phases mesurées (cf. Tableau A3-1). Compte tenu de la faible quantité de poudre récupérée, il a été choisi de ne pas faire d'analyse DRX à l'éthylène glycol afin de ne pas modifier les espaces interfoliaires de ces phases.

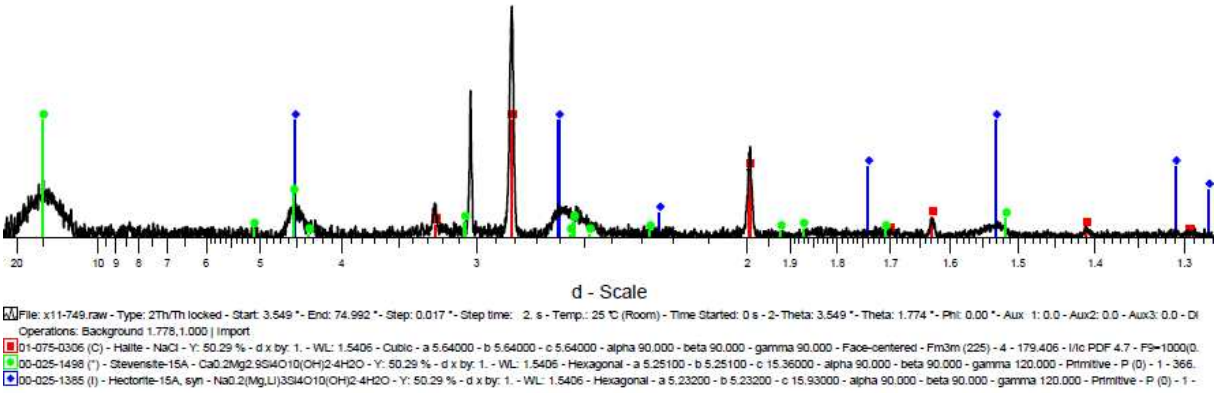


Figure A4-5 : diffractogramme DRX de la poudre récupérée en surface du verre dans l'expérience V4/$MgCl_2$ après 175 jours de réaction

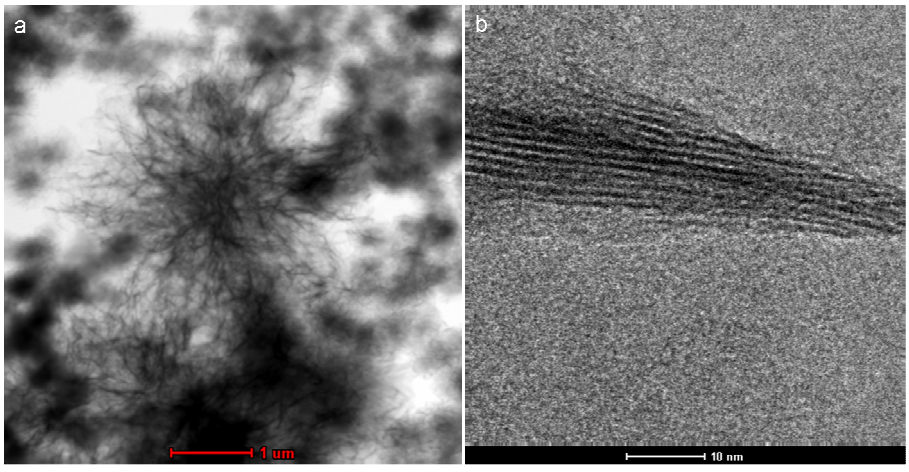


Figure A4-6 : a : Micrographie MET de la poudre récupérée en surface du verre dans l'expérience V4/$MgCl_2$ après 175 jours de réaction ; b : photo MET de feuillets d'argile

Dans les deux cas (cf. Tableau A4-2), le rapport Mg/Si est identique (0,82). Il est à noter qu'il est un peu plus élevé que celui mesuré dans l'expérience V4-20/Hy qui était de 0,72. Du potassium et du

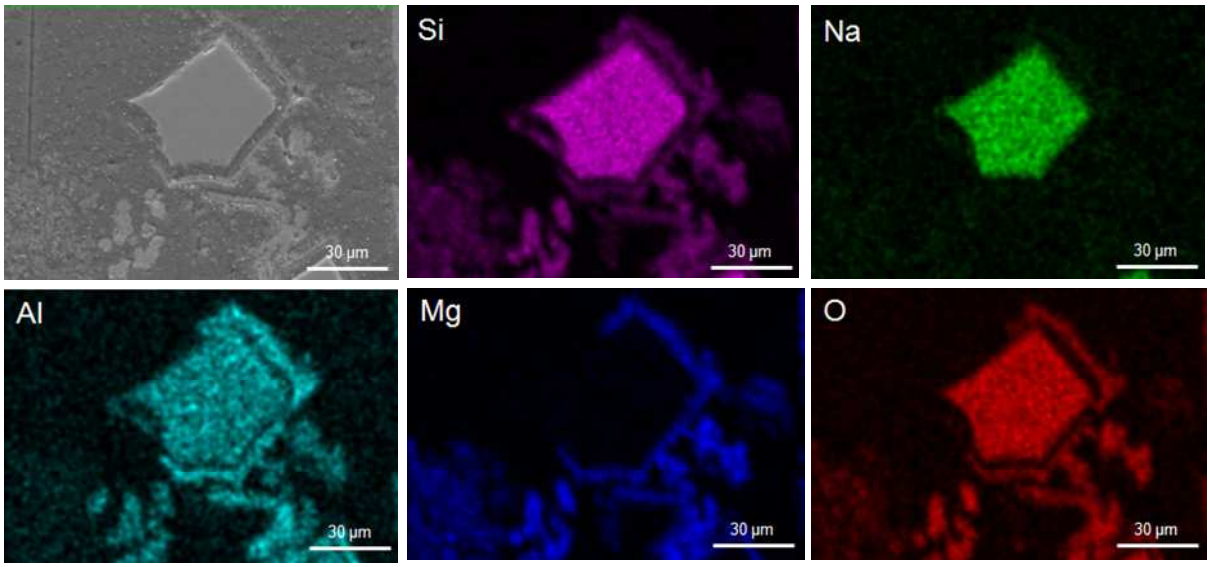
chlore apparaissent dans la composition de l'argile qu'elle soit lavée ou non. Ce potassium et ce chlore ne peuvent venir que de l'électrode de pH qui relargue du KCl en solution. Le chlore a totalement été éliminé par le lavage ainsi qu'une partie du potassium et du sodium. L'incorporation de potassium dans la ou les phase(s) argileuse(s) formée(s) ne peut pas se produire dans les expériences en réacteurs fermés tels que ceux utilisés pour les expériences verre 4/Hydromagnésite car la mesure de pH est réalisée sur le prélèvement et non dans le lixiviat. La Figure A4-6.b montre les feuillets d'argile. Ces feuillets mesurent 10 Å.

Tableau A4-2 : Pourcentages atomiques et rapport Mg/Si de la poudre récupéré en surface du verre dans l'expérience V4/$MgCl_2$ après 175 jours d'altération

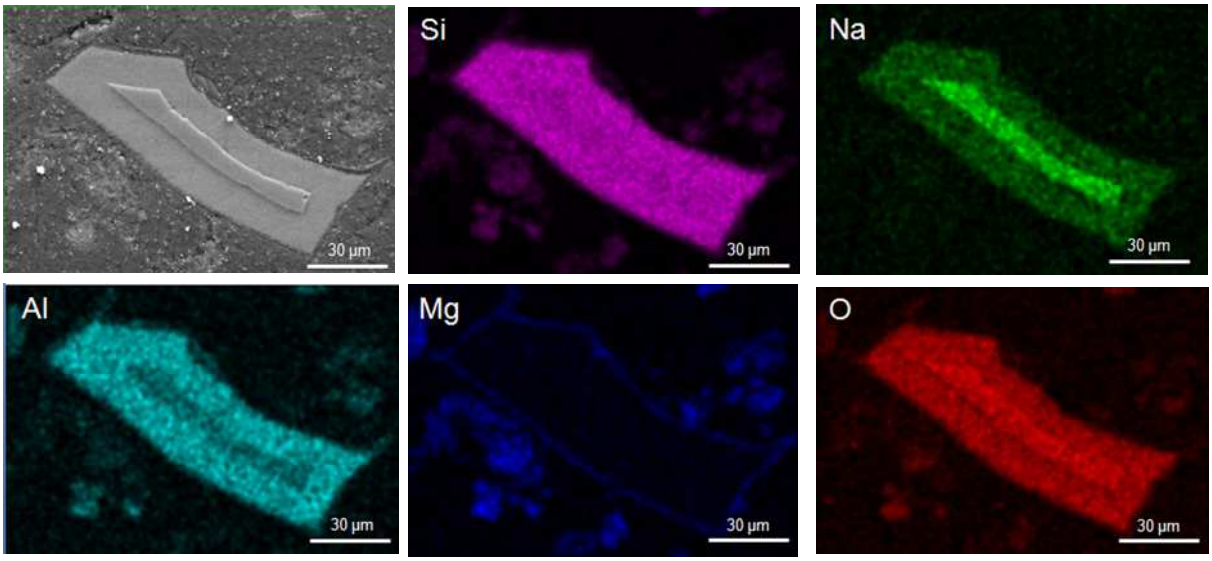
Elément	Phase lavée (At. %)	Phase non lavée (At. %)	Incertitude (%)
O	64,92	63,86	0,27
Na	0,63	1,28	0,02
Mg	14,20	14,52	0,11
Al	1,63	1,00	0,04
Si	17,40	17,69	0,14
Cl	0,09	0,66	0,01
K	0,23	0,37	0,02
Ca	0,86	0,58	0,03
Somme	99,96	99,96	-
Mg/Si	0,82	0,82	0,25

Annexe 5: Micrographie des expériences Verre/Hy.

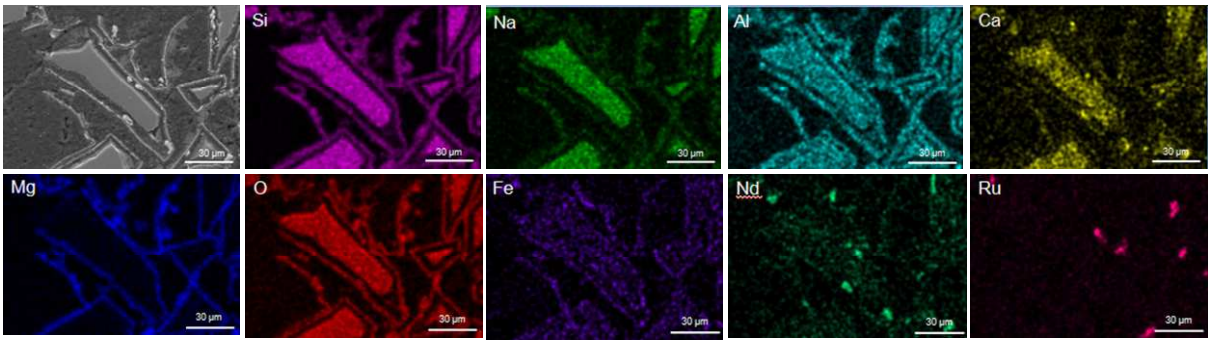
- **Micrographie et cartographie de l'expérience V2-4/Hy.**



- **Micrographie et cartographie de l'expérience V2-20/Hy.**



- **Micrographie et cartographie de l'expérience R7T7-10/Hy.**



Ces micrographies réalisées sur des grains de verre issus des expériences V2-4/Hy, V2-20/Hy et R7T7-10/Hy montrent un appauvrissement de sodium dans la couche amorphe du verre. L'enrichissement en aluminium observé vient du fait que le sodium est très peu retenu dans la couche amorphe du verre. Dans les cas de l'expérience V2-4/Hy, un enrichissement en magnésium est visible en périphérie du grain de verre et peut-être dans la couche amorphe. Cet enrichissement n'est visible qu'en périphérie du verre dans le cas de l'expérience V2-20/Hy. Ces cartographies montrent qu'il y a précipitation de phases secondaires en surface des grains de verres et peut-être une incorporation de cet élément dans la couche amorphe. Dans le cas de l'expérience R7T7-10/Hy, la précipitation de phases silicatées magnésiennes est visible en périphérie des grains de verres. Ces phases semblent également contenir de l'aluminium et ainsi que du calcium, du fer et du néodyme en très faible quantité. Cependant, en l'absence de caractérisations plus fines, il est impossible déteminer la composition exacte des phases secondaires formées et s'il y a incorporation de magnésium dans la couche amorphe. Ces cartographies montrent également la précipitation de phases Mg-Si en solution puisque des amas riches en magnésium et en silicium sont présents à proximité des grains de verres.

Annexe 6: Fichier d'entré HYTEC de l'expérience V4-20/Hy

```
# 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 = 1,1
  chemistry = glass
  diffusion = 3e-9 m2/s
  porosity = 1
}


# Geochemistry
# ------------

unit glass {
  temp = 90 C
  mineral CJ4 = 33.62 g/l, surface = 0.0595 m2/g #Sspec. = 20 cm-1
  mineral Hydromagnesite = 8 g/l, surface = 24 m2/g
  mineral SiAlgel = 1e-10 mmol/l
}

database = ../../PF/mat/tdb/chess_graal_mat.tdb
exclude colloids, minerals
include SiO2(am), Portlandite
include CJ4, SiAlCagel, SiCagel, SiAlgel, SiAlNagel, SiZrCagel, SiZrNagel
include Aragonite, Brucite, Silicate-Mg
include Al(OH)3(am), Gibbsite, Gibbsite_mntq, Saponite-Na, Saponite
include Magnesite_Pok
precipitation = disabled of Gibbsite, Gibbsite_mntq, Saponite, Saponite-Na

# Cinétique
# ---------

extend mineral Magnesite_Pok {
  kinetics {
    surface = 192 m2/l
    rate = 9.8e-11 mol/m2/s
    y-term {
     species = Magnesite_Pok
     power = 0.1
    }
  }
  kinetics {
    surface = 192 m2/l
    rate = -9.8e-11 mol/m2/s
    y-term {
     species = Magnesite_Pok
     power = 0.1
    }
  }
}

extend mineral CJ4 {
  kinetics {
    surface = lattice, start-value = 0.0595 m2/g
    rate = -1.06e-4 mol/m2/s
    inhibit {
       species = SiAlgel
       half-saturation = 1.63e-10 molal
    }
    w-term {
      species = OH[-]
      power = -0.861
```

```
    }
  }
}
extend mineral SiAlgel {
   kinetics {
   surface = 2 m2/l
   rate = 1.9e-5 mol/m2/s
   inhibit {
      species = SiAlgel
      half-saturation = 1.63e-10 molal
   }
   w-term {
     species = OH[-]
     power = -0.861
   }
   }
   kinetics {
    surface = 2 m2/l
    rate = -4.8e-11 mol/m2/s  #  90C
    y-term, species = SiAlgel
    w-term {
      species = H[+]
      power = -0.4
    }
  }
}

# Simulation parameters
# ----------------------

duration = 250 d
timestep = variable {
  start-value = 0.1 us
  maximum-value = 3000 min
  increment = 1 %
}

# Output specifications
# ----------------------

output = $*
samples = 231
verbose = enabled

select pH
select aqueous{SiO2(aq)} in mmol/l
select aqueous{B(OH)3(aq)} in mmol/l
select aqueous{Na[+]} in mmol/l
select aqueous{Al[3+]} in mmol/l
select aqueous{Ca[2+]} in mmol/l
select aqueous{Mg[2+]} in mmol/l
select aqueous{HCO3[-]} in mmol/l
select SI{SiCagel} in mmol/l
select SI{SiAlCagel} in mmol/l
select SI{SiAlNagel} in mmol/l
select SI{SiAlgel} in mmol/l
select SI{SiZrCagel} in mmol/l
select SI{SiZrNagel} in mmol/l
select minerals in mmol/l
select saturation-indices
select rate{CJ4} in mol/m2/s
select fugacity{CO2(g)}
select activity{Mg[2+]}
select activity{HCO3[-]}
 select activity{H[+]}
```

Annexe 7: Modélisation de l'expérience V4/DolB1

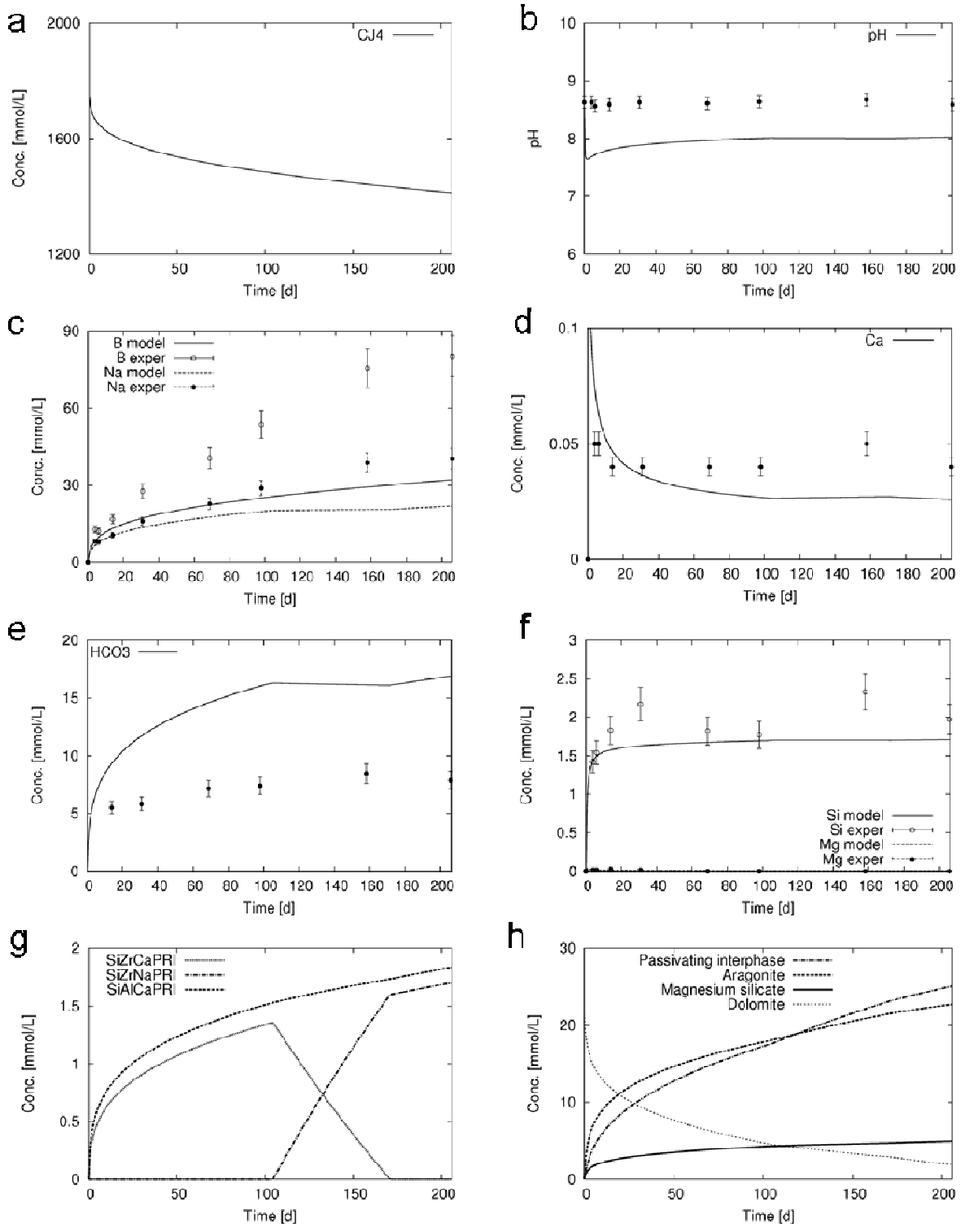


Figure A7-1: Variation en fonction du temps des concentrations en éléments en solution, des minéraux et des pôles de l'IRP dans l'expérience et dans le modèle pour V4/DolB1 (le silicate magnésien est la sepiolite)

A la fin de l'expérience le modèle prévoit qu'il ne restera que 10% de la dolomite initialement intégrée dans le système. Malgré cela, les concentrations modélisées sont inférieures d'un facteur 2,5 aux concentrations expérimentales. Le fait que la dissolution complète de la dolomite n'explique pas les quantités de verre altéré peut avoir différentes origines : soit la phase secondaire prise en compte n'a pas la bonne stœchiométrie, soit la poudre utilisée n'est pas vraiment de la dolomite dû au broyage important qu'elle a subi ou alors il y a une mauvaise répartition du silicium entre le pôle passivant et les pôles non passivants.

Une étude de sensibilité a également été réalisée avec le silicate-Mg, la stevensite calculée à partir de la méthode de P. Vieillard et la saponite-Mg. Dans ces trois cas, la dolomite se dissout totalement mais les quantités de verre restent sous-estimées. Une hypothèse serait donc que le rapport Mg/Si des phases formées est plus faible que les rapports testés. Un rapport Mg/Si plus faible signifie qu'il faut moins de magnésium pour consommer la même quantité de silicium. Cependant dans les bases de données, les phases ayant un rapport Mg/Si inférieur aux phases testées ont également du sodium, du calcium ou de l'aluminium dans leur composition. Ces éléments sont présents en moindre quantité dans le système et limitent donc la précipitation de telles phases secondaires. Prendre en compte de telles phases ne permet donc pas d'expliquer les quantités de verre altéré.

Annexe 8: Résultats des expériences verre/Dolomite

Caractéristiques du matériau		
Carbonate	Dolomite	
Réf. de l'essai	Dol A/EP	
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	0,80	g
V initial de solution	200	cm^3
Température	90	°C

Concentrations (mmol/l)

Jours	Ca	Mg	$HCO3^-$	pH
1	0,09	0,05	0,00	8,18
3	0,12	0,03	0,00	7,99
6	0,16	0,03	0,65	8,15
13	0,23	0,03	0,78	7,94
27	0,30	0,03	0,79	8,01
70	0,37	0,03	1,08	8,05
97	0,41	0,03	1,54	8,04
133	0,46	0,02	1,18	8,18
181	0,47	0,03	1,04	7,99

Caractéristiques du matériau		
Carbonate	Dolomite	
Réf. de l'essai	Dol B/EP	
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	0,80	g
V initial de solution	200	cm^3
Température	90	°C

Concentrations (mmol/l)

Jours	Ca	Mg	$HCO3^-$	pH
1	0,15	0,54	0,00	8,06
3	0,18	0,55	0,00	7,69
6	0,19	0,54	1,55	7,99
13	0,21	0,53	1,39	8,02
27	0,29	0,48	1,25	7,95
70	0,27	0,44	1,33	7,93
97	0,28	0,47	1,64	7,90
133	0,28	0,46	1,45	8,10
181	0,27	0,32	1,40	7,87

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	V4/DolA1	
Carbonate	Dolomite	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spécifique géométrique	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spécifique BET:	0,060	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	6,75	g
V initial de solution	200	cm^3
$(S/V)_{verre}$	20,09	cm^{-1}
$m_{dolomite}$	0,80	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
4	73	191	189
6	71	203	205
14	74	217	230
31	76	241	240
69	75	262	269
98	77	297	298
158	77	341	336
206	73	376	343

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	$HCO3^-$	pH	%VA
4	3,36	4,69	3,66	<0,004	0,09	<0,004	-	8,85	2,79
6	3,28	4,97	3,96	<0,004	0,06	<0,004	-	8,81	2,95
14	3,42	5,33	4,44	<0,004	0,09	<0,004	0,95	8,86	3,16
31	3,52	5,94	4,65	<0,004	0,11	<0,004	1,12	8,92	3,50
69	3,47	6,56	5,31	<0,004	0,11	<0,004	1,81	8,90	3,81
98	3,55	7,61	6,01	<0,004	0,11	<0,004	3,32	8,95	4,31
158	3,60	8,96	6,95	<0,004	0,12	0,01	1,89	8,96	4,92
206	3,34	10,13	7,12	0,01	0,12	<0,004	0,90	8,92	5,42

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	V4/DolB1	
Carbonate	Dolomite	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spécifique géométrique	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spécifique BET:	0,060	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,38	g
V initial de solution	100	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,75	cm^{-1}
$m_{dolomite}$	0,40	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
4	31	539	433
6	34	510	415
14	40	699	553
31	46	1133	825
69	40	1640	1146
98	39	2143	1423
158	41	2864	1911
206	43	3130	1919

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	$HCO3^-$	pH	%VA
4	1,42	12,76	8,13	<0,004	0,05	0,02	-	8,63	7,72
6	1,54	12,06	7,78	<0,004	0,05	0,02	-	8,56	7,31
14	1,83	16,67	10,48	<0,004	0,04	0,03	5,52	8,59	9,93
31	2,17	27,58	15,97	<0,004	0,04	0,02	5,83	8,63	15,75
69	1,82	40,55	22,73	<0,004	0,04	<0,004	7,15	8,61	22,22
98	1,77	53,66	28,80	<0,004	0,04	<0,004	7,40	8,64	28,32
158	1,87	72,63	39,88	<0,004	0,09	<0,004	8,45	8,64	36,48
206	1,97	80,22	40,28	0,01	0,04	<0,004	7,87	8,59	39,32

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	V4/DolA2	
Carbonate	Dolomite	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spécifique géométrique	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spécifique BET:	0,060	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	6,74	g
V initial de solution	200	cm^3
$(S/V)_{verre}$	20,07	cm^{-1}
$m_{dolomite}$	7,10	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
1	18	68	69
5	29	113	112
16	58	229	222
27	62	256	249
58	62	279	265
68	67	287	275

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	$HCO3^-$	pH	%VA
1	0,83	1,66	1,34	<0,004	0,12	0,02	1,53	8,53	0,99
5	1,38	2,80	2,18	<0,004	0,11	0,01	1,68	8,76	1,65
16	2,78	5,78	4,42	<0,004	0,10	<0,004	1,96	8,78	3,32
27	3,00	6,50	4,98	<0,004	0,12	<0,004	1,89	8,77	3,72
58	3,00	7,13	5,34	<0,004	0,12	<0,004	2,07	8,77	4,04
68	3,25	7,37	5,56	<0,004	0,12	<0,004	1,93	8,78	4,16

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ7	
Référence de l'essai	V7/DolA	
Carbonate	Dolomite	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spécifique géométrique	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spécifique BET:	0,057	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	7,02	g
V initial de solution	200	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,97	cm^{-1}
$m_{dolomite}$	0,80	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
3	44	128	124
5	50	163	154
7	60	214	200
12	62	235	219
26	62	261	243
97	57	364	339
185	56	687	581
229	56	763	636

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	$HCO3^-$	pH	%VA
3	2,13	3,30	2,52	<0,004	0,06	<0,004	1,51	8,66	1,80
5	2,46	4,23	3,13	<0,004	0,04	<0,004	2,03	8,67	2,28
7	2,94	5,60	4,14	<0,004	0,04	<0,004	2,23	8,65	2,98
12	3,06	6,21	4,55	<0,004	0,05	<0,004	2,61	8,66	3,28
26	3,04	6,95	5,10	<0,004	0,05	<0,004	4,09	8,64	3,63
97	2,76	10,06	7,37	<0,004	0,04	<0,004	6,93	8,68	5,05
185	2,71	19,91	13,25	0,01	0,04	<0,004	9,36	8,74	9,37
229	2,70	22,30	14,63	0,01	0,07	<0,004	6,54	8,91	10,36

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ7	
Référence de l'essai	V7/DolA	
Carbonate	Dolomite	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spécifique géométrique	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spécifique BET:	0,071	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	5,63	g
V initial de solution	200	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,98	cm^{-1}
$m_{dolomite}$	0,81	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
1	15	35	43
4	21	52	57
7	36	133	135
13	44	201	197
25	45	243	241
68	43	325	312
95	42	408	378
131	38	456	400
179	39	595	468

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	$HCO3^-$	pH	%VA
1	0,72	0,90	0,88	0,01	0,17	0,28	-	7,88	0,61
4	1,02	1,35	1,17	0,01	0,22	0,13	2,45	7,94	0,91
7	1,76	3,51	2,81	<0,004	0,16	0,05	3,47	8,12	2,32
13	2,19	5,37	4,14	<0,004	0,11	0,02	3,89	8,16	3,49
25	2,25	6,55	5,11	0,01	0,09	0,01	4,33	8,18	4,21
68	2,13	8,88	6,71	0,01	0,07	0,01	4,58	8,20	5,59
95	2,10	11,32	8,25	0,02	0,06	<0,004	6,72	8,25	6,99
131	1,87	12,77	8,77	0,03	0,05	0,01	6,81	8,38	7,79
179	1,92	17,16	10,48	0,02	0,04	<0,004	7,08	8,39	10,08

Annexe 9 Caractérisations initiales de la fraction purifiée d'argile (SCOx) (Rivard, 2012)

Le SCOx équilibré dans la solution chlorurée-salée utilisée par C. Rivard conduit à un échange instantané entre le calcium de la solution et le sodium des interfoliaires. Une augmentation du magnésium est visible dans les interfoliaires à partir de 1 mois de réaction jusqu'à 9 mois.

Tableau A9-1 : CEC et répartition des cations dans le COx initial et dans la fraction purifiée (SCOx) en meq/100g

	CEC (Pds humide)	CEC (Pds sec)	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si
COx_i	15,6	17,7	2,44	2,69	8,92	3,2	0	< 0,02	< 1
$SCOx_i$	24,8	25	18,59	1,97	1,08	1,58	1,53	< 0,02	< 1
$SCOx_{eq}$	26,2	29	10,52	2,04	13,38	1,58	1,93	< 0,02	< 1
$SCOx_{1m}$	26,9	27,9	8,61	1,85	10,92	6,52	< 0,5	< 0,02	< 1
$SCOx_{3m}$	31,3	33,2	8,19	1,78	10,98	7,63	< 0,5	< 0,02	< 1
$SCOx_{9m}$	30,3	31,5	9,19	2,33	10,81	9,19	< 0,5	< 0,02	< 1

Tableau A9-2 : Analyses chimiques des phases solides du COx et du SCOx (en pourcentage molaire en considérant l'aluminium constant)

	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si
COx	0,5	4,5	20,4	4,1	16,6	4,3	49,5
SCOx	1,8	7,0	0,06	4,0	28,3	5,4	53,5

Tableau A9-3 : Analyses par MET-EDS des particules argileuses du COx et du SCOx. Résultats exprimés en % atomique, moyenne sur une vingtaine de particules.

	O	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si
COx	61,6	0,0	2,8	0,1	1,9	12,1	2,1	19,5
SCOx	63,5	0,3	2,9	0,0	1,3	11,4	1,6	19,0

- **Contrôle du protocole de purification des argiles**

Les diffractogrammes présentés ont été fourni par Camille Rivard. Ils mettent en évidence la disparition des raies de la calcite, de la dolomite et de la pyrite, l'atténuation des raies du quartz et l'élargissement des raies des argiles. Après purification, il persiste une faible proportion de quartz dont les particules sont de très petites tailles (inférieure à 2 µm). Les phases argileuses identifiées sont la chlorite, la kaolinite, l'illite et les interstratifiés illite-smectite. La réalisation de lames minces permet de montrer que les interstratifiés sont peu gonflants.

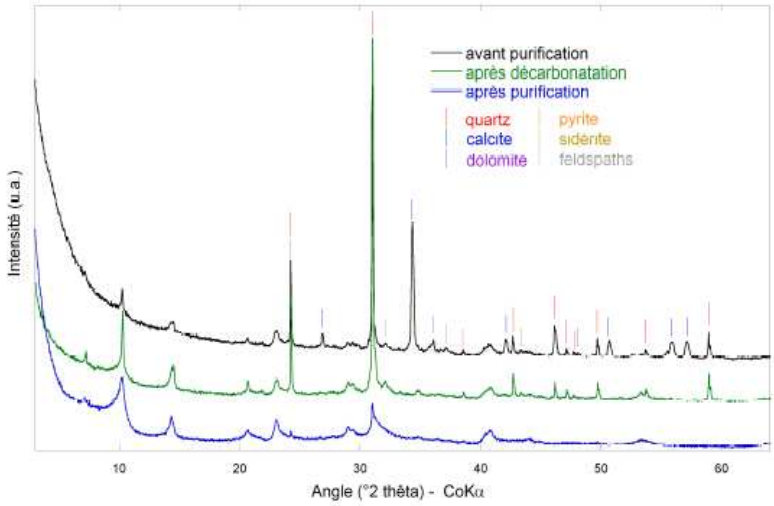


Figure A9-1 : Diffractogrammes X sur poudre du COx aux différentes étapes de la purification. Les raies non légendées correspondent aux raies des phases argileuses.

Les spectres infrarouges également fournis par Camille Rivard mettent en évidence la diminution du quartz (bandes à 1144, 1085, 800, 781 et 697 cm^{-1}) et des carbonates lors de la purification (2983, 2876, 2580, 2516, 1428, 878 et 714 cm^{-1}).

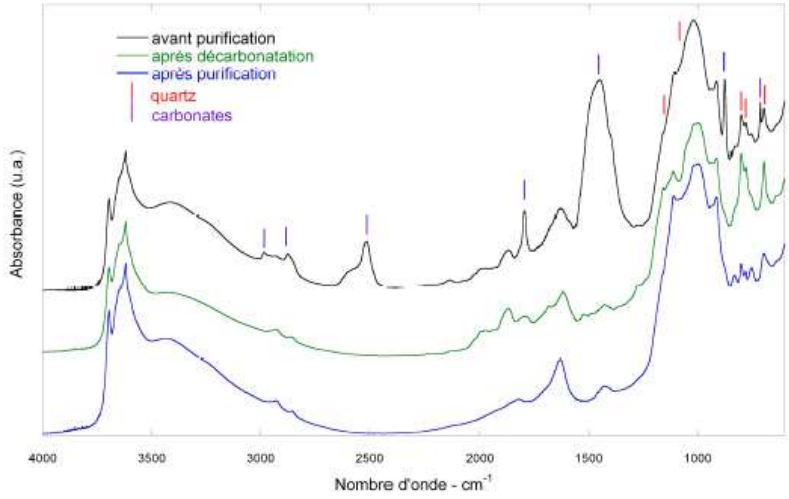


Figure A9-2 : Spectres infrarouges en réflexion diffuse du COx aux différentes étapes de la purification

Annexe 10: Résultats des expériences verre/SCOx

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	VA5	
Carbonate	SCOx	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spéc. BET:	0,058	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
V initial de solution	100	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,99	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,05	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
3	78	282	251
5	77	297	263
7	81	325	292
14	83	374	328
32	101	534	450
63	93	738	613

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	K	pH	%VA
3	3,72	7,07	4,96	<0,007	0,04	0,005	-	8,92	3,96
5	3,65	7,44	5,22	0,01	0,04	0,004	-	8,92	4,15
7	3,85	8,20	5,83	0,01	0,05	0,01	-	8,88	4,54
14	3,97	9,65	6,67	0,02	0,06	0,01	-	8,96	5,22
32	5,26	15,59	10,27	<0,007	0,08	0,01	0,07	8,91	7,40
63	4,27	28,15	18,24	0,002	0,13	0,03	0,09	8,93	10,12

Caractéristiques des matériaux		
Référence de l'essai	BA5	
Carbonate	SCOx	
Paramètres de l'essai		
V initial de solution	101	cm^3
$(S/V)_{SCOx}$	500	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,20	g
Température	90	°C

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Fe	Al	Ca	Mg	K	pH
3	0,08	0,06	0,08	<0,0009	<0,007	<0,005	<0,004	-	7,48
5	0,09	0,01	0,07	<0,0009	<0,007	<0,005	<0,004	-	7,31
7	0,11	0,02	0,07	<0,0009	<0,007	0,02	<0,004	-	7,12
14	0,14	0,01	0,08	<0,0009	<0,007	0,02	<0,004	-	7,45
32	0,27	0,07	4,81	0,06	<0,007	0,02	<0,004	1,57	7,75
63	0,41	0,05	0,07	<0,0009	<0,007	<0,005	<0,004	0,25	7,59

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	VA_{20}	
Carbonate	SCOx	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spéc. BET:	0,058	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,48	g
V initial de solution	103	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,46	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,21	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
3	78	320	275
5	79	347	301
7	85	405	348
14	95	515	436

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Fe	Al	Ca	Mg	pH	%VA
3	3,75	8,14	5,52	<0,0002	0,02	0,03	<0,0004	8,88	4,48
5	3,80	8,87	6,09	<0,0002	0,020	0,04	<0,0004	8,91	4,85
7	4,19	10,60	7,21	0,04	0,02	0,05	<0,0004	8,88	5,64
14	4,96	14,92	9,94	<0,0002	0,02	0,07	<0,0004	8,96	7,14

Caractéristiques des matériaux		
Référence de l'essai	BA_{20}	
Carbonate	SCOx	
Paramètres de l'essai		
V initial de solution	100	cm^3
$(S/V)_{SCOx}$	2000	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,21	g
Température	90	°C

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	Na	Al	Ca	Mg	K	pH
3	0,22	0,15	<0,007	0,10	<0,0004	-	7,08
5	0,26	0,16	<0,007	<0,005	<0,0004	-	6,98
7	0,30	0,22	<0,007	<0,005	<0,0004	-	7,38
14	0,39	0,23	<0,007	0,02	<0,0004	-	6,63
32	0,56	0,25	<0,007	<0,005	<0,0004	0,20	7,21
63	0,80	0,29	<0,007	<0,005	<0,0004	0,18	6,61

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	VA_{80}	
Carbonate	SCOx	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spéc. BET:	0,058	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,47	g
V initial de solution	101	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,70	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,81	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
3	27	463	458
5	33	558	565
7	38	722	722
14	47	1066	1050
32	54	1649	1555
63	62	2315	2176
73	65	2628	2447

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Fe	Al	Ca	Mg	K	pH	%VA
3	3,29	9,05	5,61	<0,0002	0,03	<0,005	0,015	-	8,79	5,27
5	3,35	10,23	6,39	<0,0002	<0,007	0,03	<0,004	-	8,82	5,93
7	3,46	11,40	7,15	<0,0002	0,02	0,03	<0,004	-	8,81	6,58
14	3,56	14,05	8,75	<0,0002	0,02	0,04	<0,004	-	8,91	7,98
32	3,63	18,34	11,62	<0,0002	<0,007	0,06	<0,004	0,08	8,85	10,10
63	3,71	23,00	14,18	<0,0002	<0,007	0,04	<0,004	0,20	8,88	12,23
89	3,81	26,09	16,29	<0,0002	<0,007	0,07	<0,004	-	8,87	13,53

Caractéristiques des matériaux		
Référence de l'essai	BA_{80}	
Carbonate	SCOx	
Paramètres de l'essai		
V initial de solution	100	cm^3
$(S/V)_{SCOx}$	8000	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,81	g
Température	90	°C

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	Na	Al	Ca	Mg	K	pH
3	0,45	0,52	<0,007	<0,005	<0,0004	-	6,12
5	0,59	0,72	<0,007	0,11	<0,0004	-	5,95
7	0,56	0,68	<0,007	<0,005	<0,0004	-	5,80
14	0,70	0,76	<0,007	0,02	<0,0004	-	6,71
32	0,93	0,85	<0,007	<0,005	<0,0004	0,18	6,70
63	1,29	1,14	<0,007	<0,005	<0,0004	0,32	5,67
89	1,05	1,30	<0,007	<0,005	<0,0004	-	5,76

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	VA_{320}	
Carbonate	SCOx	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spéc. BET:	0,058	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,48	g
V initial de solution	101	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,87	cm^{-1}
m_{SCOx}	3,26	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
3	28	374	184
5	37	480	263
7	44	567	296
14	52	771	458
32	61	1116	661
63	61	1383	829
89	65	1523	960

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Fe	Al	Ca	Mg	K	pH	%VA
3	1,28	9,02	3,53	<0,0002	0,02	0,03	0,014	-	8,21	0,05
5	1,72	11,58	5,06	<0,0002	0,025	<0,002	0,018	-	8,45	0,07
7	2,04	13,71	5,72	<0,0002	0,03	0,05	0,025	-	8,45	0,08
14	2,44	18,83	9,01	<0,0002	0,03	0,03	<0,004	-	8,58	0,11
32	2,92	27,58	13,23	<0,0002	<0,007	0,07	<0,004	0,10	8,60	0,15
63	2,89	34,51	16,85	<0,0002	0,027	0,06	<0,004	0,14	8,67	0,18
89	3,12	38,26	19,76	<0,0002	0,036	0,08	<0,004	-	8,64	0,20

Caractéristiques des matériaux		
Référence de l'essai	BA_{320}	
Carbonate	SCOx	
Paramètres de l'essai		
V initial de solution	100	cm^3
$(S/V)_{SCOx}$	32000	cm^{-1}
m_{SCOx}	3,26	g
Température	90	°C

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	Na	Al	Ca	Mg	K	pH
3	0,78	1,12	<0,007	<0,005	<0,0004	-	5,26
5	0,89	1,58	<0,007	<0,005	<0,0004	-	5,30
7	1,03	1,95	<0,007	<0,005	<0,0004	-	5,08
14	1,20	2,14	<0,007	0,01	<0,0004	-	4,96
32	1,37	2,42	<0,007	0,03	0,02	0,15	5,11
63	1,62	2,75	<0,007	<0,005	<0,0004	0,19	5,18
89	1,64	3,24	<0,007	<0,005	<0,0004	-	5,14

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	V_4A_{640}	
Carbonate	SCOx	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spéc. BET:	0,058	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	0,71	g
V initial de solution	101	cm^3
$(S/V)_{verre}$	4,07	cm^{-1}
m_{SCOx}	6,47	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
2	86	522	424
5	101	872	614
7	110	1146	786
16	129	1796	1071
58	182	3686	2043
58	175	3521	2009
106	200	4495	2496
194	245	5746	2995
238	267	6611	3279

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	K	pH	%VA
2	0,81	2,56	1,65	0,004	0,03	0,00	0,06	6,33	7,23
5	0,95	4,25	2,38	0,005	0,03	0,00	0,03	6,22	11,88
7	1,04	5,57	3,06	<0,0004	0,06	0,00	0,01	6,34	15,42
16	1,24	8,66	4,18	<0,0004	0,00	0,00	0,01	6,74	23,41
58	1,81	17,09	8,06	0,01	0,02	0,01	0,03	7,62	43,77
58	1,73	16,41	7,92	0,01	0,02	0,01	0,01	7,62	42,15
106	2,03	20,45	9,86	0,005	0,03	0,01	<0,0003	7,76	51,23
194	2,60	25,38	11,90	<0,0004	0,07	0,01	0,09	7,88	61,44
238	2,88	28,51	13,08	<0,0004	0,06	0,01	0,03	7,86	67,59

Caractéristiques des matériaux		
Référence de l'essai	BA_{640}	
Carbonate	SCOx	
Paramètres de l'essai		
V initial de solution	102	cm^3
$(S/V)_{SCOx}$	64000	cm^{-1}
m_{SCOx}	6,68	g
Température	90	°C

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	Na	Al	Ca	Mg	K	pH
1	0,66	1,09	<0,0004	<0,0002	0,002	0,06	5,43
3	0,86	1,31	<0,0004	<0,0002	0,001	0,03	5,57
7	1,00	1,70	0,002	<0,0002	0,003	0,05	5,51
17	1,19	2,48	0,005	0,01	0,01	0,06	5,31
32	1,41	3,40	<0,0004	<0,0002	0,01	0,12	4,93
105	2,16	4,74	0,009	0,01	0,03	0,23	4,81
149	2,51	4,94	0,005	0,01	0,03	0,23	4,86

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	$V_{0,4}A_{640}$	
Carbonate	SCOx	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spéc. BET:	0,058	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	0,07	g
$m_{monolithe\ verre}$	0,97	g
$S_{monolithe}$	5,04	cm^2
V initial de solution	100	cm^3
$(S/V)_{verre}$	0,44	cm^{-1}
m_{SCOx}	6,47	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
1	777	2155	2781
3	1090	3184	4040
7	1259	5426	6037
17	1433	9004	11596
32	1660	16725	34458
105	2411	32913	39645
149	2906	34327	40561

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	K	HCO3-	pH	%VA
1	0,67	0,93	0,92	<0,0004	0,06	0,005	0,10	-	5,33	27,60
3	0,93	1,31	1,25	0,01	0,01	0,004	0,11	-	5,42	38,75
7	1,07	2,01	1,70	0,01	0,03	0,01	0,11	-	5,58	58,98
17	1,22	2,79	2,46	0,02	0,02	0,01	0,15	-	5,39	81,13
32	1,40	3,44	3,44	<0,0004	0,01	0,01	0,10	-	5,33	99,10
105	2,01	4,12	4,68	0,002	0,01	0,03	0,19	0,23	5,21	117,45
149	2,41	4,40	5,01	0,004	0,01	0,04	0,19	0,18	5,25	124,50

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	VA^{6}_{20}	
Carbonate	SCOx	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spéc. BET:	0,058	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,49	g
V initial de solution	100	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,98	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,20	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
3	27	463	458
5	33	558	565
7	38	722	722
14	47	1066	1050
32	54	1649	1555
63	62	2315	2176
73	65	2628	2447

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	K	pH	%VA
3	1,25	11,14	8,70	0,01	0,41	<0,0004	0,40	6,60	6,43
5	1,51	13,42	10,72	0,002	0,57	<0,0004	0,33	6,42	7,71
7	1,79	17,47	13,77	0,01	0,77	<0,0004	0,32	6,30	9,92
14	2,24	26,13	20,28	<0,002	1,12	<0,0004	0,37	6,65	14,39
32	2,65	41,49	30,83	<0,002	1,71	<0,0004	0,36	6,87	21,65
63	3,11	60,29	44,83	<0,002	2,51	0,01	0,44	6,93	29,42
73	3,32	69,25	51,06	<0,002	3,28	0,02	0,51	6,43	32,88

Caractéristiques des matériaux		
Référence de l'essai	BA^{6}_{20}	
Carbonate	SCOx	
Paramètres de l'essai		
V initial de solution	102	cm^3
$(S/V)_{SCOx}$	2000	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,20	g
Température	90	°C

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	Na	Fe	Al	Ca	Mg	K	pH
3	0,03	0,17	<0,0002	0,01	0,00	<0,0004	2,46	5,12
5	0,05	0,17	<0,0002	0,01	0,03	<0,0004	2,99	5,91
7	0,08	0,74	<0,0002	0,02	0,01	<0,0004	3,23	5,95
14	0,12	0,19	<0,0002	0,00	0,02	<0,0004	3,13	6,00
32	0,20	0,18	<0,0002	<0,0004	0,03	<0,0004	3,28	5,99
63	0,36	0,18	<0,0002	<0,0004	0,07	<0,0004	3,53	6,12
73	0,43	0,21	<0,0002	0,01	0,02	<0,0004	5,65	5,90

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	VA^{7}_{20}	
Carbonate	SCOx	
	63 -	
Plage granulométrique:	125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spéc. BET:	0,058	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,49	g
V initial de solution	100	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,98	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,20	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
3	21	293	327
5	25	431	444
7	29	496	534
14	36	697	736
32	40	921	955
63	46	1191	1234

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Fe	Al	Ca	Mg	K	pH	%VA
3	0,92	6,89	6,06	0,01	0,05	0,36	<0,0004	4,75	6,65	4,10
5	1,14	10,17	8,24	<0,0002	0,042	0,67	<0,0004	5,53	6,87	6,00
7	1,33	11,72	9,94	<0,0002	0,02	0,87	<0,0004	7,17	6,84	6,88
14	1,66	16,62	13,80	0,01	0,03	1,21	<0,0004	6,55	6,98	9,58
32	1,84	22,15	18,04	<0,0002	<0,002	1,51	<0,0004	6,01	7,21	12,52
63	2,16	28,94	23,57	<0,0002	<0,002	1,82	<0,0004	5,91	7,16	15,99

Caractéristiques des matériaux		
Référence de l'essai	BA^{7}_{20}	
Carbonate	SCOx	
Paramètres de l'essai		
V initial de solution	101	cm^3
$(S/V)_{SCOx}$	2000	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,21	g
Température	90	°C

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	Na	Fe	Al	Ca	Mg	K	pH
3	0,05	0,40	<0,0002	<0,0004	0,07	<0,0004	5,40	6,50
5	0,06	0,42	<0,0002	0,01	0,02	<0,0004	9,87	6,68
7	0,07	0,48	<0,0002	<0,0004	0,03	<0,0004	12,59	6,79
14	0,11	0,53	<0,0002	<0,0004	0,05	<0,0004	13,22	6,98
32	0,16	0,54	<0,0002	0,01	0,04	<0,0004	13,81	6,95
63	0,24	0,49	<0,0002	<0,0004	0,02	<0,0004	13,41	6,95

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	VA^{8}_{20}	
Carbonate	SCOx	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spéc. BET:	0,058	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,49	g
V initial de solution	100	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,98	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,20	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
3	76	311	278
5	74	368	346
7	75	419	398
14	101	545	517
32	63	814	763

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	K	S	pH	%VA
3	3,60	7,76	5,49	0,020	0,07	<0,0004	0,05	0,03	7,96	4,35
5	3,48	9,24	6,88	0,010	0,07	<0,0004	0,64	0,03	8,04	5,13
7	3,55	10,65	8,01	0,020	0,13	<0,0004	0,41	0,04	8,01	5,83
14	3,84	14,74	11,06	0,010	0,16	<0,0004	0,45	0,05	7,98	7,54
32	5,22	28,50	21,02	0,007	0,37	<0,0004	1,26	0,08	8,03	11,13

Caractéristiques des matériaux		
Référence de l'essai	BA^{8}_{20}	
Carbonate	SCOx	
Paramètres de l'essai		
V initial de solution	100	cm^3
$(S/V)_{SCOx}$	2000	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,20	g
Température	90	°C

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	Na	Al	Ca	Mg	K	pH	Cl	S
3	0,11	0,30	0,004	0,04	<0,0004	0,92	8,10	0,52	0,03
5	0,39	1,31	0,010	0,01	<0,0004	6,55	8,00	0,87	0,06
7	0,21	0,39	0,010	0,06	<0,0004	4,45	7,95	1,06	0,06
14	0,14	0,36	0,010	0,07	<0,0004	2,38	7,91	1,42	0,05
32	0,19	0,46	0,010	0,28	<0,0004	1,81	7,95	2,35	0,13
63	0,16	0,41	0,004	0,10	<0,0004	2,76	8,11	4,25	0,06

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	VA^{9}_{20}	
Carbonate	SCOx	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spéc. BET:	0,058	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,50	g
V initial de solution	101	cm^3
$(S/V)_{verre}$	19,94	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,20	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
3	80	298	294
5	80	322	308
7	81	341	324
14	85	401	379
32	95	524	483
63	104	728	655
89	109	784	700

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	K	S	pH	%VA
3	3,78	7,40	5,76	0,010	0,14	<0,0004	0,60	0,05	8,98	4,18
5	3,79	8,01	6,04	0,009	0,18	<0,0004	0,45	0,06	8,98	4,51
7	3,82	8,52	6,37	0,010	0,18	<0,0004	0,46	0,05	8,96	4,77
14	4,03	10,26	7,64	0,010	0,16	<0,0004	0,48	0,06	9,02	5,59
32	4,73	14,81	10,67	0,004	0,16	<0,0004	0,51	0,07	8,97	7,26
63	5,87	27,76	19,33	0,008	0,18	<0,0004	0,74	0,12	8,97	10,00
89	6,71	31,92	21,98	0,006	0,21	<0,0004	0,79	0,13	8,95	10,73

Caractéristiques des matériaux		
Référence de l'essai	BA^{9}_{20}	
Carbonate	SCOx	
Paramètres de l'essai		
V initial de solution	101	cm^3
$(S/V)_{SCOx}$	2000	cm^{-1}
m_{SCOx}	0,20	g
Température	90	°C

Concentrations (mmol/l)

Jours	Si	Na	Al	Ca	Mg	K	pH	Cl	S
3	0,11	0,27	0,02	0,07	<0,0004	0,41	8,35	0,08	0,04
5	0,34	0,36	0,04	0,05	<0,0004	2,62	8,97	0,08	0,05
7	0,20	0,33	0,07	0,21	<0,0004	1,08	8,82	0,23	0,05
14	0,18	0,33	0,05	0,16	<0,0004	1,41	8,86	0,35	0,05
32	0,15	0,27	0,04	0,11	<0,0004	0,50	8,70	0,44	0,04
63	0,24	0,34	0,04	0,27	<0,0004	1,88	8,83	0,65	0,06
89	0,45	0,39	0,04	0,16	<0,0004	2,86	8,98	0,73	0,07

Annexe 11 : Fichier HYTEC pour le SCOx

```
# 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 = 1,1
  chemistry = glass
  diffusion = 3e-9 m2/s
  porosity = 1
}

# Geochemistry
# ------------
unit glass {
  temp = 90 C
  conc Na[+] = 1e-6 mol/l
  conc K[+] = 1e-8 mol/l
  conc Ca[2+] = 0.8e-14 mol/l
  conc Mg[2+] = 1.7e-14 mol/l
  fug O2(g) = 0.2
  mineral CJ4 = 34.80 g/l, surface = 0.0575 m2/g #s/v=20 cm-1
  mineral Illite = 12.025 g/l, surface = 99 m2/g #s/v=32000 cm-1
  mineral Montmor-Na = 19.225 g/l, surface = 99 m2/g #s/v=32000 cm-1
  mineral Kaolinite = 1.95 g/l, surface = 99 m2/g #s/v=32000 cm-1
  mineral Chlorite-Cca-3 = 1.3 g/l, surface = 99 m2/g #s/v=32000 cm-1
  mineral Clay_fraction = 32.5 ug/l, surface = 99 m2/g
  mineral Pyrite = 0,07 g/l
  mineral SiAlgel = 1e-10 mmol/l
}

redox = enabled

database = ../../../PF/mat/tdb/chess_graal_mat.tdb
exclude colloids, minerals
include Nontronite-H, Anhydrite, Gypsum, Bassanite
include Chalcedony, Magnesium_silicate
include SiO2(am)
electrostatics = disabled

extend mineral Illite {
  kinetics {
    area = Illite
    rate = 1e-13 mol/m2/s at 25 C
    arrhenius-energy = 22 kJ/mol
    y-term {
      species = Illite
      power = 0.1
    }
  }
  kinetics {
    area = Illite
    rate = -1e-13 mol/m2/s at 25 C
    arrhenius-energy = 22 kJ/mol
    y-term, species = Illite
  }
}
extend mineral Montmor-Na {
  kinetics {
    area = Montmor-Na
    rate = 5e-14 mol/m2/s at 25 C
    arrhenius-energy = 48 kJ/mol
    y-term {
      species = Montmor-Na
      power = 0.1
```

```
    }
  }
  kinetics {
    area = Montmor-Na
    rate = -5e-14 mol/m2/s at 25 C
    arrhenius-energy = 48 kJ/mol
    y-term, species = Montmor-Na
  }
}
extend mineral Kaolinite {
  kinetics {
    area = Kaolinite
    rate = 1e-13 mol/m2/s at 25 C
    arrhenius-energy = 22.2 kJ/mol
    y-term {
      species = Kaolinite
      power = 0.1
    }
  }
  kinetics {
    area = Kaolinite
    rate = -1e-13 mol/m2/s at 25 C
    arrhenius-energy = 22.2 kJ/mol
    y-term, species = Kaolinite
  }
}
extend mineral Chlorite-Cca-3 {
  kinetics {
    area = Chlorite-Cca-3
    rate = 3e-13 mol/m2/s at 25 C
    arrhenius-energy = 88 kJ/mol
    y-term {
      species = Chlorite-Cca-3
      power = 0.1
    }
  }
  kinetics {
    area = Chlorite-Cca-3
    rate = -3e-13 mol/m2/s at 25 C
    arrhenius-energy = 88 kJ/mol
    y-term, species = Chlorite-Cca-3
  }
}
define mineral Clay_fraction {
  site CF(Na) {
    content = 1 Na[+]
    exch.cap. = 2.54e-6 mol/m2
  }
  site CF-W1-OH {
    exch.cap. = 3.8e-7 mol/m2
  }
  site CF-W2-OH {
    exch.cap. = 3.8e-7 mol/m2
  }
}

define surface-site CF(K) {
  composition = -1 Na[+], 1 CF(Na), 1 K[+]
  logK = 1.04
}
define surface-site CF(Ca) {
  composition = -2 Na[+], 2 CF(Na), 1 Ca[2+]
#  logK = 0.94
  logK = 2.7
}
define surface-site CF(Mg) {
  composition = -2 Na[+], 2 CF(Na), 1 Mg[2+]
```

```
#  logK = 0.85
  logK = 2.6
}
define surface-site CF(Fe) {
  composition = -2 Na[+], 2 CF(Na), 1 Fe[2+]
#  logK = 0.80
  logK = 2.6
}
define surface-site CF-W1-OH2[+] {
  composition = 1 CF-W1-OH, 1 H[+]
  logK = 4.0
}
define surface-site CF-W1-O[-] {
  composition = 1 CF-W1-OH, -1 H[+]
  logK = -6.2
}
define surface-site CF-W2-OH2[+] {
  composition = 1 CF-W2-OH, 1 H[+]
  logK = 8.5
}
define surface-site CF-W2-O[-] {
  composition = 1 CF-W2-OH, -1 H[+]
  logK = -10.5
}

extend mineral CJ4 {
  kinetics {
    surface = lattice, start-value = 0.0575 m2/g
    rate = -1.06e-4 mol/m2/s
    inhibit {
       species = SiAlgel
       half-saturation = 1.63e-10 molal
    }
    w-term {
      species = OH[-]
      power = -0.861
    }
  }
}
extend mineral SiAlgel {
   kinetics {
   surface = 2 m2/l
   rate = 1.9e-5 mol/m2/s
   inhibit {
      species = SiAlgel
      half-saturation = 1.63e-10 molal
   }
   w-term {
     species = OH[-]
     power = -0.861
   }
   }
   kinetics {
    surface = 2 m2/l
    rate = -4.8e-11 mol/m2/s  #  90C
    y-term, species = SiAlgel
    w-term {
      species = H[+]
      power = -0.4
    }
  }
}

# Simulation parameters
# ----------------------
duration = 100 d
timestep = variable {
```

```
  start-value = 0.1 us
  maximum-value = 3000 min
  increment = 1 %
}

# Output specifications
# ---------------------
output = $*
samples = 100
verbose = enabled

select pH
select aqueous{SiO2(aq)} in mmol/l
select aqueous{Na[+]} in mmol/l
select aqueous{Al[3+]} in mmol/l
select aqueous{Ca[2+]} in mmol/l
select aqueous{Mg[2+]} in mmol/l
select aqueous{K[+]} in mmol/l
select aqueous{SO4[2-]} in mmol/l
select fixed{Na[+]} in mmol/l
select fixed{K[+]} in mmol/l
select fixed{Ca[2+]} in mmol/l
select fixed{Mg[2+]} in mmol/l
select CF-W* in mmol/l
select minerals in mmol/l
```

Annexe 12: Résultats des expériences de transport

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	V/F/H	
Carbonate	Hydromagnésite	
Plage granulo.	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	$m^2.g^{-1}$
Surface spéc. BET:	0,060	$m^2.g^{-1}$
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	1,60	g
V initial de solution	45	cm^3
$(S/V)_{verre}$	21,20	cm^{-1}
$m_{hydromagnésite}$	0,37	g
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	Si	B	Na
3	57	200	178
5	57	253	234
7	49	325	305
12	45	445	414
26	42	1411	1084
97	30	2303	1595
185	26	1619	1213
229	18	2731	1983

Concentrations $_{verre}$ (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	$HCO3^-$	pH	%VA
1	2,90	5,41	3,81	<0,004	0,05	<0,004	1,34	8,87	2,91
3	2,92	6,83	4,98	<0,004	0,07	0,02	3,80	8,76	3,67
7	2,49	8,77	6,49	<0,004	0,10	0,06	2,53	8,60	4,70
14	2,31	11,94	8,79	<0,004	0,13	<0,004	5,89	8,46	6,40
48	2,17	35,45	21,88	<0,004	0,06	<0,004	16,02	8,24	19,35
91	1,52	55,64	31,52	<0,004	0,05	<0,004	21,05	8,26	30,19
91 bis	1,33	40,20	24,30	0,03	0,05	<0,004	16,02	8,33	21,96
166	0,90	64,73	38,55	0,09	0,09	0,01	19,18	8,72	35,02

Concentrations $_{hydro}$ (mmol/l)

Jours	Si	B	Na	Al	Ca	Mg	$HCO3^-$	pH
1	1,00	2,41	1,83	<0,004	0,07	0,86	2,67	8,77
3	0,13	3,30	2,66	<0,004	0,06	2,36	5,07	8,73
7	<0,002	6,23	4,88	<0,004	0,08	2,86	4,26	8,68
14	<0,002	9,98	7,68	<0,004	0,07	2,65	8,04	8,50
48	0,35	32,74	20,57	<0,004	0,04	1,25	17,45	8,27
91	0,10	52,71	30,32	<0,004	0,02	2,12	28,07	8,27
91 bis	0,03	37,03	22,80	<0,004	0,03	2,01	17,45	8,36
166	0,26	73,55	43,57	<0,004	0,07	0,06	18,78	8,73

Annexe 13: Fichier HYTEC pour transport

```
# Geometry and hydrogeology
# -------------------------

domain = 0,0 86,0 86,30 0,30 mm

flow-regime = two-phase, stationary
permeability = 0 m/s
storage = 2.5e-6
gas-diff-ratio = 10000

temp = 90 C

zone hydromagnesite {
  geometry = rectangle 20.75,2.5,41.5,5 mm, nodes = 28,5
  diffusion = 7e-9 m2/s
  porosity = 0.5
  unsaturated-model = van-genuchten {
    alpha = 0.002
    n = 1.5
  }
  water-content {
    start = 0.5
    minimum = 0.0
    maximum = 0.5
  }
  geochem = hydromagnesite
}
zone water {
  geometry = rectangle 20.75,17.5,41.5,25 mm, nodes = 28,25
  diffusion = 7e-9 m2/s
  porosity = 1
  unsaturated-model = van-genuchten {
    alpha = 0.002
    n = 1.5
  }
  water-content {
    start = 1.0
    minimum = 0.0
    maximum = 1.0
  }
  geochem = water
}
zone transport_zone {
  geometry = rectangle 43,15,3,30 mm, nodes = 2,30
  diffusion = 7e-9 m2/s
  porosity = 0.1
  unsaturated-model = van-genuchten {
    alpha = 0.002
    n = 1.5
  }
  water-content {
    start = 0.1
    minimum = 0.0
    maximum = 0.1
  }
  geochem = transport_zone
```

```
}
zone glass {
  geometry = rectangle 65.25,1.5,41.5,3 mm, nodes = 28,3
  diffusion = 7e-9 m2/s
  porosity = 0.5
  unsaturated-model = van-genuchten {
    alpha = 0.002
    n = 1.5
  }
  water-content {
    start = 0.5
    minimum = 0.0
    maximum = 0.5
  }
  geochem = glass
}
zone water2 {
  geometry = rectangle 65.25,16.5,41.5,27 mm, nodes = 28,27
  diffusion = 7e-9 m2/s
  porosity = 1
  unsaturated-model = van-genuchten {
    alpha = 0.002
    n = 1.5
  }
  water-content {
    start = 1.0
    minimum = 0.0
    maximum = 1.0
  }
  geochem = water
}
zone gaz_void_l {
  geometry = rectangle 20.75,28,41.5,4 mm, nodes = 28,4
  diffusion = 7e-9 m2/s
  porosity = 1
  unsaturated-model = van-genuchten {
    alpha = 0.002
    n = 1.5
  }
  water-content {
    start = 0.01
    minimum = 0.0
    maximum = 1
  }
  geochem = water
}
zone gaz_void_c {
  geometry = rectangle 43,28,3,4 mm, nodes = 2,4
  diffusion = 7e-9 m2/s
  porosity = 1
  unsaturated-model = van-genuchten {
    alpha = 0.002
    n = 1.5
  }
  water-content {
    start = 0.01
    minimum = 0.0
    maximum = 1
```

```
  }
  geochem = water
}
zone gaz_void_r {
  geometry = rectangle 65.25,28,41.5,4 mm, nodes = 28,4
  diffusion = 7e-9 m2/s
  porosity = 1
  unsaturated-model = van-genuchten {
    alpha = 0.002
    n = 1.5
  }
  water-content {
    start = 0.01
    minimum = 0.0
    maximum = 1
  }
  geochem = water
}


# Geochemistry
# ------------

unit hydromagnesite {
  mineral Hydromagnesite_mntq = 169.4 g/l, surface = 24 m2/g
}
unit water {
  balance on H[+]
  total H[+] = 1e-15 mmol/l
}
unit transport_zone {
  balance on H[+]
  total H[+] = 1e-15 mmol/l
}
unit glass {
  mineral CJ4 = 1232.4 g/l, surface = 0.0595 m2/g
  mineral SiAlgel = 1e-10 mmol/l
  mineral X = 1 g/l, surface = 73.3 m2/l
}

database = ./chess_graal_mat.tdb
exclude colloids, minerals
exclude H2O(g)
include SiO2(am), Portlandite
include CJ4, SiAlCagel, SiCagel, SiAlgel, SiAlNagel, SiZrCagel, SiZrNagel
include Aragonite, Brucite, Magnesium_silicate
include Al(OH)3(am), Gibbsite, Gibbsite_mntq, Saponite-Na, Saponite
include Magnesite_Pok
precipitation = disabled of Gibbsite, Gibbsite_mntq, Saponite, Saponite-Na
#precipitation = disabled of Brucite

define mineral X

## Cinetique
extend mineral Magnesite_Pok {
  kinetics {
    area = Hydromagnesite_mntq
    rate = 9.8e-12 mol/m2/s
```

```
    y-term {
     species = Magnesite_Pok
     power = 0.1
    }
  }
  kinetics {
    area = Hydromagnesite_mntq
    rate = -9.8e-12 mol/m2/s
    y-term {
     species = Magnesite_Pok
     power = 0.1
    }
  }
}

extend mineral CJ4 {
  kinetics {
    surface = 0.0595 m2/g
    rate = -1.06e-4 mol/m2/s
    inhibit {
       species = SiAlgel
       half-saturation = 6.89e-9 molal
    }
    w-term {
      species = OH[-]
      power = -0.861
    }
  }
}
extend mineral SiAlgel {
  kinetics {
    area = X
    rate = 1.9e-5 mol/m2/s
    inhibit {
       species = SiAlgel
       half-saturation = 6.89e-9 molal
    }
    w-term {
      species = OH[-]
      power = -0.861
    }
  }
  kinetics {
     area = X
     rate = -4.8e-11 mol/m2/s
     y-term, species = SiAlgel
     w-term {
       species = H[+]
       power = -0.4
     }
  }
}

# Simulation parameters
# ----------------------
duration = 100 d
timestep = variable {
  start-value = 0.1 us
```

```
  maximum-value = 3000 sec
  increment = 1 %
}


# Output specifications
# ----------------------
output = $*
samples = 25
verbose = enabled

select pH
select aqueous{SiO2(aq)} in mmol/l
select aqueous{B(OH)3(aq)} in mmol/l
select aqueous{Na[+]} in mmol/l
select aqueous{Al[3+]} in mmol/l
select aqueous{Ca[2+]} in mmol/l
select aqueous{Mg[2+]} in mmol/l
select aqueous{HCO3[-]} in mmol/l
select SiCagel in mmol/l
select SiAlCagel in mmol/l
select SiAlNagel in mmol/l
select SiAlgel in mmol/l
select SiZrCagel in mmol/l
select SiZrNagel in mmol/l
select CJ4 in mmol/l
select SI{SiCagel} in mmol/l
select SI{SiAlCagel} in mmol/l
select SI{SiAlNagel} in mmol/l
select SI{SiAlgel} in mmol/l
select SI{SiZrCagel} in mmol/l
select SI{SiZrNagel} in mmol/l
#select SI{Hydromagnesite_mntq} in mmol/l
#select SI{Magnesite_mntq} in mmol/l
select minerals in mmol/l
select saturation-indices
select rate{CJ4} in mol/m2/s
select fugacity{CO2(g)}
select activity{Mg[2+]}
select activity{HCO3[-]}
select activity{H[+]}
select moisture
select water-content
```

Annexe 14: Résultats des expériences verre/eau pure

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	BV^9	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	m2/g
Surface spéc. BET:	0,060	m2/g
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,07	g
V initial de solution	100	cm3
$(S/V)_{verre}$	18,26	cm-1
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	B
1	186
3	205
6	231
8	186
15	234
29	217

Concentrations (mmol/l)

Jours	B	pH	pH réajusté	%VA
1	4,18	8,73	8,99	2,71
3	4,53	8,90	-	2,98
6	5,23	9,03	-	3,36
8	4,30	9,04	-	2,72
15	5,53	8,97	-	3,40
29	5,26	8,99	-	3,15

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	BV^8	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	m2/g
Surface spéc. BET:	0,060	m2/g
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,07	g
V initial de solution	101	cm3
$(S/V)_{verre}$	18,12	cm-1
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	B
1	148
3	226
6	294
8	294
15	336
29	335

Concentrations (mmol/l)

Jours	B	pH	pH réajusté	%VA
1	3,32	7,63	7,93	2,16
3	5,23	7,91	8,01	3,28
6	7,05	7,98	-	4,26
8	7,19	8,04	-	4,26
15	8,92	7,99	-	4,85
29	9,28	8,11	8,02	4,85

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	BV[7]	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	m2/g
Surface spéc. BET:	0,060	m2/g
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,07	g
V initial de solution	101	cm3
$(S/V)_{verre}$	18,13	cm-1
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	B
1	174
3	329
6	498
8	536
15	694
29	981

Concentrations (mmol/l)

Jours	B	pH	pH réajusté	%VA
1	3,72	6,55	6,96	2,53
3	7,24	6,92	7,02	4,76
6	11,03	6,95	7,04	7,15
8	11,97	7,05	-	7,68
15	15,87	7,02	-	9,86
29	22,64	7,17	6,98	13,74

Caractéristiques des matériaux		
Référence du verre	CJ4	
Référence de l'essai	BV[6]	
Plage granulométrique:	63 - 125	µm
Diametre mini	63	µm
Diametre maxi	125	µm
Surface spéc. Géom.	0,027	m2/g
Surface spéc. BET:	0,060	m2/g
Paramètres de l'essai		
masse initiale de poudre	3,07	g
V initial de solution	102	cm3
$(S/V)_{verre}$	17,72	cm-1
Température	90	°C

Epaisseurs équivalentes (nm)

Jours	B
1	369
3	605
6	905
8	978
15	1480
29	2189

Concentrations (mmol/l)

Jours	B	pH	pH réajusté	%VA
1	7,92	5,70	6,13	5,33
3	13,06	6,17	6,02	8,64
6	19,76	5,96	6,08	12,72
8	20,78	6,14	6,00	13,69
15	32,86	5,99	-	20,22
29	47,94	6,24	6,06	28,85

Liste des figures

Figure 1 : Coupe géologique des couches géologiques traversées par le puit d'accès et zoom sur le Callovo-Oxfordien à l'aplomb du puits d'accès au laboratoire souterrain (ANDRA, 2005a; Rivard, 2012) 16
Figure 2 : Schéma d'un colis primaire de déchets placé dans un surconteneur en acier au carbone (ANDRA, 2005b) 17
Figure 3 : Schéma de principe d'une alvéole de stockage (ANDRA, 2005c) 17
Figure 4 : Evolution du colis de verre R7T7 en condition de stockage au cours du temps (en gris : le bloc de verre fracturés, en rouge : le surconteneur et en jaune et vert : les radioéléments. 18
Figure 5 : Incorporation des produits de fission dans le réseau vitreux 18
Figure 6 : Régimes de vitesse de l'altération du verre en milieu aqueux et mécanismes associés. 21
Figure 7 : Courbes de vitesses initiales de dissolution du verre à 50 °C et 90°C (Advocat et al., 1991b) 23
Figure 8 : Concentration en solution ou épaisseur de verre altéré lors d'une lixiviation en système fermé (Godon, 2004) 24
Figure 9 : Composition et agencement des tétraèdres au sein d'un phyllosilicate (Kloprogge et al., 1999) 30
Figure 10 : Composition et agencement des octaèdres au sein d'un phyllosilicate (Kloprogge et al., 1999) 30
Figure 11 : Jonction entre un plan T et un plan O pour former un feuillet 1:1 (Kloprogge et al., 1999).30
Figure 12 : Les différentes structures observées pour les phyllosilicates (Kloprogge et al., 1999). 30
Figure 13 : Méthodologie de l'étude des interactions verre/minéraux magnésiens 45
Figure 14 : Mécanismes de l'altération pris en compte dans le modèle GRAAL 65
Figure 15 : Evolution des concentrations en bore dans les expériences V4/EP 71
Figure 16 : Dissolution de l'hydromagnésite en eau pure à 90°C pendant 176 jours 72
Figure 17 : Micrographies de poudre d'hydromagnésite ; a : avant réaction, b : après 181 jours de réaction à 90°C 73
Figure 18 : Diffractogramme DRX de l'hydromagnésite initiale et après 181 jours d'altération en eau pure à 90°C 73
Figure 19 : a : Evolution des concentrations en bore, sodium, silicium et magnésium en solution au cours du temps dans l'expérience V4-20/Hy ; b : Epaisseurs équivalentes en bore et en sodium 75
Figure 20 : Evolution des concentrations dans l'expérience V4-20/Hy ; a : calcium et aluminium ; b : pH et carbonates (les carbonates n'ont été dosés que pour les trois dernières échéances) 75
Figure 21 : Comparaison des épaisseurs équivalentes en bore en fonction de l'environnement du verre (eau pure ou hydromagnésite) 76
Figure 22 : Micrographies MEB réalisées sur une section polie de poudre issue de l'expérience V4-20/Hy 78
Figure 23 : Cartographie du verre et des phases secondaires observées dans l'expérience V4-20/Hy 78
Figure 24 : Cartographie des phases secondaires observées dans l'expérience V4-20/Hy 79
Figure 25 : Comparaison des diffractogrammes DRX réalisés avec et sans éthylène glycol sur la poudre issue de l'expérience V4-20/Hy 79
Figure 26 : vue d'ensemble de toute la zone d'altération d'un grain de verre issu de l'expérience V4-20/Hy observée par MET 80
Figure 27 : Profil chimique normé au zirconium de la lame (VS : verre sain, ZD : zone dense, ZA : zone appauvrie, A : argile) 81
Figure 28 : Profil chimique de la lame avec prise en compte du magnésium (VS : verre sain, ZD : zone dense, ZA : zone appauvrie, A : argile) 81
Figure 29 : vue de la zone d'altération d'un grain de verre et d'un amas de phases secondaires issus de l'expérience V4-20/Hy observée par MET 82
Figure 30 : Profil des éléments d'un grain de verre altéré dans l'expérience V4-20/Hy réalisé par TOF-SIMS 83
Figure 31 : a : Evolution des concentrations en bore, sodium, silicium et magnésium en solution ; b : épaisseurs équivalentes en bore et en sodium au cours du temps dans l'expérience V4-4/Hy 84
Figure 32 : Evolution des concentrations dans l'expérience V4-4/Hy ; a : calcium et aluminium ; b : pH et carbonates 84
Figure 33 : Comparaison des épaisseurs équivalentes en bore en fonction de l'environnement du verre (eau pure ou hydromagnésite) 85

Figure 34 : Sections polies de grains altérés à la fin de l'expérience V4-4/Hy visualisées par MEB ... 87
Figure 35 : Cartographie du verre et des phases secondaires observées sur la micrographie Figure 34.a dans l'expérience V4-4/Hy ... 87
Figure 36 : Cartographie de grains de verre et de phases secondaires observées sur la micrographie Figure 34.b de l'expérience V4-4/Hy ... 87
Figure 37 : Comparaison des diffractogrammes DRX réalisés avec et sans éthylène glycol sur la poudre issue de l'expérience V4-4/Hy ... 88
Figure 38 : Verres 2, 4 et 8 avec un rapport $(S/V)_{verre}$ = 20 cm^{-1} ; a : comparaison des épaisseurs équivalentes en bore ; b : pH ... 90
Figure 39 : Verres 2, 4 et 8 avec un rapport $(S/V)_{verre}$ = 4 cm^{-1} ; a : comparaison des épaisseurs équivalentes en bore ; b : pH ... 91
Figure 40 : Variation en fonction du temps des concentrations en éléments et des minéraux dans les expériences et dans les modélisations dans l'expérience Hydro/EP ... 95
Figure 41 : Variation en fonction du temps des concentrations en éléments, des minéraux et des pôles de l'IRP dans les expériences et dans les modélisations dans l'expérience V4-20/Hy ... 97
Figure 42 : Variation en fonction du temps des concentrations en éléments, des minéraux et des pôles de l'IRP dans les expériences et dans les modélisations dans l'expérience V4-4/Hy ... 98
Figure 43 : Comparaison des concentrations en bore (a) et du pôle passivant SiAl (b) modélisé dans le cas d'une altération du verre en eau pure et en présence d'hydromagnésite pour l'expérience V4-20/Hy ... 99
Figure 44 : Variation en fonction du temps du ratio des épaisseurs équivalentes de sodium sur les épaisseurs équivalentes de bore. (a) expérience, (b) modélisation ... 99
Figure 45 : Diagramme de solubilité des phases magnésiennes calculées avec CHESS et la base EQ36 (à l'exception de l'hydromagnésite_mntq qui provient de la base Minteq) ... 100
Figure 46 : Micrographies MEB de la dolomite après broyage ; a: dolomite A lavée (surface spécifique = 0.39 $m^2.g^{-1}$); b: dolomite B non lavée (surface spécifique = 6.93 $m^2.g^{-1}$) ... 108
Figure 47 : Diffractogramme DRX réalisé sur les poudres initiales de dolomite ... 109
Figure 48 : Evolution des concentrations en bore en fonction du temps et du pH dans les expériences V4/eau pure et V7/eau pure ... 109
Figure 49 : Evolution des concentrations des éléments en solution dans les systèmes dolomite/eau pure. a: dolomite A (Sp = 0.39 $m^2.g^{-1}$); b: dolomite B (Sp = 6.93 $m^2.g^{-1}$) ... 111
Figure 50 : Evolution du pH dans les expériences dolomite/eau pure ... 111
Figure 51 : Diffractogramme DRX réalisé sur les poudres issues des expériences dolomite/eau pure après 181 jours de réaction à 90°C ... 112
Figure 52 : Micrographies MEB de la dolomite altérée 181 jours à 90°C. a : dolomite A, b : dolomite B ... 112
Figure 53 : Analyse EDS de la dolomite altérée en eau pure 179 jours à 90°C ; a: dolomite A, b: dolomite B ... 112
Figure 54 : a : Evolution des concentrations en Si, Mg et Ca dans l'expérience V4/DolA1 ; b : Evolution des épaisseurs équivalentes en bore au cours du temps dans l'expérience V4/DolA1 ... 114
Figure 55 : Evolution du pH et de la concentration en carbonates dans l'expérience V4/DolA1 ... 114
Figure 56 : a : Evolution des concentrations en Si, Mg et Ca dans l'expérience V4/DolB1 ; b : Evolution des épaisseurs équivalentes en bore au cours du temps dans l'expérience V4/DolB1 ... 114
Figure 57 : Evolution du pH et de la concentration en carbonates dans l'expérience V4/DolB1 ... 115
Figure 58 : a : Evolution des concentrations en Si, Mg et Ca dans l'expérience V4/DolA2 ; b : Evolution des épaisseurs équivalentes en bore au cours du temps dans l'expérience V4/DolA2 ... 115
Figure 59 : Micrographies MEB de sections polies de grains de verres altérés ; a : V4/DolA1 à 206 jours, b : V4/DolB1 à 206 jours ; c : V4/DolA2 à 68 jours ... 117
Figure 60 : Micrographie MEB et cartographie réalisées sur une section polie d'un grain de verre issu de l'expérience V4/DolB1 à 206 jours ... 117
Figure 61 : Comparaison des diffractogrammes DRX réalisés avec et sans éthylène glycol sur la poudre issue de l'expérience V4/DolB (S : smectite, D : Dolomite, A : Aragonite, C : Calcite). ... 117
Figure 62 : Profils TOF-SIMS du monolithe issu de l'expérience V4/DolA1 après 206 jours d'altération ; a: les éléments du verre normés au zirconium, b : le signal brut du magnésium et du bore ... 118
Figure 63 : a : Evolution des concentrations en silicium, magnésium et calcium au cours du temps dans l'expérience V7/DolA ; b : Evolution des épaisseurs équivalentes en bore au cours du temps dans l'expérience V7/DolA ... 120
Figure 64 : Evolution du pH et de la concentration en carbonates dans l'expérience V7/DolA ... 120

Figure 65 : a : Evolution des concentrations en silicium, magnésium et calcium au cours du temps dans l'expérience V7/DolB ; b : Evolution des épaisseurs équivalentes en bore au cours du temps dans l'expérience V7/DolB 121
Figure 66 : Evolution du pH et de la concentration en carbonates dans l'expérience V7/DolB..... 121
Figure 67 : Micrographie MEB et cartographie de la pellicule d'altération formée sur le verre lors de l'expérience V7/DolB après 179 jours. 122
Figure 68 : Micrographie MEB et cartographie dans amas issu de l'expérience V7/DolB après 179 jours. 123
Figure 69 : Micrographie MEB et cartographie de la pellicule d'altération formée sur le verre lors de l'expérience V7/DolA après 235 jours. 123
Figure 70 : Diffractogrammes DRX réalisés avec et sans éthylène glycol sur la poudre issue de l'expérience V7/DolB après 179 jours (S : smectite, D : Dolomite, A : Aragonite, C : Calcite). 123
Figure 71 : Profils TOF-SIMS du monolithe issu de l'expérience V7/DolB après 179 jours d'altération ; a: les éléments du verre normés au zirconium, b : le signal brut du magnésium, du calcium et du bore 124
Figure 72 : Comparaison des épaisseurs équivalentes en bore en fonction du carbonate utilisé..... 125
Figure 73 : Comparaison entre modélisation et expérience de la dissolution de la dolomite A en eau pure..... 128
Figure 74 : Variation en fonction du temps des concentrations en solution expérimentales et calculées ainsi que des minéraux et des pôles de l'IRP pour l'expérience V4/DolA1 131
Figure 75 : Variation en fonction du temps des concentrations en solution expérimentales et calculées ainsi que des minéraux et des pôles de l'IRP pour l'expérience V4/DolA2 132
Figure 76 : Variation en fonction du temps des concentrations en solution expérimentales et calculées ainsi que des minéraux et des pôles de l'IRP pour l'expérience V7/DolA 135
Figure 77 : Variation en fonction du temps des concentrations en solution expérimentales et calculées ainsi que des minéraux et des pôles de l'IRP pour l'expérience V7/DolA à partir du coefficient de diffusion du verre SiBNaAlCaZr mesuré en eau pure. 136
Figure 78 : rapport de congruence entre le bore et le sodium a : V4/DolA1, b : V7/DolA..... 138
Figure 79 : Représentation schématique des mécanismes impliqués dans le système verre - dolomite 141
Figure 80 : pH mesuré dans les expériences en batch à 90°C verre/SCOX 149
Figure 81 : Micrographies MEB du SCOx avant et après réaction dans l'eau pure ; a : SCOx initial, b : BA640 après 149 jours 149
Figure 82 : Diffractogrammes X et spectres IR du SCOx avant et après réaction (exp. BA_{640}) dans l'eau pure 150
Figure 83 : Diffractogrammes X des fractions inférieures à 4 µm du SCOx avant et après réaction (exp.BA_{640}) dans l'eau pure 150
Figure 84 : Epaisseurs équivalentes en bore dans les expériences à pH imposé..... 152
Figure 85 : Epaisseurs équivalentes en bore dans les expériences VA 153
Figure 86 : pH des expériences batch VA à 90°C- 154
Figure 87 : Comparaison de l'évolution des concentrations en solution dans les expériences BA_{320}, VA_{320} 156
Figure 88 : Comparaison de l'évolution des concentrations en solution dans les expériences BA_{640}, V_4A_{640} 156
Figure 89 : Comparaison de l'évolution des concentrations en solution dans les expériences BA_{640}, $V_{0,4}A_{640}$ 157
Figure 90 : Analyse d'image réalisée par TOF-SIMS sur le monolithe de verre issu de l'expérience $V_{0,4}A_{640}$ après 149 jours de réaction 159
Figure 91 : Micrographies MEB de grains de verre recouverts d'argile issus des expériences VA_5 (63 jours), VA_{320} et VA^7_{20} (89 jours) et V_4A_{640} (238 jours) 160
Figure 92 : Micrographie et cartographie MEB d'une section polie d'un grain de verre et d'argile issus de l'expérience V_4A_{640} après 238 jours de réaction..... 161
Figure 93 : Diffractogrammes X et spectres IR des expériences SCOx/verre 161
Figure 94 : Comparaison des diffractogrammes X de la poudre ayant subi un traitement à l'éthylène glycol et un traitement thermique, (a) poudre brute (SCOx et V_4A_{640}) ; (b) fraction inférieure à 4 µm (VA_{320} et BA_{320}) 162
Figure 95 : Comparaison expérience/modélisation des concentrations en solution, du pH et de l'évolution des solides dans l'expérience VA^7_{20}..... 169
Figure 96 : Concentration en bore dans les expériences verre/SCOx à pH imposé à 8 et 9 (VA^8_{20} et VA^9_{20} respectivement) 170

Figure 97 : Comparaison expérience/modélisation du bore, du sodium et du pH dans l'expérience $V_{0,4}A_{640}$ 170
Figure 98 : Comparaison expérience/modélisation du bore, du sodium et du pH dans l'expérience $V_{0,4}A_{640}$ en imposant le pH modélisé à la valeur du pH expérimental (5,36) 170
Figure 99 : Schéma de principe du réacteur (Rebiscoul et al., 2011) 174
Figure 100 : Evolution du pH et des concentrations en solution en fonction du temps dans les deux compartiments du réacteur (V/F/H 6). 177
Figure 101 : Micrographies MEB a : fragments de verre à 91 jours (V/F/H 6), b : calcite en surface de fragments de verre à 48 jours, c : carbonate de calcium au milieu de l'hydromagnésite à 91 jours (V/F/H 6), d : carbonate de calcium au milieu de l'hydromagnésite à 48 jours, e : analyse EDX des barreaux, f : analyse EDX des amas 179
Figure 102 : Cartographie MEB d'une section polie de verre à 91 jours issu de l'expérience V/F/H 6. 180
Figure 103 : Micrographies réalisées par MEB environnemental de la surface du fritté côté verre (V/F/H 6) ; a : amas en surface du fritté, b : zoom sur l'amas, c : précipitation de phases en surface du fritté, d : zoom sur les précipités. 181
Figure 104 : Micrographies réalisées par MEB environnemental de la surface du fritté côté hydromagnésite (V/F/H 6) ; a : amas de poudre en surface du fritté, b : zoom de la micrographie a, c : phases Mg-Si précipitée en surface du fritté. 184
Figure 105 : Diffractogramme DRX de la poudre après 91 jours (expérience V/F/H 6) ; a : côté hydromagnésite, b : côté verre 184
Figure 106 : Diffractogramme DRX de la poudre collée au fritté après 91 jours (expérience V/F/H 6) ; a : côté hydromagnésite, b : côté verre 185
Figure 107 : Comparaison des épaisseurs équivalentes en bore en fonction de la cellule et de l'environnement 187
Figure 108 : Comparaison des épaisseurs équivalentes en bore en fonction de la cellule et de l'environnement avec la prise en compte de l'expérience V/F/H 7 188
Figure 109 : Maillage du réacteur (point = endroit homogène où sont extraites les données de modélisation, section C.2). 190
Figure 110 : Comparaison des concentrations en solution et du pH entre modélisation et expérience dans la zone « eau » du côté hydromagnésite (données à 90 jours de l'expérience V/F/H 6, cf. Figure 109). 192
Figure 111 : Comparaison des concentrations en solution et du pH entre modélisation et expérience dans la zone « eau » du côté verre (données à 90 jours de l'expérience V/F/H 6, cf. Figure 109). ... 193
Figure 112 : Gradient de concentration dans le réacteur à 100 jours 196
Figure 113 : Quantité de verre dans le système après 100 jours 197
Figure 114 : Gradient de concentration des pôles dans le réacteur à 100 jours 197
Figure 115 : Rapport des épaisseurs équivalentes en sodium sur les épaisseurs équivalentes en bore (un rapport égal à 1 traduit la congruence entre le bore et le sodium) 198
Figure 116 : Gradient de concentration dans le réacteur à 100 jours 199
Figure 117 : Gradient de concentration dans le réacteur à 100 jours 199
Figure 118 : Gradient de concentration dans le réacteur à 100 jours 200
Figure 119 : Comparaison entre les modélisations en batch et les modélisations en cellule de diffusion 201
Figure 120 : Comparaison des concentrations en bore en fonction l'épaisseur du fritté 202

Liste des tableaux

Tableau 1 : Analyse semi-quantitative (pourcentage massique de roche totale) de la composition minéralogique de l'unité C2b1 et de la moyenne de l'argilite du Callovo-Oxfordien au droit du site de Bure (d'après (Guillemot D et al., 2009; Rivard, 2012)). 15
Tableau 2 : Composition du verre R7T7 et de son homologue inactif le SON68 (en pourcentage massique d'oxydes) (Godon, 2004). 19
Tableau 3 : Définition des termes introduits dans ce chapitre 20
Tableau 4 : Classification des phyllosilicates selon l'AIPEA (Association internationale Pour l'Etude des Argiles) (Brindley and Brown, 1980) 32
Tableau 5: Comparaison des principaux codes géochimiques (Burnol, 2006) 42
Tableau 6: Codes couplés chimie-transport (Burnol, 2006) 43
Tableau 7 : Composition des verres simplifiés (% massiques d'oxydes) (Jegou, 1998) 46
Tableau 8 : Conditions d'élaboration des verres simplifiés (Jegou, 1998). 47
Tableau 9: Surfaces spécifiques développées par le verre après broyage 47
Tableau 10 : Effet de différents traitements sur la position des réflexions principales des minéraux argileux (N : sans traitement, EG : éthylène glycol, T : température) (Brindley and Brown, 1980). 55
Tableau 11 : Constantes thermodynamiques correspondant à la formation des pôles de l'IRP 67
Tableau 12 : Valeurs numériques utilisées pour les paramètres cinétiques dans la loi de vitesse 67
Tableau 13 : Conditions expérimentales des expériences réalisées à pH libre et à pH imposés. 70
Tableau 14 : Indice de saturation de la brucite, de la magnésite et de l'hydromagnésite dans l'expérience hydromagnésite/eau pure 72
Tableau 15 : Indice de saturation des phases minérales susceptibles de se former dans l'expérience V4-20/Hy 77
Tableau 16 : pourcentages atomique des éléments présents dans les zones verre, verre hydraté, gel et argile 82
Tableau 17 : Indice de saturation des phases minérales susceptibles de se former dans l'expérience V4-4/Hy 86
Tableau 18 : Constantes thermodynamiques d'équilibre de formation des solides considérés dans les calculs. 93
Tableau 19: Conditions expérimentales des expériences verre / dolomite/eau pure 107
Tableau 20 : Conditions expérimentales des expériences verre / eau pure 108
Tableau 21: Conditions expérimentales des expériences dolomite / eau pure 108
Tableau 22 : valeurs logarithmiques complémentaires des constantes d'équilibre des solides présents dans le système. 127
Tableau 23 : Indice de saturation des phases minérales susceptibles de ce former dans les expériences DolA/eau pure 128
Tableau 24 : Indice de saturation des phases minérales susceptibles de se former dans les expériences V4/DolA1 129
Tableau 25 : Indice de saturation des phases minérales susceptibles de se former dans les expériences V7/DolA 133
Tableau 26 : Conditions expérimentales des expériences verre/SCOx à différents pH 145
Tableau 27 : Conditions expérimentales des expériences SCOx/EP à différents pH. 146
Tableau 28 : Rapports massique argile sur verre dans chaque expérience 147
Tableau 29 : Principales réflexions observées sur les préparations orientées de SCOx (en Å). 151
Tableau 30 : Indexation des principales bandes observées par analyse infrarouge sur les échantillons de SCOx (d : déformation, p : perpendiculaire, r : rocking, s : stretching). 151
Tableau 31: Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) et des ions échangeables avant et après purification de l'argile 164
Tableau 32 : Quantité de magnésium totale et en position échangeable présente dans l'argile dans les expériences verre/SCOx 164
Tableau 33 : Constantes thermodynamiques d'équilibre de formation des phases primaires considérées dans les calculs. 166
Tableau 34 : Constantes thermodynamiques d'équilibre de formation des phases secondaires considérées dans les calculs. 166
Tableau 35 : Constantes cinétiques de formation des phases primaires considérées dans les calculs (Palandri and Kharaka, 2004) 167
Tableau 36 : Coefficient des réactions d'échange en formalisme de Gaines-Thomas (Gaucher et al., 2009). 167

Tableau 37 : Constantes de (dé)protonationen modèle de complexation de surface double couche (Bradbury and Baeyens, 1997)..... 167
Tableau 38 : Conditions expérimentales des expériences verre / fritté inerte / hydromagnésite 175
Tableau 39 : Comparaison des épaisseurs de verre altérées mesurées par MEB et calculées à partir des concentrations en bore en solution..... 180
Tableau 40 : Quantification des phases secondaires analysées à 91 jours par MEB environnemental (% atomique) 180
Tableau 41 : Masse d'élément (mg) présent à l'intérieur du fritté au cours des expériences V/F/H .. 183
Tableau 42 : Pourcentage molaire des éléments issus de la poudre à l'intérieur du fritté 183
Tableau 43 : Phases formées identifiées dans le système à chaque échéance 183
Tableau 44 : Concentrations en bore en fonction de l'épaisseur du fritté et du coefficient de diffusion 201

Etude de la dissolution de verres borosilicatés en présence de minéraux magnésiens modèles représentatifs des minéraux de l'argilite du Callovo-Oxfordien

RESUME : La dissolution de verres borosilicatés en présence de minéraux magnésiens a été étudiée. Ces minéraux (dolomite, illite, smectite…) appartiennent à la couche géologique (Callovo-Oxfordien) destinée à accueillir le stockage des déchets nucléaires vitrifiés en France. Ils contiennent du magnésium, élément capable d'entretenir l'altération du verre lorsqu'il est disponible en solution. Dans les milieux confinés du stockage, la réactivité des solides contrôle la composition de la solution et peut être la force motrice de l'altération des verres nucléaires.

Les expériences montrent que les carbonates magnésiens (hydromagnésite, dolomite) entretiennent l'altération du verre : la précipitation de silicates de magnésium empêche la recondensation du silicium dans la couche passivante en surface du verre. Plus le minéral magnésien est soluble, plus l'altération du verre est importante.

Les phases argileuses purifiées (illite, smectite…) du Callovo-Oxfordien (COx) augmentent également l'altération du verre. La moitié du magnésium échangeable de ces phases a été remplacée par du sodium lors du protocole de purification. Dans ces conditions, l'effet des phases argileuses sur l'altération du verre est en partie dû au pH acide qu'elles imposent.

Le modèle d'altération des verres GRAAL implémenté dans le code de transport réactif HYTEC a permis de confirmer et de quantifier les mécanismes identifiés à partir des expériences en système fermé. Des expériences en cellule de diffusion, deux compartiments séparés par une barrière diffusive inerte, ont permis de valider une modélisation du transport réactif. Ces expériences, plus représentatives des conditions de stockage, où le bloc de verre sera séparé du COx par les produits de corrosion des aciers, illustrent le ralentissement des cinétiques attendu compte tenu de l'éloignement du verre et des minéraux réactifs.

Mots clés : verre borosilicatés, minéraux magnésiens, modélisations géochimiques, déchets nucléaires, cinétique, couplage chimie-transport

Effects of magnesium minerals representative of the Callovian-Oxfordian claystone on borosilicate glass alteration

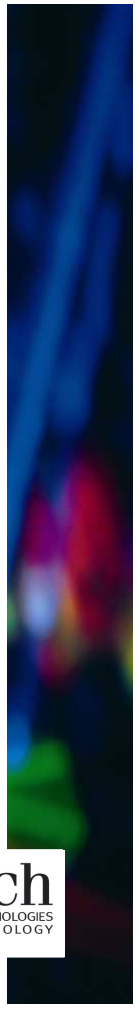
ABSTRACT : Borosilicate glasses dissolution has been studied in presence of magnesium minerals. Those minerals (dolomite, illite, smectite…) belong to the Callovo-Oxfordian (COx) claystone layer, studied in France as a potential site for nuclear waste disposal. Such minerals contain magnesium, an element able to sustain glass alteration when it is available in solution. In the confined media of the wastes disposal, the solids reactivity controls the solution composition and can be the driving force of nuclear glass alteration.

Experiments show that magnesium carbonates (hydromagnesite and dolomite) increase in the glass alteration: the precipitation of magnesium silicates consumes silicon which slows down the formation of the glass passivating layer. The lower the magnesium mineral solubility, the lower the glass alteration.

The purified clay phases (illite, smectite…) from the COx layer increase the glass alteration. Half the magnesium was remplaced by sodium during the purification process. In such conditions, the effect of clay phases on glass alteration is in part due to the acidic pH-buffering effect of the clay fraction.

The GRAAL model implemented in the geochemical transport code HYTEC has confirmed and quantified the mechanisms put in evidence in the experiments. Cells diffusion experiments where the two solids were separated by an inert diffusion barrier allow to valid reactive transport modelling. Such experiments are more representative of the glass package which will be separated from the COx by corrosion products. They show that glass alteration rate is reduced when solids are not close.

Keywords : borosilicate glass, magnesium minerals, geochemical modeling, radioactive wastes, kinetics, reactive transport.



MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY