



**HAL**  
open science

# Étude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires

Aurélie Verney-Carron

► **To cite this version:**

Aurélie Verney-Carron. Étude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL052N . tel-01753033

**HAL Id: tel-01753033**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753033v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

**ECOLE DOCTORALE RP2E**

**Doctorat de Géosciences**

**VERNEY-CARRON Aurélie**

**Étude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de  
comportement à long terme des verres nucléaires.**

Thèse soutenue le 29 octobre 2008

**Jury :**

Yves GUEGUEN  
Jean-Louis CROVISIER  
Laurent DE WINDT  
Anne BOUQUILLON  
Stéphane GIN  
Guy LIBOUREL  
Jean PHALIPPOU

Président du Jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Invité



Titre : Etude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires

Résumé :

Des blocs de verre archéologique provenant d'une épave découverte près de l'île des Embiez (Var) en mer Méditerranée ont été étudiés en raison de leur analogie morphologique avec les verres nucléaires et de leur environnement connu et stable. Fracturés à l'issue de leur élaboration (comme les verres nucléaires), ces verres se sont altérés près de 1800 ans en eau de mer. Ce travail a abouti au développement et à la validation d'un modèle géochimique capable de simuler l'altération d'un bloc de verre archéologique fracturé au bout de 1800 ans.

Les expériences ont permis de déterminer les constantes cinétiques des mécanismes en jeu (interdiffusion et dissolution du réseau vitreux) et les paramètres thermodynamiques (affinité, phases secondaires) de ce modèle. Celui-ci, implémenté dans HYTEC a permis de simuler l'altération de fissures sur 1800 ans. La cohérence des épaisseurs d'altération simulées et des valeurs mesurées sur les blocs valide la capacité prédictive du modèle.

Ce modèle permet alors d'expliquer les résultats issus de la caractérisation du réseau de fissures et de son état d'altération. Les fissures de la zone externe du bloc sont les plus altérées du fait du renouvellement rapide de la solution, alors que les fissures internes ont des épaisseurs très fines à cause du couplage entre l'altération du verre et le transport des éléments en solution (effet de l'ouverture initiale et du colmatage). Les résultats expliquent non seulement les épaisseurs les plus fines, mais aussi leur variabilité.

Le comportement analogue des verres archéologiques et nucléaires permet d'envisager une transposition de ce modèle aux verres nucléaires en condition de stockage géologique.

Mots-clé : altération, verre archéologique, fracturation, couplage chimie-transport, modélisation géochimique



Title: Study of archaeological analogs for the validation of nuclear glass long-term behavior models

Abstract:

Fractured archaeological glass blocks collected from a shipwreck discovered in the Mediterranean Sea near Embiez Island (Var) were investigated because of their morphological analogy with vitrified nuclear waste and of a known and stable environment. These glasses are fractured due to a fast cooling after they were melted (like nuclear glass) and have been altered for 1800 years in seawater. This work results in the development and the validation of a geochemical model able to simulate the alteration of a fractured archaeological glass block over 1800 years.

The kinetics associated with the different mechanisms (interdiffusion and dissolution) and the thermodynamic parameters of the model were determined by leaching experiments. The model implemented in HYTEC software was used to simulate crack alteration over 1800 years. The consistency between simulated alteration thicknesses and measured data on glass blocks validate the capacity of the model to predict long-term alteration.

This model is able to account for the results from the characterization of crack network and its state of alteration. The cracks in the border zone are the most altered due to a fast renewal of the leaching solution, whereas internal cracks are thin because of complex interactions between glass alteration and transport of elements in solution (influence of initial crack aperture and of the crack sealing). The lowest alteration thicknesses, as well as their variability, can be explained.

The analog behavior of archaeological and nuclear glasses from leaching experiments makes possible the transposition of the model to nuclear glass in geological repository.

Keywords: alteration, archaeological glass, fracture, coupling chemistry-transport, geochemical modeling





Analogie de la guêpe et du tramway électrique.  
Quelque chose de muet au repos et de chanteur en action.  
Quelque chose aussi d'un train court, avec premières et secondes, ou plutôt motrice et  
baladeuse.  
Et trolley grésilleur. Grésillante comme une friture, une chimie (effervescente).  
Et si ça touche, ça pique. Autre chose qu'un choc mécanique : un contact électrique, une  
vibration venimeuse.  
Mais son corps est plus mou – c'est-à-dire en somme plus finement articulé – son vol plus  
capricieux, imprévu, dangereux que la marche rectiligne des tramways déterminée par les  
rails.

Francis Ponge, *La Rage de l'expression*.



## Remerciements

“Si philosopher c’est douter, comme ils disent, à plus forte raison nier et fantasier, comme je fais, doit être douter. Car c’est aux apprentis à enquêter et à débattre, et au cathédral [directeur] de résoudre.” (Montaigne, *Essais* II, Chapitre III : Coutume de l’île de Cea).

Je remercie ainsi infiniment mes encadrants de thèse, Stéphane Gin et Guy Libourel, pour m’avoir encouragée et soutenue tout au long de ce travail et pour avoir su patiemment faire face à mes “doutes” et répondre à mes questions. Je suis également très reconnaissante envers Stéphane Gin pour m’avoir convaincue de me lancer dans cette aventure.

Je tiens ensuite à remercier Jean-Louis Crovisier et Laurent De Windt pour avoir accepté d’être rapporteurs de ce travail et pour toute l’attention qu’ils y ont consacré. Je remercie également Yves Guéguen, Anne Bouquillon et Jean Phalippou d’avoir pris part à l’examen de cette thèse.

Cette thèse s’est déroulée au CEA de Marcoule. Je remercie donc chaleureusement Catherine Fillet et Bruno Lorrain pour m’avoir accueillie au sein de leur service (SECM). Je voudrais également adresser toute ma gratitude aux membres du laboratoire LCLT. Merci tout d’abord à Pierre Frugier et à Jean-Eric Lartigue, qui au détour d’une pause, m’ont permis d’avancer chaque jour en modélisation, en résolvant mes problèmes. Merci aussi à Frédéric Bouyer pour son aide technique sur Hytec. Merci à Jean-Pierre Mestre pour tout ce temps passé dans le noir à observer mes échantillons (au MEB). Merci à Géraldine Parisot et au reste de l’équipe ICP (Caroline Marques et Christel Coullomb) pour avoir analysé (souvent dans des délais très courts) mes solutions “casse-tête”. Merci à Jean-Louis Chouchan, Chantal Sanchez, Florence Bruguier et Delphine Gleizes pour leur aide précieuse lors des expériences. Merci également aux autres personnes du laboratoire pour leur accueil, leur gentillesse et leur soutien : Nicole Godon, Frédéric Angeli, Patrick Jollivet, Nadine Daïni, Yves Minet. Un merci spécial aux “vieux” thésards pour la transmission de leur savoir et de leur expérience : Guillaume De Combarieu, Laure Chomat, Tony Chave et aux moins “vieux” : Céline Cailleteau.

En ce qui concerne les autres laboratoires du CEA, je tiens à témoigner ma reconnaissance, ainsi que mon amitié, à Sophie Schüller pour son aide lors de l’élaboration des verres. Merci aussi à Nicolas Bousquet et Charlène Vallat pour leur assistance lors des opérations de tronçonnage et de polissage. Merci à Lionel Campaillet pour la formation au MEB.

J’adresse mes remerciements à Danièle Foy, archéologue, qui nous a fourni les précieux blocs de verre archéologique. Beaucoup de personnes extérieures m’ont aidée dans ce travail et m’ont permis de sillonner la France. A Nancy, merci à Yohann Ravaux pour m’avoir assistée dans les analyses de microsonde électronique et au Service d’analyse des roches et des minéraux (Sarm) du CRPG pour les analyses ICP-AES et MS. A Paris, merci à Smaïl Mostefaoui et Anders Meibom du Museum d’Histoire Naturelle pour l’accès au nanoSIMS et leur aide lors des analyses. Un grand merci à l’Equipe Archéomatériaux et prévision de l’altération du Laboratoire Pierre Süe (Saclay), particulièrement à Philippe Dillmann, Delphine Neff et Eddy Foy pour m’avoir accueillie et permis de réaliser des analyses par  $\mu$ DRX et  $\mu$ FX. Merci également à Laurianne Robinet pour les analyses en  $\mu$ Raman et pour sa gentillesse. Puis direction Montpellier où je remercie David Mainprice pour le temps qu’il a consacré aux mesures de perméabilité sur mes échantillons. Enfin, route vers Marseille pour exprimer ma reconnaissance à Wahib Saikaly pour sa grande disponibilité et ses compétences pour la préparation et l’observation d’échantillons au MET.

Je pense très fort à mes amies avignonaises dont la présence a été si réconfortante et réjouissante : Laure, Paule-Elise et Caroline, ainsi qu'à Cyril, mon colocataire bienveillant de quelques mois. Rien n'aurait été possible sans mon entourage familial, notamment mes parents, mon frère et Valérie et mes amis. Mes plus belles pensées s'envolent également vers ma grand-mère Laurence et mes plus tendres et amoureuses sont pour Nasser.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1 – LA PRÉVISION DU COMPORTEMENT À LONG TERME DES VERRES NUCLÉAIRES EN CONDITION DE STOCKAGE GÉOLOGIQUE PROFOND.....</b>	<b>17</b>
A. VITRIFICATION DES DECHETS NUCLEAIRES ET STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND .....	18
1. <i>Les déchets nucléaires</i> .....	18
2. <i>La gestion des déchets radioactifs HAVL</i> .....	20
B. LES MODELES DE PREVISION DU COMPORTEMENT A LONG TERME : PHENOMENOLOGIE ET MODELISATION OPERATIONNELLE.....	25
1. <i>Principe des modèles opérationnels</i> .....	25
2. <i>Rappels sur la phénoménologie du comportement à long terme des verres nucléaires</i> .....	25
3. <i>Prise en compte des phénomènes dans les modèles opérationnels</i> .....	26
<b>CHAPITRE 2 – VALIDATION DES MODÈLES SUR LE LONG TERME : ÉTUDE DES ANALOGUES NATURELS ET ARCHÉOLOGIQUES.....</b>	<b>31</b>
A. LES VERRES SILICATES COMME ANALOGUES DES VERRES NUCLEAIRES .....	33
B. PHENOMENOLOGIE DE L' ALTERATION .....	34
1. <i>Verres nucléaires</i> .....	34
2. <i>Verres basaltiques</i> .....	35
3. <i>Verres rhyolitiques (obsidiennes)</i> .....	40
4. <i>Verres archéologiques</i> .....	41
C. MECANISMES D' ALTERATION .....	42
1. <i>Interdiffusion ou échange d'ion et diffusion réactive</i> .....	42
2. <i>Hydrolyse du réseau vitreux</i> .....	51
3. <i>Formation de produits d'altération</i> .....	57
D. COMPREHENSION ET MODELISATION DE LA CINETIQUE D' ALTERATION DES VERRES .....	61
1. <i>Cinétiques d'altération des verres naturels</i> .....	61
2. <i>Description mécanistique de la cinétique des verres nucléaires</i> .....	63
3. <i>Présentation des différents modèles de chute de vitesse</i> .....	66
E. COUPLAGE CHIMIE – TRANSPORT DANS LES FISSURES.....	76
1. <i>Enjeux de la fracturation des verres nucléaires</i> .....	76
2. <i>Le transport dans une fissure</i> .....	76
3. <i>Le transport réactif dans une fissure</i> .....	77
4. <i>Couplage chimie – transport</i> .....	78
<b>CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DES BLOCS DE VERRE ARCHÉOLOGIQUES ALTÉRÉS PENDANT 1800 ANS EN EAU DE MER.....</b>	<b>83</b>
A. CHOIX D'UN BLOC DE VERRE.....	86
B. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES D' ANALYSE.....	87
1. <i>Analyse du verre sain par fluorescence X</i> .....	87
2. <i>Analyse du verre sain et des produits d'altération</i> .....	87
3. <i>Caractérisation du réseau de fissures</i> .....	90
4. <i>Propriétés hydrauliques du réseau de fissures : porosité et perméabilité</i> .....	91
C. CARACTERISTIQUES GENERALES DU BLOC DE VERRE ARCHEOLOGIQUE.....	92
D. COMPOSITION ET PROPRIETES DU VERRE SAIN.....	94
E. PRODUITS ET MECANISMES D' ALTERATION DANS LES FISSURES.....	96
1. <i>Typologie des fissures</i> .....	96
2. <i>Les différents types de produits d'altération et leurs mécanismes de formation</i> .....	100
F. CARACTERISATION DU RESEAU DE FISSURES ET CONTRIBUTION A L' ALTERATION GLOBALE.....	114
1. <i>Typologie des différentes zones fracturées</i> .....	114
2. <i>Contribution des fissures à l'altération globale</i> .....	120
G. PROPRIETES HYDRAULIQUES DU RESEAU DE FISSURES ET COLMATAGE.....	124
1. <i>Résultats des mesures de porosité et de perméabilité</i> .....	124
2. <i>Cohérence des résultats avec la caractérisation du réseau de fissures</i> .....	125
3. <i>Effet du colmatage</i> .....	126
H. BILAN DE L' ALTERATION DANS LES FISSURES .....	127
1. <i>Analogie avec le verre nucléaire et les verres naturels</i> .....	127

2. Couplage chimie – transport dans les fissures .....	130
3. Objectifs de l'étude expérimentale et de la modélisation .....	132
<b>CHAPITRE 4 – ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES MÉCANISMES ET DES CINÉTIQUES</b>	
<b>D'ALTÉRATION.....</b>	<b>133</b>
A. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE.....	133
1. Préparation du verre archéologique sain (VA) .....	133
2. Elaboration du verre synthétique (VS) .....	133
3. Protocoles d'altération.....	135
4. Préparation des solutions d'altération.....	139
5. Calculs d'incertitude .....	139
6. Traitement des expériences avec le code géochimique JCHESS.....	141
7. Techniques d'analyse et de caractérisation.....	142
B. ACQUISITION DES PARAMETRES CINETIQUES .....	144
1. Détermination de la vitesse initiale de dissolution .....	144
2. Mesure des coefficients de diffusion .....	147
3. Etude de la chute de vitesse.....	153
C. ANALOGIE ENTRE LES VERRES ARCHEOLOGIQUES, NUCLEAIRES (SON68) ET NATURELS .....	170
1. Vitesse initiale .....	170
2. Coefficients de diffusion .....	170
3. Chute de vitesse .....	172
4. Précipitation des phases secondaires.....	172
D. MODELISATION DE L'ALTERATION DU VERRE ARCHEOLOGIQUE : CALCULS PRELIMINAIRES ET ENJEUX ....	174
1. Mécanismes à prendre en compte.....	174
2. Calculs préliminaires et comparaison avec les données expérimentales .....	174
3. Enjeux de la modélisation.....	176
<b>CHAPITRE 5 – MODÉLISATION DE L'ALTÉRATION DU VERRE ARCHÉOLOGIQUE.....</b>	<b>179</b>
A. PRESENTATION DU CODE HYTEC .....	179
1. Le code géochimique CHESS [van der Lee et De Windt, 2002].....	179
2. Le module d'écoulement et de transport R2D2 [Lagneau, 2005] .....	181
B. LE MODELE CINETIQUE D'ALTERATION DU VERRE ARCHEOLOGIQUE .....	182
1. Définition des minéraux.....	182
2. Paramètres cinétiques et thermodynamiques du modèle.....	183
3. Simulation des expériences en eau pure et dans le Tris 0,2 M.....	185
C. COUPLAGE AVEC L'ENVIRONNEMENT : MODELISATION DES EXPERIENCES EN EAU DE MER .....	193
D. COUPLAGE CHIMIE – TRANSPORT DANS DES FISSURES MODELES .....	196
1. Résultats expérimentaux .....	197
2. Modélisation des expériences.....	201
E. ETUDE PROSPECTIVE SUR LE COUPLAGE CHIMIE-TRANSPORT EN CONDITIONS D'ALTERATION.....	208
1. Construction du maillage .....	208
2. Effet de l'ouverture de la fissure .....	208
3. Effet du coefficient de diffusion en solution.....	210
F. ETUDE PROSPECTIVE DE LA CAPACITE DU MODELE A RENDRE COMPTE DE L'ETAT D'ALTERATION DU BLOC DE VERRE ARCHEOLOGIQUE AU BOUT DE 1800 ANS.....	212
1. Simulation d'une fissure d'ouverture 100 µm altérée pendant 1800 ans .....	212
2. Simulation de fissures d'ouverture 20, 10 et 2 µm altérées pendant 1800 ans .....	213
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>217</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>221</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>235</b>

## INTRODUCTION

---

" *J'entends par « analogie » tous les cas où le deuxième terme entretient avec le premier le même rapport que le quatrième avec le troisième (...).*" (Aristote, *Poétique*<sup>1</sup>). Le concept d'analogie, déjà utilisé par les mathématiciens pythagoriciens (comme identité de proportions) permet de calculer la "quatrième proportionnelle" d'un rapport dont on connaît déjà trois des termes. Sa signification a évolué au cours du temps vers un assouplissement des contraintes géométriques et a été largement repris par la philosophie. Par extension, un **raisonnement par analogie** consiste à conclure, à partir de la connaissance de la relation qui unit deux termes, une propriété de la relation qui unit deux autres termes se trouvant dans un rapport semblable. Ce raisonnement peut se révéler utile dans la compréhension du comportement à long terme des déchets nucléaires vitrifiés.

La production d'énergie nucléaire est à l'origine d'un flux de déchets de haute activité à vie longue, dont la gestion se donne pour objectif de garantir la sécurité des populations et de minimiser leur impact sur l'environnement. La solution envisagée par la loi Bataille de 1991<sup>2</sup> et la loi du 28 juin 2006<sup>3</sup> consiste à stocker ces déchets dans des formations géologiques profondes. Les échelles de temps mises en jeu vont de la dizaine de milliers d'années – temps nécessaire pour que la radiotoxicité potentielle du verre R7T7 retrouve le niveau de radiotoxicité de l'uranium naturel qui a servi à l'élaboration du combustible – à la centaine de milliers d'années.

La prédiction du comportement à long terme, en particulier la résistance face à l'altération par l'eau et les interactions avec les matériaux environnants, passe alors par l'acquisition de données expérimentales et par la compréhension fine des mécanismes qui régissent l'altération, en vue de développer des modèles de comportement à long terme du verre nucléaire en condition de stockage géologique. Cependant ces modèles nécessitent d'être validés, notamment dans leur capacité prédictive sur de longues échelles de temps, inaccessibles au laboratoire.

C'est dans ce contexte que les analogues naturels et archéologiques se révèlent précieux. Ces verres, d'âge variable (de la centaine au million d'années) se trouvent dans des environnements naturels très variés.

L'analogie se construit alors à partir de ces deux objets distincts, qui présentent de nombreuses ressemblances : les verres altérés en milieu naturel sur le long terme et les verres nucléaires altérés au laboratoire sur le court terme. Aristote précise que le raisonnement par analogie se base sur quatre termes. Dans un premier temps, les travaux se sont dès lors attachés à étudier l'altération des verres naturels et archéologiques de manière expérimentale sur de courtes durées pour mettre en correspondance les « ressemblances » mécanistiques et phénoménologiques du comportement des verres naturels ou archéologiques et nucléaires. Dans un second temps, la possibilité de développer des modèles basés sur des données expérimentales, qui extrapolés sur de longues échelles de temps, puissent rendre compte des observations établies sur les échantillons naturels, doit être démontrée. Si la relation entre les données expérimentales et l'état d'altération à long terme des échantillons naturels est établie, le raisonnement par analogie peut alors induire que les modèles d'altération du verre nucléaire sont capables de prédire leur comportement et leur tenue sur le long terme.

---

<sup>1</sup> Ed. Le livre de poche, XXI, 1457b 16-18.

<sup>2</sup> Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs (article L542-1 et suivants du *Code de l'Environnement*)

<sup>3</sup> Loi n°2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs.

Ce travail de thèse se propose d'appliquer cette démarche méthodologique à des **verres archéologiques** datés de la fin du II<sup>ème</sup> siècle après J.-C. et retrouvés dans une épave au fond de la mer Méditerranée au large de l'île des Embiez. D'âge inférieur aux échelles géologiques, ils présentent néanmoins l'avantage de s'être altérés dans un environnement connu et stable, réserve principale que l'on peut adresser aux verres naturels vieux de plusieurs centaines de milliers d'années (connaissance partielle de l'histoire de l'altération, incertitudes sur la datation et évolution des paramètres environnementaux ou hydrologiques suite par exemple à des processus de sédimentation ou de cimentation).

Le **premier objectif de ce travail** est donc d'appliquer cette méthodologie, initiée par les travaux de Brookins (1976) sur le réacteur naturel d'Oklo et définie dans le cadre de l'étude des verres basaltiques comme analogues du verre nucléaire par Ewing dès 1979 (Figure 1), au cas des verres archéologiques des Embiez.

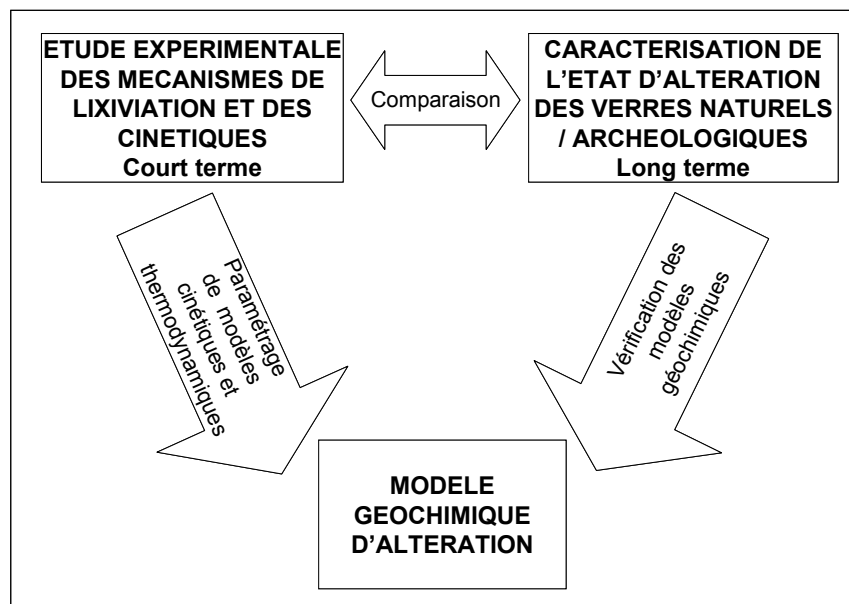


Figure 1 : Méthodologie d'étude des analogues : mise en relation des données expérimentales (caractérisation), empiriques (laboratoire) et des modèles géochimiques ou théoriques. D'après Ewing et Jercinovic (1987) et Ewing (2001).

Il s'agit d'une part de caractériser les échantillons de verre archéologique (cinétiques apparentes d'altération, mécanismes et nature des produits d'altération) et d'autre part de mener une étude expérimentale sur les mécanismes et les cinétiques en fonction des conditions d'environnement (température, composition de la solution, pH, rapport surface de verre / volume de solution noté S/V, circulation des fluides...) pour paramétrer un modèle géochimique, qui, extrapolé sur 1800 ans, soit capable d'expliquer l'état d'altération des verres archéologiques.

Au-delà de la simple analogie concernant le matériau, ces verres montrent en plus une forte **analogie morphologique** avec les verres nucléaires, car **tous deux sont fracturés** du fait de leur procédé d'élaboration, faisant intervenir un refroidissement rapide [Foy et al., 2005 ; Fontaine et Foy, 2007 pour les verres archéologiques et Laude et al., 1982 ; Peters et Slate, 1981 ; Minet et Godon, 2003 pour les verres nucléaires]. L'évaluation de la surface réactive



développée par les fissures et les régimes de vitesse associés à ces surfaces (dans des milieux confinés aux propriétés hydrauliques propres) constituent un enjeu supplémentaire de cette étude.

Le deuxième objectif de ce travail concerne donc plus particulièrement l'étude de l'altération des fissures. Il s'agit ainsi de **caractériser le réseau de fissures** (surface réactive et taux de fracturation) **et son état d'altération**, du point de vue de la contribution des fissures à l'altération globale, c'est-à-dire à l'échelle d'un bloc de verre (cinétiques apparentes d'altération), et du point de vue des mécanismes prédominants (nature des produits d'altération et effets sur les propriétés hydrauliques – colmatage, développement éventuel de nouvelles fissures). La partie expérimentale pourra permettre d'appuyer la compréhension des mécanismes et de rendre compte des cinétiques observées dans les conditions données (rapport S/V, paramètres de transport). Le modèle géochimique de l'altération de ces blocs de verre fracturé devra expliquer l'état d'altération des échantillons de verre archéologique à l'extérieur des blocs et dans les fissures.

Le **chapitre 1** reprend plus en détail le contexte et les enjeux de cette étude : les modèles de comportement à long terme des verres nucléaires en stockage géologique et la nécessité de la validation de leur capacité prédictive sur de grandes échelles de temps grâce à l'étude de verres naturels ou archéologiques considérés comme analogues du verre nucléaire.

Parce qu'établir une analogie, c'est en premier lieu, mettre en correspondance des entités que l'on considère comme équivalentes d'un certain point de vue, le **chapitre 2** présente un état de l'art de la phénoménologie, des mécanismes et des aspects cinétiques de l'altération en essayant de dégager les caractéristiques communes à l'ensemble des verres silicatés.

Les chapitres suivants exposent les résultats des trois étapes de la méthodologie d'étude des analogues appliquée aux blocs de verre archéologique des Embiez, fracturés et altérés pendant près de 1800 ans. Le **chapitre 3** décrit l'état d'altération du réseau de fissures de ces blocs du point de vue phénoménologique (produits d'altération, mécanismes), hydraulique (perméabilité, porosité) et quantitatif (contribution des fissures à l'altération globale). Le **chapitre 4** s'attache à étudier l'altération d'un verre synthétique de composition identique à l'échelle temporelle du laboratoire dans différentes conditions (de température, de rapport S/V, de composition et pH de la solution) et à déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamiques (choix des phases secondaires d'altération) nécessaires à la construction d'un modèle géochimique d'altération du verre archéologique. Le **chapitre 5** explore les capacités du modèle à rendre compte des expériences de laboratoire et des résultats de caractérisation.



## CHAPITRE 1 – LA PRÉVISION DU COMPORTEMENT À LONG TERME DES VERRES NUCLÉAIRES EN CONDITION DE STOCKAGE GÉOLOGIQUE PROFOND

---

Ce chapitre présente le contexte général de ce travail de thèse. Les déchets de haute activité à vie longue (HAVL) sont vitrifiés pour stabiliser chimiquement la solution de produits de fission et d'actinides mineurs qui résulte du traitement des combustibles usés issus des réacteurs nucléaires.

Une des solutions envisagées pour la gestion de ces déchets nucléaires consiste à les stocker en couche géologique profonde, afin de les isoler de la biosphère en prévenant la dispersion des radioéléments dans l'environnement. Leur radioactivité va décroître au cours du temps, diminuant ainsi le risque mais le temps nécessaire pour que la radiotoxicité potentielle des verres nucléaires redevienne équivalente à celle du minerai d'uranium prélevé dans la nature pour la fabrication du combustible est estimé à environ 10 000 ans.

L'analyse de sûreté conduite par l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) démontre la faisabilité d'un site de stockage en milieu argileux (couche du Callovo-Oxfordien), du fait de ses propriétés intrinsèques, et les modèles opérationnels, développés par le CEA, garantissent la bonne tenue des colis de verre.

Cependant, les modèles de prévision du comportement à long terme des verres nucléaires nécessitent d'être validés de différentes manières : par des tests échelle 1 (effets d'échelle), par des expériences dites intégrales et *in situ* (effets de l'environnement). La validation de la capacité des modèles à prédire le long terme, à partir des mécanismes physico-chimiques prépondérants, passe par l'étude de verres naturels ou archéologiques, considérés comme analogues, qui se sont altérés dans des environnements si possible proches de celui du stockage et sur des périodes de temps très longues (de la centaine au million d'années).

## A. Vitrification des déchets nucléaires et stockage géologique profond

### 1. Les déchets nucléaires

Les déchets nucléaires sont classés selon leur niveau de radioactivité (très faiblement, faiblement, moyennement ou hautement radioactifs) et la période radioactive des principaux émetteurs qu'ils contiennent (déchets à vie courte – qui perdent plus de la moitié de leur radioactivité en moins de trente ans et qui émettent surtout des particules  $\beta$  et des photons  $\gamma$  – ou déchets à vie longue, sources de particules  $\alpha$ ).

Les déchets de moyenne et de haute activité à vie longue sont les plus dangereux, du fait de leurs teneurs élevées en radionucléides à vie longue. Ils sont tous issus du traitement des combustibles nucléaires, provenant de la production des centrales électriques d'EDF, des centres de recherche du CEA et des activités de Défense nationale. Ils nécessitent d'être confinés sur des périodes de temps pouvant aller de la dizaine de milliers d'années à plusieurs centaines de milliers d'années. Ce sont eux qui font l'objet des recherches menées dans le cadre de la loi Bataille (1991-2006) et actuellement de la loi du 18 juin 2006.

Les **déchets de haute activité à vie longue** (HAVL) correspondent aux déchets qui proviennent des matières non valorisables issues du traitement des combustibles usés des réacteurs nucléaires. Le traitement est l'opération qui consiste à extraire l'uranium et le plutonium destinés au recyclage (fabrication du combustible MOX – oxyde d'uranium et de plutonium – et URE – uranium de retraitement). Il reste alors un mélange liquide de produits de fission (césium, strontium, iode, technétium...), d'actinides mineurs (américium, curium, neptunium) et de produits d'activation (formés par capture de neutrons dans les matériaux de gainage et de structure des combustibles), qui constitue un déchet ultime. Afin de le stabiliser et de le confiner, ce déchet est piégé dans une matrice en verre borosilicaté par un procédé de vitrification.

Cette catégorie de déchets comprend les colis de verres UOX1 de type R7T7 (issus des réacteurs à eau légère) produits sur le site d'Areva de La Hague depuis la fin des années 1980, les verres AVM (Atelier de vitrification de Marcoule) (réacteurs graphite – gaz), les verres CEA (installations PIVER, cellules GULLIVER et VULCAIN) et les UMo (vitrocristallins), riches en molybdène et en phosphore (centrales graphite – gaz). Les verres UOX2 et UOX3, provenant du retraitement de combustibles à haut taux de combustion, ne sont pas encore produits industriellement, mais entrent dans les estimations de volume à stocker.

Les déchets HAVL représentent 1 % du volume des déchets radioactifs produits en France mais 96 % de la radioactivité totale. Ils dégagent une forte chaleur (haute activité  $\beta$ - $\gamma$ ) pendant plusieurs dizaines d'années, ce qui nécessite leur entreposage temporaire dans l'attente d'un éventuel stockage définitif.

Les **déchets de moyenne activité à vie longue** (MAVL) ont des origines plus variées (gaines des combustibles, boues issues du traitement d'effluents contaminés...). Ce sont pour l'essentiel des métaux et des sels contaminés. Selon leur nature, ils sont conditionnés dans du bitume, du béton ou compactés et placés ensuite dans des fûts en béton ou en acier.

Dans la définition actuelle des déchets comme « des substances radioactives pour lesquelles aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée » (art. 5 de la loi 2006), les **combustibles usés** (CU) ne sont pas considérés comme tels. Néanmoins, dans l'hypothèse où ils ne seraient plus traités dans l'avenir, ils sont pris en compte dans certains scénarios. La présence de plutonium induit un fort dégagement thermique et une toxicité potentielle très longue.

Le recensement des déchets par l'Andra [Andra, 2005a] estime le volume cumulé de déchets HAVL en 2020 entre 2550 et 6320 m<sup>3</sup>, selon les scénarios envisagés pour leur production future et les hypothèses de traitement des combustibles usés, et celui des déchets MAVL, entre 73085 et 81105 m<sup>3</sup>.

Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur les verres R7T7, du nom des ateliers de fabrication R7 et T7 à La Hague et sur les études de leur simulant inactif SON68, dans la mesure où ils représentent les plus gros volumes de déchets HAVL. L'encadré ci-dessous présente la composition des verres actifs et inactifs (Tableau 1) et les caractéristiques radioactives (Tableau 2) et géométriques (Figure 2 et Tableau 3) des colis de verre [Godon et al., 2004]. Les blocs de verre sont en réalité fracturés du fait d'un refroidissement rapide à l'issue de leur élaboration.

Données sur le verre R7T7 [Godon et al., 2004]

% massique	R7T7		SON 68
	Composition nominale	Intervalle spécifié	Composition nominale
SiO <sub>2</sub>	45,1	42,4 – 51,7	45,1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,9	12,4 – 16,5	13,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9	3,6 – 6,6	4,9
Na <sub>2</sub> O	9,8	8,1 – 11,0	10,1
CaO	4,0	3,5 – 4,8	4,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	< 4,5	3,0
NiO	0,4	< 0,5	0,4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	< 0,6	0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	< 1,0	0,3
Li <sub>2</sub> O	2,0	1,6 – 2,4	2,0
ZnO	2,5	2,2 – 2,8	2,5
ZrO <sub>2</sub> (hors PF)			1,0
Ox (PF + Zr + actinides) + fines	13,7	4,2 – 18,5	10,7*
Platinoïdes			1,6

\*TeO<sub>2</sub>, CsO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tableau 1: Domaine de composition du verre R7T7 et de son équivalent inactif SON 68.

Activité α (moyenne)	214 TBq
Activité βγ (moyenne)*	15640 TBq

\* L'activité βγ devient égale à l'activité α au bout de 300 ans.

Tableau 2 : Activité d'un colis de verre R7T7 lors de sa production.

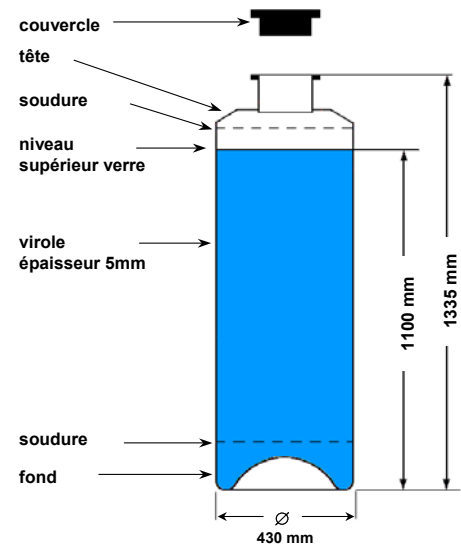


Figure 2 : Schéma d'un conteneur de verre de type R7T7.

Masse (moyenne)	397,5 kg
Surface géométrique externe	1,7 m <sup>2</sup>
Masse volumique du verre R7T7	2,8 g/cm <sup>3</sup>

Tableau 3 : Caractéristiques d'un colis de verre de type R7T7.

Les déchets HAVL sont actuellement entreposés à l'usine de la Hague en majeure partie et à Marcoule, dans l'attente d'un mode de gestion durable et sûr.

## 2. La gestion des déchets radioactifs HAVL

### a. Le cadre législatif

A la fin des années 1980, suite à la vive opposition de la population aux projets de stockage géologique profond des déchets radioactifs, **la loi dite Bataille du 30 décembre 1991**, a décidé de laisser un temps de réflexion et de recherche de 15 ans afin d'explorer différentes options de gestion des déchets radioactifs pour ne décider qu'en 2006 de leur sort. Les trois voies de recherche sont :

- la séparation et la transmutation des radionucléides à vie longue, dont l'objectif est de réduire significativement l'inventaire radiotoxique à long terme des résidus de séparation et de le ramener à une échelle de temps humaine (environ 200 à 300 ans) ;
- l'entreposage de longue durée en surface ou en faible profondeur ;
- le stockage géologique.

Cette loi a confié à l'Andra la mission d'étudier la faisabilité de principe d'un stockage de déchets radioactifs de déchets HAVL en couche géologique profonde. Le CEA pilote les deux autres voies de recherche : la séparation des éléments à vie longue et leur transmutation (réduction de leur durée de vie), ainsi que l'entreposage de longue durée en surface ou en subsurface (faible profondeur).

Ces quinze ans de recherche ont montré que la séparation des produits de fission et des actinides mineurs était possible à plus de 95 % et que les recherches sur la transmutation des actinides mineurs devaient être poursuivies. L'entreposage constitue quant à lui une solution d'attente à court terme, qui pourrait très probablement être étendue jusqu'à 300 ans si nécessaire. Les recherches ont également démontré la faisabilité de principe du stockage géologique dans l'argile.

La loi du 18 juin 2006 confirme ainsi les orientations prises en faveur du stockage géologique profond et lance la phase de développement, en fixant un calendrier. La demande d'autorisation de création d'un site de stockage doit être instruite d'ici 2015 et sous réserve d'acceptation, le centre sera mis en exploitation en 2025.

### b. Concevoir un stockage sûr et réversible

La règle fondamentale de sûreté (RFS) III.2.f, texte établi en 1991 par l'Autorité de sûreté nucléaire (ASN)<sup>4</sup>, précise les attentes en matière de sûreté à long terme vis-à-vis du stockage, les principes de conception, les critères de sélection des sites et les modalités d'étude. Elle énonce ainsi les deux objectifs fondamentaux du stockage :

- la protection des personnes et de l'environnement contre les atteintes liées aux déchets radioactifs,
- la limitation maximale de l'impact radiologique éventuel.

Le principe de stockage consiste donc à enfouir les déchets dans une couche géologique profonde, à plusieurs centaines de mètres de profondeur afin de les isoler de l'homme et de son environnement, le temps que les dangers inhérents à la radioactivité et les risques pour les populations diminuent suffisamment. L'exigence de réversibilité, qui découle principalement du principe de précaution et du droit des générations futures à prendre leurs propres décisions, est fortement ancrée dans la conception de l'architecture du stockage. Cependant l'objectif est

---

<sup>4</sup> La règle n°III.2.f du 10 juin 1991 est depuis abrogée par le guide de sûreté relatif au stockage définitif des déchets radioactifs en formation géologique profonde du 12 février 2008. Ces textes sont disponibles sur le site de l'Autorité de sûreté nucléaire : [www.asn.fr](http://www.asn.fr).

avant tout de devenir progressivement une installation passive, sans surveillance et sans intervention de l'homme, tout en conservant sa sûreté. Celle-ci repose sur le concept du confinement multi-barrières, pour se prémunir de la défaillance possible de l'une d'elles : le colis de déchets et ses protections éventuelles (conteneur, surconteneur...), une éventuelle barrière ouvragée (matériaux placés entre le colis et la roche naturelle) et le milieu géologique.

La RFS formule également des exigences quant aux choix des sites potentiels. Le stockage doit ainsi remplir trois fonctions :

- **s'opposer à la circulation de l'eau** car l'eau est à la fois le principal agent responsable de l'altération des colis de déchets nucléaires et le vecteur de transport des radioéléments dans l'environnement ;
- **limiter le relâchement des substances radioactives** par les colis et les immobiliser au sein du stockage le plus longtemps possible ;
- **retarder et atténuer la migration des substances radioactives** dans l'environnement.

La première et la dernière exigence relèvent uniquement des performances du site de stockage, alors que la seconde tient également à la performance des matériaux de confinement et à leur résistance vis-à-vis de l'altération. Ces exigences multiples font écho au concept multi-barrière.

### **c. Le stockage géologique en milieu argileux (couche du Callovo-Oxfordien) : des propriétés favorables**

En France, deux types de milieu géologique susceptibles d'accueillir un site de stockage des déchets nucléaires ont été envisagés : l'argile et le granite (loi Bataille).

Dans le cas du granite, le site du laboratoire souterrain expérimental, situé dans la Vienne, n'a pas reçu l'approbation de la Commission nationale d'évaluation (CNE), instituée par la loi Bataille et chargée d'examiner les recherches de l'Andra et du CEA et n'a ensuite pas été retenu par le Gouvernement. La mission de concertation dite « granite » chargée d'identifier des sites susceptibles d'accueillir un laboratoire n'a pas non plus abouti. Les travaux de l'Andra ont donc évalué l'intérêt du milieu granitique sans conduire la faisabilité d'un stockage sur un site particulier.

En revanche, pour le milieu argileux, les investigations ont pu être beaucoup plus poussées, notamment grâce au laboratoire souterrain de recherche de Bure (Meuse/Haute-Marne), dont le site a été choisi par le Gouvernement en 1998. Ce laboratoire est implanté à 490 mètres de profondeur au sein de la couche géologique du Callovo-Oxfordien (130 mètres d'épaisseur), constituée d'argilite.

Les études menées, semblent indiquer que cette couche présente des caractéristiques favorables pour un stockage de déchets nucléaires, en accord avec les exigences posées par la RFS. Le dossier Argile 2005<sup>5</sup>, remis aux pouvoirs publics, détaille les résultats de ces recherches.

---

<sup>5</sup> Ce dossier comprend 4 niveaux de documents : les documents techniques ; 5 référentiels de connaissances : site de Meuse/Haute-Marne, matériaux de stockage, comportement des radionucléides et des toxiques chimiques, comportement des colis de déchets HAVL, connaissances et modèles d'inventaire de colis de déchets HAVL ; 3 tomes thématiques de synthèse des résultats acquis : L'architecture et la gestion du stockage géologique, L'évaluation phénoménologique du stockage géologique [Andra, 2005b] et L'évaluation de sûreté du stockage géologique ; un rapport de synthèse [Andra, 2005a]. Les deux derniers niveaux de documents sont accessibles sur le site internet [www.andra.fr](http://www.andra.fr)

La couche du Callovo-Oxfordien constitue un **environnement géologique stable** depuis 135 millions d'années et très peu exposé aux séismes. La couche argileuse est homogène sur une grande surface (au moins 200 km<sup>2</sup>) et ne comporte pas de failles, qui pourraient favoriser la circulation de l'eau. Sa profondeur est suffisante pour échapper aux perturbations de surface que pourraient engendrer des changements climatiques sur le long terme (érosion). La modification des écoulements suite aux changements climatiques a également été prise en compte. Enfin, le site ne dispose pas de ressources exploitables à proximité, pouvant favoriser des perturbations humaines. Tous ces éléments jouent en faveur d'une stabilité géodynamique sur le long terme, qui rend plus aisée la prévision de l'évolution du stockage.

La couche du Callovo-Oxfordien est composée de 60 % de phases minérales argileuses (smectites, illites et inter-stratifiés illite / smectite) mais aussi de silts (quartz fins) et de carbonates, d'où le nom d'argilite. Du point de vue des **propriétés de confinement** du stockage, la faible conductivité hydraulique des argilites ( $10^{-12}$  à  $10^{-14}$  m/s) et ses propriétés de rétention des substances radioactives (coefficient de diffusion effectif  $D_{\text{eff}} = 10^{-12}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> pour les anions, du fait du phénomène de répulsion anionique dans les argiles,  $D_{\text{eff}} = 10^{-11}$ - $10^{-10}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> pour les cations selon s'ils sont sorbés ou non) s'opposent au transport des substances radioactives. Ces propriétés découlent de la faible porosité de la roche (de l'ordre de 18 %), dont la moitié est occupée par de l'eau liée et qui induit une tortuosité importante. Les pores de taille inférieure à 50 nm (mésoporo- et microporosité) constituent 90 % du volume poreux, les 10 % restants provenant des interfaces entre la matrice argileuse, les particules quartzueuses et les bioclastes (macroporosité). La diffusion (migration des éléments sous l'effet de leur mouvement propre) est le mécanisme de transport dominant dans les argilites.

Ces argilites répondent également bien aux **perturbations extérieures**. Elles possèdent une bonne résistance mécanique, qui rend possible le creusement des installations et ne sont pas trop affectées par la température. Jusqu'à 70°C, elles ne devraient pas subir d'effets notables pendant environ 10 000 ans et peuvent résister à des températures plus élevées sur de plus brèves durées. Ces performances thermiques définissent les températures acceptables pour un stockage. La température ne doit pas dépasser 90°C dans la roche et 70°C après 1000 ans. Enfin, l'introduction de matériaux étrangers (ciments, bétons) ne modifie pas chimiquement les argilites et n'altère pas leurs propriétés de confinement au-delà d'une zone d'interaction de quelques mètres.

La couche du Callovo-Oxfordien, dans l'état actuel des connaissances, répond donc bien aux exigences définies par la RFS.

#### **d. L'évolution à long terme du stockage : scénarios et calculs de performance**

L'analyse de sûreté conduite par l'Andra repose sur la connaissance approfondie des phénomènes susceptibles de se dérouler dans le stockage et sur la compréhension de son comportement à long terme. Etant donné la complexité du système, constitué d'une part de plusieurs composants (colis, éléments du stockage, environnement géologique) et soumis d'autre part à des phénomènes divers : thermiques, hydrauliques, chimiques, mécaniques et radiologiques, l'analyse phénoménologique des situations de stockage (APSS), mise en œuvre par l'Andra, se décompose en plusieurs situations. Chacune correspond à l'état phénoménologique d'une partie du stockage et de son environnement et reflète les différents phénomènes, ainsi que leurs couplages.

La Figure 3 établit une chronologie des phénomènes qui vont affecter le stockage. La phase de construction du stockage est suivie de la phase d'exploitation, dont la durée est estimée à



100 ans. Ce sont principalement des phénomènes thermiques qui interviennent, à cause du dégagement de chaleur produite par les déchets. Pour les déchets C, cette phase dure plusieurs siècles, puis la température décroît jusqu'à la température du milieu géologique.

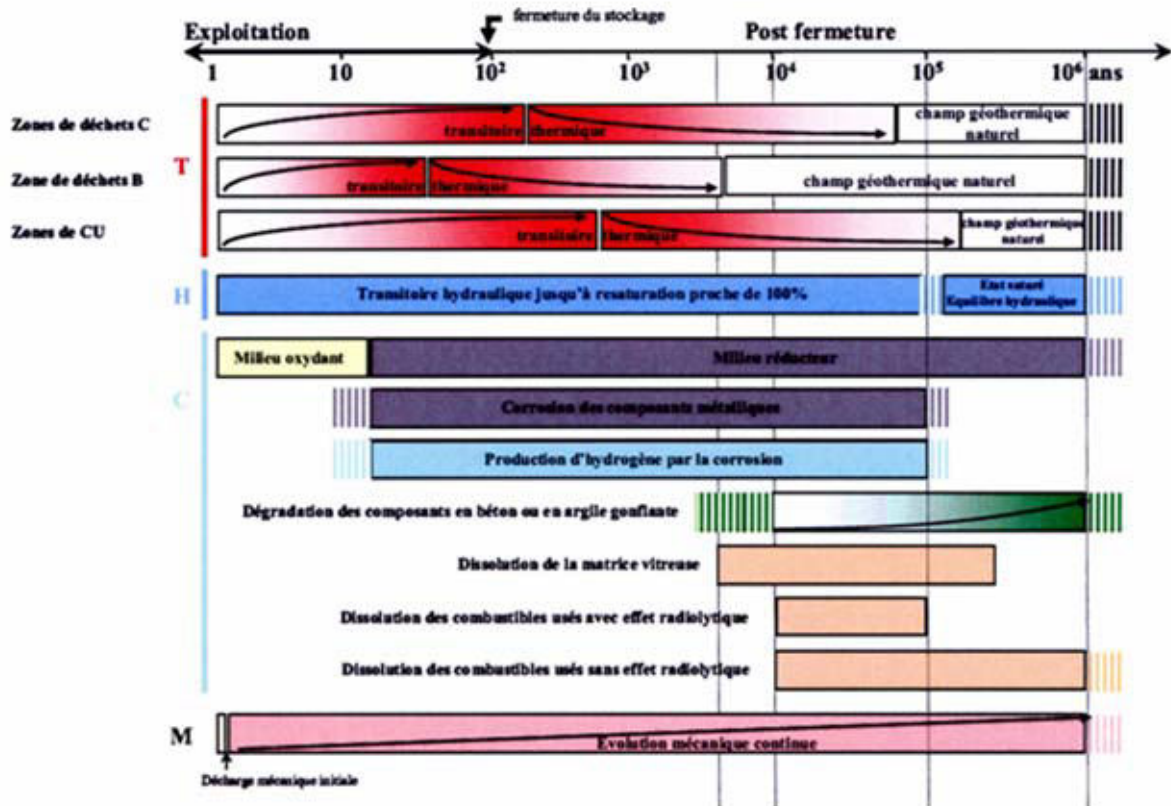


Figure 3 : Chronogramme des phénomènes majeurs affectant le stockage et son environnement géologique [Andra, 2005b]. Les déchets C correspondent aux déchets HAVL et les déchets B aux déchets MAVL.

Parallèlement à cette évolution thermique, s'opère la resaturation en eau des ouvrages, dès leur fermeture. Les eaux contenues dans la couche du Callovo-Oxfordien arrivent alors jusqu'au site. La resaturation a lieu au bout de 10 à 100 ans, selon les zones du stockage, et marque le début de la corrosion des composants métalliques. Elle est influencée par la production d'hydrogène, qui accompagne les processus de corrosion durant toute leur durée. L'altération chimique du verre et le relâchement des radionucléides commence, une fois que les enveloppes métalliques sont suffisamment altérées, soit autour de 4000 ans. La durée de vie des colis de verre est estimée suivant les modèles de prévision de leur comportement à long terme à plusieurs centaines de milliers d'années, point sur lequel nous reviendrons par la suite.

Du point de vue mécanique, après saturation complète, l'évolution du stockage est pilotée par des processus lents de dégradation chimique de ses composants, le fluage des argilites et les propriétés des argiles gonflantes.

La démarche de sûreté intègre ces différents éléments pour prévoir l'évolution du site de stockage, en retenant des hypothèses prudentes, qui vont dans le sens du conservatisme.

Sur des échelles de temps de plusieurs centaines de milliers d'années, on ne peut exclure la migration de certains radionucléides jusqu'à l'environnement immédiat des populations. Seuls quelques éléments mobiles comme l'iode, le chlore, le césium, le sélénium ou le carbone, qui présentent des isotopes à vie longue (<sup>129</sup>I, <sup>36</sup>Cl, <sup>135</sup>Cs, <sup>79</sup>Se, <sup>14</sup>C...), migrent significativement

hors des alvéoles. Ils diffusent très lentement dans la roche argileuse. Dans le Callovo-Oxfordien, le transfert des substances radioactives jusqu'aux limites de la couche nécessite au moins une centaine de milliers d'années pour les plus mobiles. Les mécanismes de transfert dans la biosphère sont également pris en compte.

L'évaluation de la performance du stockage passe avant tout par l'évaluation d'un impact radiologique sous forme d'une dose à laquelle pourrait être exposée la population vivant à proximité du site. L'impact du stockage sur l'homme et son environnement doit répondre aux normes fixées par la RFS pour une période de 10 000 ans au moins, avec une valeur de 0,25 mSv/an, soit un quart de la dose admissible individuelle retenue par la Commission internationale de protection radiologique et la directive Euratom 96/29, hors exposition à la radioactivité naturelle (en moyenne 2,4 mSv en France) et à des fins médicales.

Deux types de situations sont distingués : un scénario d'évolution normale, où les composants répondent aux fonctions prévues, et qui apparaît comme le plus probable au regard des connaissances scientifiques, et des scénarios d'évolution altérée, qui intègrent des événements peu probables ou accidentels. Ces différentes situations donnent lieu à des études de sensibilité sur les différents paramètres pris en compte dans l'analyse de sûreté.

L'analyse de l'Andra, basée sur des critères pénalisants (épaisseur de la couche la plus faible, durée de vie des conteneurs pessimiste, absence de propriétés de rétention des couches qui entourent celle du Callovo-Oxfordien) montre que sur une période d'un million d'années, la dose est toujours au moins 10 fois inférieure à la limite de 0,25 mSv/an pour les déchets CU et plus de 100 fois inférieure pour les déchets B et C. Dans les situations extrêmes envisagées (perméabilité élevée, performances très faibles des scellements, relâchement des radioéléments de tous les colis, valeurs pessimistes pour le transport et la rétention dans l'argilite), l'impact serait encore inférieur à la limite de 0,25 mSv/an.

A l'issue de cette période de recherche (1991-2006), la faisabilité de principe d'un stockage des déchets radioactifs dans le milieu argileux du Callovo-Oxfordien semble démontrée. Mais certains éléments du stockage ont été conçus au moyen de modèles simplifiés et particulièrement pessimistes. Dans le cadre d'une démarche plus finalisée, il s'avère important de réduire les incertitudes qui demeurent, en affinant les connaissances phénoménologiques et les modèles.

**Le stockage géologique des déchets nucléaires semble être un concept efficace et robuste pour protéger l'homme et son environnement des dangers de la radioactivité. Sa sûreté repose à la fois sur les propriétés favorables du milieu argileux (stabilité géodynamique, propriétés hydrauliques) et sur la durabilité chimique de la matrice vitreuse, dans laquelle sont piégés les radioéléments.**

Cette thèse s'intéresse plus précisément à la performance des colis de verre.

## B. Les modèles de préviation du comportement à long terme : phénoménologie et modélisation opérationnelle

Les modèles opérationnels de préviation du comportement à long terme des colis de verre sont décrits dans le *Dossier opérationnel verre* [Ribet et al., 2004]. L'état de connaissances de la phénoménologie du comportement à long terme, sur laquelle il repose, est recensé dans le *Dossier de référence* [Godon et al., 2004]. Ces documents sont élaborés par le CEA en tant que bailleur de R&D, en coopération avec les industriels producteurs de déchets et en concertation avec l'Andra. Ils fournissent des connaissances scientifiques et des modèles opérationnels de l'altération des colis de déchets et du relâchement des radionucléides, nécessaires dans la conduite de l'analyse de sûreté du stockage.

### 1. Principe des modèles opérationnels

Les modèles opérationnels sont fondés sur des connaissances phénoménologiques mais ils utilisent des paramètres permettant des estimations enveloppes pour répondre aux exigences de sûreté. Ces modèles ne retiennent que les mécanismes de comportement à long terme, jugés déterminants. Leurs niveaux de simplicité, de robustesse, de réalisme et de conservatisme dépendent des connaissances scientifiques disponibles.

Les modèles opérationnels d'altération des verres nucléaires (MOP) permettent le calcul d'une estimation majorante du terme-source du verre (quantité de radionucléides relâchés en fonction du temps). Les radionucléides sont piégés de manière homogène dans la matrice vitreuse. Leur relâchement est conditionné par l'altération du verre qui a lieu à l'interface verre / solution d'altération. Le terme-source dépend donc de 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  $t$ .

$$QVA = \iint_{tS} v(t, S) dS dt \quad (1)$$

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. La surface  $S$  est difficile à évaluer dans la mesure où les blocs sont fracturés.

L'ensemble des verres qui figurent dans le *Modèle d'inventaire de dimensionnement* (MID)<sup>6</sup> de l'Andra est soumis à cet exercice de modélisation opérationnelle. Mais nous nous limiterons à la présentation des modèles qui concernent les verres du domaine R7T7.

### 2. Rappels sur la phénoménologie du comportement à long terme des verres nucléaires

Le comportement du verre à sec et en milieu insaturé est potentiellement soumis à plusieurs phénomènes : la cristallisation du verre à long terme, qui peut modifier les propriétés de la phase vitreuse résiduelle, les effets de l'auto-irradiation (gonflement, production d'hélium, effets sur les propriétés mécaniques, création de défauts), l'impact sur l'intégrité du

<sup>6</sup> Document établi en collaboration avec les producteurs de déchets en 2002. Note technique C NT AHVL 02.123 disponible à l'adresse suivante : [www.cea.fr/var/cea/storage/static/fr/energie/dossier\\_loi1991/DATA/axe3/references/pdf/LAG-02.pdf](http://www.cea.fr/var/cea/storage/static/fr/energie/dossier_loi1991/DATA/axe3/references/pdf/LAG-02.pdf)

conteneur (mise en tension), l'augmentation de la fracturation, la volatilité des radionucléides (RN) et l'altération du colis en milieu insaturé.

En milieu saturé en eau, les verres nucléaires sont soumis à l'altération aqueuse. Plusieurs régimes de vitesse ont pu être identifiés :

- l'interdiffusion ou échange d'ions entre les alcalins du verre et les espèces hydrogénées en solution ;
- la vitesse initiale d'hydrolyse du réseau vitreux  $V_0$  ;
- la chute de vitesse ;
- le régime de vitesse résiduelle  $V_r$  ;
- les éventuelles reprises d'altération.

Ces régimes correspondent à un nombre limité de phénomènes : interdiffusion ; hydrolyse du réseau vitreux ; recondensation *in situ* des éléments hydrolysés à l'origine de la formation d'un matériau amorphe appelé gel, qui peut constituer une barrière diffusible entre le verre sain et la solution ; évolution de ce gel, qui acquiert un plus grand pouvoir protecteur et précipitation de phases secondaires. Ces mécanismes seront détaillés dans le deuxième chapitre de cette thèse.

### 3. Prise en compte des phénomènes dans les modèles opérationnels

Les phénomènes qui ont lieu à **sec ou en milieu insaturé** ne sont pas pris en compte dans la modélisation opérationnelle car leur importance est négligeable.

La cristallisation à long terme est faible [Orlhac, 1999]. Les effets de l'auto-irradiation sur la structure sont également peu importants. Les désintégrations  $\alpha$ , caractérisées par la création d'un noyau de recul et par l'émission d'une particule  $\alpha$  (atome d'hélium), constituent la principale source de **variations volumiques**, de **déplacements atomiques** et de **source d'énergie à long terme**. Les effets de gonflement ou de densification des verres, pouvant être induits par ionisation, production d'hélium ou effet balistique créé par la décélération d'un noyau de recul, sont faibles (de l'ordre de 1 %) [Weber, 1988 ; Antonini et al., 1980 ; Abbas, 2001 ; Ghaleb, 2003 ; Delaye et Ghaleb, 2002]. Les études de dynamique moléculaire [Delaye et Ghaleb, 2000 ; Abbas et al., 2003] et de caractérisation d'échantillons irradiés [Boizot et al., 2001 ; Abbas et al., 2000, 2003] ont montré qu'il n'y avait pas non plus d'évolution notable de la microstructure, notamment grâce à des phénomènes de restructuration après dépolymérisation. Enfin, l'énergie stockée par le verre reste peu élevée [Weber, 1988 ; Antonini et al., 1980] et aucune restitution brutale n'a jamais été observée [Weber et Roberts, 1983]. L'auto-irradiation peut même améliorer les **propriétés mécaniques du verre**, en augmentant leur ténacité [Matzke et Vernaz, 1993 ; Inagaki et al., 1992, 1993]. L'augmentation de la fracturation, conséquence possible des effets évoqués précédemment, est de ce fait faible et limitée par l'augmentation de ténacité. La surface développée par les fractures est donc considérée comme constante au cours du temps.

D'autres phénomènes tels que la modification des propriétés de diffusion des éléments mobiles (alcalins et actinides) [Matzke et Vernaz, 1993] ou encore la transmutation des éléments, qui concerne moins de 2 % massique du verre R7T7 et qui est donc pris en compte dans les domaines de composition autorisés, sont considérés eux aussi comme mineurs. La volatilité des radionucléides, qui concerne des éléments comme le césium, le ruthénium et le strontium, est également négligée pour des scénarios d'évolution normale, car leur volatilité reste faible [Igarashi et al., 1993 ; Kamizono et Muraoka, 1992 ; Nakamura et al., 1996 ; Asano et Kou, 1990]. Enfin, l'altération en phase vapeur, possible en cas de rupture d'étanchéité du conteneur et de conditions d'humidité relative supérieure à 70 % [Abrajano et al., 1989] correspond à des situations d'altération en milieu saturé, qui ont lieu à des rapports surface de verre / volume de solution, très élevés, donc plutôt favorables à des cinétiques

faibles. Cette fraction mobilisable est considérée comme très petite devant le terme-source associé au relâchement en milieu saturé.

Les phénomènes d'altération **en milieu saturé en eau** sont beaucoup plus déterminants. Mais ils ne sont pas pris en compte de la même manière dans les différents modèles existants. A l'heure actuelle, deux grands modèles sont retenus : **le modèle  $V_0S$  et le modèle  $V_0 \rightarrow V_r$**  [Gin et al., 2005]. Le premier se base sur une vitesse unique : la vitesse initiale d'altération, qui est la vitesse maximale de dissolution du verre dans des conditions de température et de pH donnés, et le second sur une évolution de la vitesse au cours du temps avec l'atteinte d'un régime de vitesse résiduelle.

Les deux modèles ne tiennent pas compte explicitement de l'interdiffusion, prépondérante aux premiers instants de l'altération, mais très rapidement masquée par l'hydrolyse du réseau vitreux [Rebiscoul, 2004]. En revanche, dans la mesure où l'interdiffusion (ou de manière plus générale, la diffusion réactive) peut redevenir prédominante sur le long terme en contribuant au régime de vitesse résiduelle [Frugier et al., 2006], elle apparaît implicitement dans le second modèle.

L'hydrolyse est le phénomène majeur qui entraîne un relâchement des radionucléides. Elle dépend au premier ordre de la composition du verre, du pH et de la température. Elle est ainsi intégrée dans les deux modèles opérationnels. La formation du gel et son évolution, responsable de la chute de la vitesse d'hydrolyse [Gin, 2001 ; Jégou et al., 2000 ; Vernaz et al., 2001], sont pris en compte implicitement dans le modèle opérationnel  $V_0 \rightarrow V_r$ .

La précipitation de phases secondaires, qui dépend de la composition du verre et de l'apport extérieur éventuel d'espèces chimiques par le milieu extérieur, peut induire le maintien d'une vitesse résiduelle ou engendrer – à fort pH – des reprises de l'altération [Gin et Mestre, 2001 ; Ribet et Gin, 2004], à des vitesses qui restent inférieures à  $V_0$ . La précipitation de phases secondaires est prise en compte implicitement dans la modélisation de la vitesse résiduelle dans l'approche  $V_0 \rightarrow V_r$ . Mais le domaine d'application de ce modèle est restreint à un domaine de pH, qui exclut les reprises d'altération.

La rétention des radionucléides, en particulier les lanthanides et les actinides, dans le gel et les produits d'altération, par adsorption ou précipitation, est un phénomène majeur, qui dépend du radionucléide considéré et des conditions d'altération [Jollivet et Advocat, 1998]. Elle n'est pas prise en compte dans la modélisation opérationnelle, ce qui constitue un choix très conservatif, qui introduit une marge estimée à plusieurs ordres de grandeur sur la durée de vie des colis. La prise en compte de ces mécanismes de rétention, très importants dans le cas des actinides, dans un modèle opérationnel de type **V(RN)** constitue une des voies possibles d'amélioration de l'estimation des performances des colis de verre. Les effets de la radiolyse de l'eau sont en cours d'étude sur des verres dopés au curium et sur des verres R7T7 prélevés à La Hague.

Les deux modèles actuels décrivent donc différemment la phénoménologie de l'altération au travers des termes de vitesse. La première approche  $V_0S$ , prend le parti de la simplicité en ne retenant qu'une seule vitesse systématiquement majorante. La seconde approche s'engage vers plus de réalisme, en considérant deux régimes de vitesse ( $V_0$  et  $V_r$ ).

Plusieurs éléments jouent, non pas sur la nature des phénomènes déterminants, mais sur leur importance ou leur durée. Ils sont alors intégrés dans le paramétrage des modèles ou dans la quantification des incertitudes des paramètres. C'est le cas des variations de composition au sein d'un domaine de spécification d'un type de verre [Advocat et al., 1999] ou des effets de

la radioactivité (retard dans le ralentissement de la vitesse causé par l'activité  $\beta$ - $\gamma$  [Advocat, 1998]).

Parmi les paramètres d'environnement, seuls la température et le pH interviennent. Dans les deux approches, les termes de vitesse en dépendent ( $V_0$  et  $V_r = f(T^\circ\text{C}, \text{pH})$ ). Ils circonscrivent également les domaines d'application des modèles. La température est considérée comme homogène au sein du bloc (en réalité, il existe un gradient de température, variable dans le temps, pouvant atteindre de l'ordre de  $0,2^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$  au début de l'altération). Elle est connue grâce à un modèle thermique du champ proche et évolue avec le temps. Dans la mesure où il n'y a pas de rétroaction de l'altération du verre sur la température, le couplage est très simple. La température, connue indépendamment, est une donnée d'entrée dans le modèle.

En revanche, le pH à l'interface du verre et des matériaux d'environnement est difficile à estimer, sans une modélisation géochimique à l'échelle du champ proche, car l'altération du verre joue sur le pH. On peut s'attendre cependant à ce que le pH soit compris entre 7-7,5 (pH observé quand le verre est en présence de matériaux du champ proche) et 9-9,5 (pH d'équilibre du verre en eau pure). Cette plage d'incertitude est intégrée dans les calculs.

Le couplage avec l'environnement dépend également de la présence de matériaux d'environnement. Seul le conteneur est en contact direct avec le verre. Leur interaction s'exprime essentiellement à travers le phénomène de sorption rapide du silicium par les produits de corrosion du conteneur [Bart et al., 1987 ; Maze et al., 1997]. Ce phénomène est explicitement pris en compte dans le modèle  $V_0 \rightarrow V_r$ , qui fait l'hypothèse que le régime de vitesse initiale se maintient tant que la capacité de sorption n'est pas saturée. Le nombre de sites à saturer va dépendre d'une part de la capacité de sorption des produits de corrosion et d'autre part de leur masse.

Tous les phénomènes décrits jusqu'à présent ont un impact sur le(s) terme(s) de vitesse qui entre(nt) en jeu dans le calcul de la quantité de verre altéré. La prise en compte du terme de **surface** dans les modèles opérationnels est quant à elle complexe car les verres sont fracturés et il existe un fort couplage entre les caractéristiques des différentes surfaces, selon qu'elles sont aisément accessibles à l'eau ou confinées à l'intérieur du bloc, et les vitesses d'altération. Pour rendre compte de ce couplage, la réponse opérationnelle consiste à introduire les notions de **surface utile** ( $S$ ), qui correspond à la surface fracturée suffisamment accessible à l'eau pour avoir une incidence sur l'altération du bloc, et de taux de fracturation utile ( $\tau$ ), défini comme le rapport de la surface utile sur la surface géométrique. Ces paramètres sont déterminés à partir d'expériences de lixiviation de gros bloc fracturé échelle 1, en condition de vitesse initiale et résiduelle. En mesurant la quantité de verre altéré par unité de temps ( $QVA$ ) et en connaissant par ailleurs la valeur de la vitesse d'altération ( $V_0 / V_r$ ) et la surface géométrique du bloc ( $S_0$ ), on peut en déduire les **taux de fracturation « utiles »** ( $\tau_0 / \tau_r$ ) et les surfaces « utiles » ( $S_0\tau_0 / S_0\tau_r$ ) :  $S_0\tau_0 = QVA / V_0$  en vitesse initiale,  $S_0\tau_r = QVA / V_r$  en vitesse résiduelle.

Les deux modèles opérationnels sont résumés dans les tableaux ci-dessous. Les hypothèses sur lesquelles ils sont basés, leur champ d'application et les valeurs des paramètres sont présentés.

Modèle  $V_0S$

Hypothèses :

- La vitesse d'altération est décrite par la vitesse initiale d'altération  $V_0$ , qui dépend de la composition du verre, du pH et de la température.
- La quantité de verre altéré s'exprime :  $QVA = V_0 S_0 \tau_0$



**Champ d'application :**

- Ce modèle s'applique à tous les verres du domaine R7T7. Son application n'est limitée que par la connaissance de la valeur des paramètres.

**Paramètres (verres R7T7) :**

- Vitesse d'altération  $V_0$  :

$$V_0(T, pH) = V_{0T_0} \cdot \exp\left[-\frac{Ea_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \cdot 10^{N_0 \max(pH-7; 0)}$$

avec  $T_0 = 373 \text{ K}$  ;  $V_{0T_0} = 1,7 \pm 0,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  ;  $Ea_0 = 76 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 et  $N_0 = 0,4 \pm 0,1$  [Minet, 1999]

- Surface géométrique :  $S_0 = 1,7 \text{ m}^2$
- Taux de fracturation utile :  $\tau_0 = 5 \pm 1$  [Minet et Godon, 2003]

**Modèle  $V_0 \rightarrow V_r$**

**Hypothèses :**

- La vitesse initiale se maintient tant que la capacité de sorption du silicium des produits de corrosion, en contact direct avec le verre (conteneur), n'est pas saturée. La quantité de verre altérée par unité de temps s'exprime :  $QVA = \tau_0 S_0 V_0$ .
- Dès que la capacité de sorption est saturée, la vitesse chute du fait de la formation d'un gel protecteur. Mais la quantité de verre altéré durant cette phase transitoire est négligeable par rapport aux termes-sources en régime de vitesses initiale et résiduelle.
- Le régime de vitesse  $V_r$ , qui s'établit alors, ne dépend que de la température. La quantité de verre altéré par unité de temps vaut :  $QVA = \tau_r S_0 V_r$

**Champ d'application :**

- Ce modèle est valable pour tous les verres du domaine R7T7.
- Son domaine d'application est en revanche restreint à certaines conditions d'altération : pH entre 7 et 10, température entre 25 et 100°C et conditions hydrodynamiques quasi-statiques dans le stockage.

**Paramètres (verres R7T7) :**

- Vitesse initiale d'altération  $V_0$ , surface géométrique  $S_0$  et taux de fracturation utile  $\tau_0$  : identiques au modèle  $V_0S$ .

- Vitesse résiduelle d'altération  $V_r$  :  $V_r(T) = V_{rT_r} \cdot \exp\left[-\frac{Ea_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right]$

avec  $T_r = 323 \text{ K}$  ;  $V_{rT_r} = (6 \pm 3,7) \cdot 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  ;  $Ea_r = 53 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [Frugier et al., 2003]

- Taux de fracturation utile :  $\tau_r = 40 \pm 17$  [Minet et Godon, 1999 ; Aouri et Jollivet, 1996 ; Sené et al., 1999 ; Minet et Godon, 2003]

**Le premier modèle  $V_0S$  est un modèle simple, robuste, très conservatif qui ne prétend pas à une description réaliste des phénomènes. Le second modèle  $V_0 \rightarrow V_r$  suppose un degré de connaissances et de paramétrage beaucoup plus élevé. Il constitue le meilleur compromis actuel entre réalisme – description de l'altération de la matrice vitreuse, description géométrique du colis et de son surconteneur, deux taux de fracturation utile –, conservatisme – pas de prise en compte de la rétention des radionucléides, maintien de la vitesse initiale tant qu'il subsiste des matériaux réactifs au contact du verre, vitesse résiduelle constante – et simplicité.**

**Les modèles opérationnels sont développés et paramétrés pour calculer les termes-sources des verres et leur radiotoxicité potentiellement relâchée, données clés pour l'analyse de sûreté du site de stockage des déchets nucléaires. Des estimations de performance réalisées sur le verre R7T7 montrent que, dans des conditions représentatives d'un stockage géologique, la durée de vie des colis dépasse plusieurs centaines de milliers d'années. Mais ces prédictions sont tributaires de l'état de connaissances scientifiques sur l'altération du verre et sur son environnement complexe et en évolution. Il subsiste notamment des incertitudes sur la prise en compte de la surface réactive et la compréhension des cinétiques en milieu confiné (fissures).**

Les modèles opérationnels reposent sur des hypothèses et des connaissances phénoménologiques et mécanistiques sous-jacentes. Celles-ci doivent être validées en amont dans leur capacité à prédire l'altération sur le long terme et en conditions réelles. C'est pourquoi, les verres naturels et archéologiques, dont l'étude a été initiée par Ewing dès la fin des années 1970, ont fait depuis l'objet d'une grande attention. Les verres naturels et archéologiques sont présents dans une large gamme d'environnements (eau de mer, eaux souterraines, milieu argileux, atmosphère) et ont des âges très variés (de la centaine à plusieurs millions d'années).



## CHAPITRE 2 – VALIDATION DES MODÈLES SUR LE LONG TERME : ÉTUDE DES ANALOGUES NATURELS ET ARCHÉOLOGIQUES

En se basant sur la grande durabilité des verres naturels dans le milieu naturel, le raisonnement par analogie, comme méthodologie scientifique [Petit, 1992] peut permettre d'induire les mêmes propriétés pour les verres nucléaires. Pour être valable, il faut alors non seulement démontrer l'analogie entre les verres naturels ou archéologiques à court terme, mais également être capable de modéliser l'altération des verres analogues sur le long terme et pouvoir expliquer les observations (nature des phases, cinétiques apparentes) des échantillons de verre altérés en conditions naturelles (Figure 4).

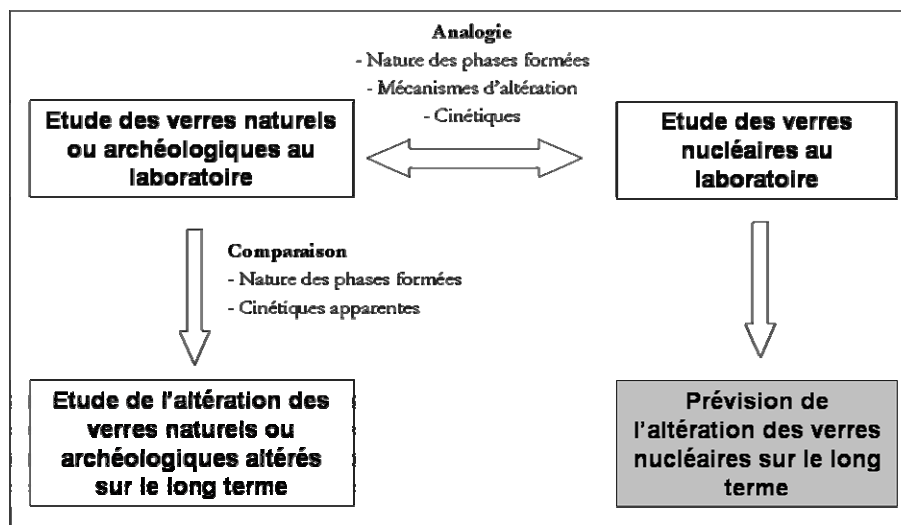


Figure 4 : Méthodologie d'étude des verres considérés comme analogues des verres nucléaires.

Ce chapitre se propose donc de faire état dans un premier temps de l'analogie entre les différents types de verres silicatés, en ce qui concerne la phénoménologie et les mécanismes d'altération. L'essor des études sur les verres naturels et archéologiques considérés comme analogues du verre nucléaire a permis d'établir des passerelles entre le domaine de la géochimie et celui du nucléaire. Ce travail doit pourtant se poursuivre, tant la terminologie et la description des mécanismes sous-jacents restent hétérogènes et souvent sources de confusions. A terme, la compréhension de l'altération des verres pourrait même s'inscrire au sein d'un champ plus large comme celui de l'altération des minéraux silicatés, car la modélisation de l'altération du verre nucléaire se base sur une description mécanistique et sur des outils géochimiques. Les concepts utilisés ainsi que les interrogations sur ces concepts se révèlent très proches. Cette partie ne poursuit évidemment pas un objectif de synthèse aussi ambitieux mais elle se propose d'amorcer une compréhension unifiée de l'altération des verres nucléaires, naturels et archéologiques.

Dans un second temps, nous aborderons les aspects cinétiques de l'altération. L'observation des échantillons naturels met en évidence des chutes de la vitesse au cours du temps. La compréhension et la modélisation des cinétiques est donc nécessaire à l'évaluation de la résistance des verres face à l'altération.

Le glossaire ci-dessous (Tableau 4) définit les principaux termes utilisés.

Terme	Définition
Authigène	Qui a pris naissance dans le minéral / verre où il se trouve.
Condensation	Réaction chimique au cours de laquelle les ions en solution forment des entités dans lesquelles des cations sont liés par différents types de ponts oxygénés ( $\text{HO}^-$ , $\text{O}^{2-}$ ). Ce mécanisme suppose un équilibre avec l'environnement chimique local non nécessairement identique à celui de la solution toute entière.
Diffusion réactive	Etend le terme d'interdiffusion dans le cas où les réactions d'échange d'ions impliquent d'autres éléments de rôle structural différent (e.g. le bore).
Dissolution	Mise en solution d'un ou plusieurs éléments constitutifs du solide.
Dissolution sélective	Dissolution préférentielle des éléments mobiles du verre vers la solution.
Dissolution congruente	Dissolution stoechiométrique de tous les éléments du verre. Le rapport des éléments en solution reste identique à celui du verre initial.
Dissolution incongruente	Dissolution où le rapport des éléments en solution est différent du rapport dans le verre sain sans que la dissolution soit nécessairement sélective. Elle résulte en général de la précipitation ou de la condensation de phases secondaires néoformées qui contrôlent la concentration de certains éléments.
Gel	Phase d'altération amorphe, poreuse et réorganisée, qui résulte de phénomènes d'hydrolyse / condensation et/ou de précipitation. S'emploie plutôt dans le domaine du nucléaire, mais peut désigner aussi la palagonite.
Hydrolyse	Réaction chimique dans laquelle une substance est décomposée par l'action de l'eau, les molécules d'eau se dissociant pour former de nouvelles molécules avec les éléments de la substance hydrolysée.
Interdiffusion Echange d'ions	Réaction où les espèces hydrogénées ( $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}^+$ , $\text{H}_3\text{O}^+$ ) diffusent et s'échangent avec les alcalins du verre.
Palagonite	Gel qui se forme à la surface des verres basaltiques.
Perlite	Phase d'altération des verres rhyolitiques qui correspond à du verre hydraté et appauvri en éléments alcalins, formé par échange d'ions.
Phase secondaire	Phase d'altération cristallisée.
Précipitation	Réaction chimique au cours de laquelle les ions en solution forment un solide insoluble. Ce mécanisme suppose un équilibre avec la solution globale.
Produit d'altération	Tout produit issu de l'altération du verre : verre hydraté, gel, phases secondaires cristallisées authigènes...
Verre hydraté	Verre appauvri en éléments alcalins. Cette couche d'altération est formée par échange d'ions ou interdiffusion.

**Tableau 4 : Glossaire des principaux termes utilisés pour décrire l'altération des verres. Le signe \* dans le texte indique à la première occurrence que le mot ou l'expression sont définis dans ce tableau.**

## A. Les verres silicatés comme analogues des verres nucléaires

Les analogues naturels (ou archéologiques) sont définis par Ewing (2001) comme des phases qui sont similaires structurellement et chimiquement aux matériaux nucléaires. Les études se sont majoritairement portées sur les verres volcaniques, particulièrement les verres basaltiques, qui sont les plus fréquents et d'âges très anciens.

La nature des verres naturels dépend de leur teneur en silice, qui influe sur leur viscosité et donc sur la trempe nécessaire à leur vitrification. Les laves riches en silice et très visqueuses, associées au volcanisme terrestre des zones de collision, n'exigent pas un refroidissement très rapide, qui peut ainsi être assuré par l'atmosphère. Elles donnent naissance aux obsidiennes ou **verres rhyolitiques** ( $\text{SiO}_2 > 71\%$ ) (Tableau 5). En revanche, les laves basaltiques, provenant du magmatisme mantellique, sont beaucoup plus fluides et moins riches en silice (Tableau 5). Elles doivent donc être refroidies rapidement par de l'eau pour pouvoir engendrer suffisamment de verre. On retrouve donc principalement les **verres basaltiques** sur le fond des océans près des rides océaniques, où se forment des laves en coussins (« pillow lavas ») et dans les îles volcaniques.

Verre	Verre rhyolitique	Verre basaltique Hawaï	Verre basaltique synthétique
Référence	Friedman et Long (1984)	Ewing et Jercinovic (1987)	Techer et al. (2000)
$\text{SiO}_2$	71-77	50,3	49,8
$\text{TiO}_2$		2,8	1,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12-14	17,3	15,0
$\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$	1	10,8	11,0
$\text{MnO}$		0,2	0,2
$\text{MgO}$	0,5-2	3,9	8,0
$\text{CaO}$		7,1	11,0
$\text{Na}_2\text{O}$	3-5	4,9	2,7
$\text{K}_2\text{O}$	3-5	1,9	0,2
Total		99,2	99,7

Tableau 5 : Composition chimique de quelques verres naturels (en % massique d'oxydes).

Les verres basaltiques ont été proposés comme analogues des verres nucléaires dès 1979 par Ewing, du fait de leur composition. Leur teneur en silice (entre 45 et 60 % massique) est proche de celle des verres nucléaires (Tableau 1). En revanche, les verres nucléaires sont des borosilicates. Leur forte teneur en bore, ajoutée pour abaisser le point de fusion, joue un rôle de tampon sur le pH de la solution. Les verres nucléaires contiennent également d'autres d'éléments, absents des verres basaltiques. Nous verrons par la suite que la composition n'est pas un facteur déterminant en ce qui concerne la nature des produits d'altération et les mécanismes mis en jeu. Les verres naturels de type rhyolitique, ainsi que les verres archéologiques peuvent donc aussi être considérés comme des verres analogues.

## B. Phénoménologie de l'altération

### 1. Verres nucléaires

La Figure 5 schématise les différentes couches d'altération présentes à la surface des verres nucléaires. La Figure 6 représente une observation au MEB des phases formées lors de l'altération.

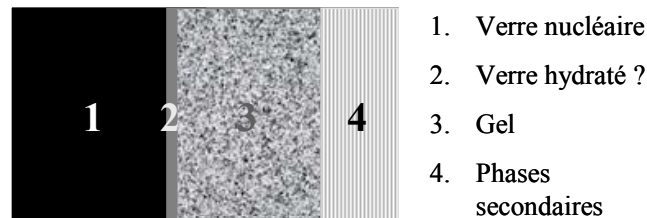


Figure 5 : Faciès d'altération d'un verre nucléaire (SON68).

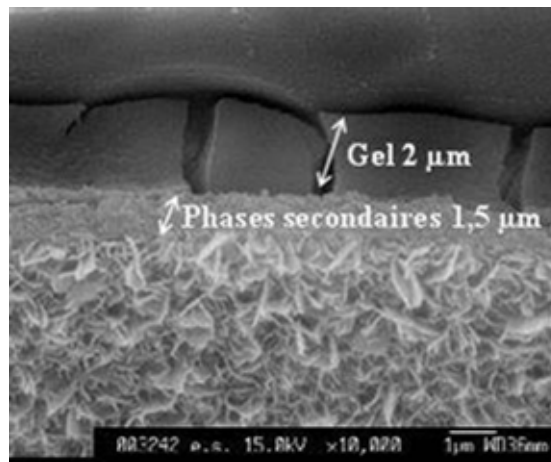


Figure 6 : Microphotographie MEB de la pellicule d'altération du verre SON68 formée au bout de 38 jours à un rapport S/V de  $0,06 \text{ cm}^{-1}$ , une température de  $90^\circ\text{C}$  et un pH de 9 [Rebiscoul, 2004].

On distingue généralement trois couches : une couche de verre hydraté<sup>7</sup>, un gel\* amorphe et des phases secondaires\* cristallisées.

- Couche de verre hydraté

La couche de verre hydraté est rarement mentionnée car elle a une épaisseur trop fine pour être observable par microscopie électronique à balayage. Rebiscoul (2004) mesure une épaisseur, constante au cours du temps, de 18 nm par réflectométrie X à incidence rasante pour une expérience à  $90^\circ\text{C}$  et un rapport S/V de  $80 \text{ cm}^{-1}$ .

- Gel

Du point de vue chimique, le gel est pauvre en alcalins et en bore, qui sont des éléments mobiles. Contrairement aux alcalins, les alcalino-terreux sont plus généralement retenus, du fait de leur rôle de compensateur de charge d'éléments comme Al ou Zr. La teneur en silicium dans le gel dépend des conditions d'altération et notamment de l'état de saturation de cet élément en solution [Delage, 1992]. L'aluminium est plus fortement retenu du fait de sa faible solubilité (à pH neutre et faiblement basique). Les éléments fortement insolubles qui restent

<sup>7</sup> \* renvoie au glossaire des termes utilisés (Tableau 4) la première fois où ils sont employés.

presque intégralement dans le verre sont les métaux de transition comme le fer, le zinc, le zirconium, le nickel, les terres rares (lanthane, néodyme, cérium, praséodyme) et les actinides (américium, curium).

Le gel a une structure amorphe. Du fait du départ d'éléments en solution et de phénomènes de réorganisation, sa texture est poreuse [Ledieu et al., 2004] mais la porosité est d'autant plus faible et la taille des pores d'autant plus petite que l'on approche des conditions de saturation [Ricol, 1995 ; Rebiscoul et al., 2004]. Rebiscoul (2004) mesure des tailles de pore par réflectométrie X entre 2 et 8 nm pour des gels poreux peu protecteurs.

- Phases secondaires cristallisées

Les différentes phases observées lors des expériences d'altération des verres nucléaires sont compilées dans le Tableau 6. Ce sont principalement des phyllosilicates et des zéolites. Ces dernières précipitent majoritairement dans des conditions de température supérieure à 150°C et de pH élevé (> 10).

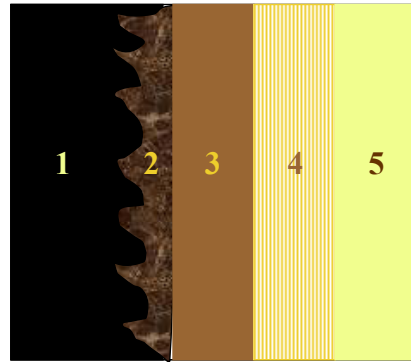
Solution	Température	S/V cm <sup>-1</sup>	Phases	Références
Eau pure	90	20	Smectites (nontronite) Zéolites (phillipsite)	Muller et al. (2006)
Eau pure	90	2000	Phyllosilicates	Frugier et al. (2006)
Eau pure	90	-	Smectites, serpentine, oxyhydroxydes de fer et de manganèse	Abrajano et al. (1990)
Eau pure	150	2000	Smectites (nontronite, sauconite, pimélite)	Chave (2008)
Eau pure	250-300	0,5	Borates ou borosilicates Zéolites (natrolite, thomsonite, gonnardite, mesolite, analcime, pollucite) Albite CSH Silicates riches en zinc	Caurel et al. (1987)
KCl / NaCl (pH 11,4)	90	65	Phyllosilicates Zéolites (analcime, merlinoite)	Ribet et Gin (2004)

**Tableau 6 : Phases secondaires d'altération des verres nucléaires.**

## 2. Verres basaltiques

Les produits d'altération des verres basaltiques sont regroupés sous le nom de palagonite\* (en référence au site de Palagonia en Sicile [Von Waltershausen, 1845]). Dans la littérature, ce terme est soit utilisé de manière générale pour tout produit d'altération hydraté du verre basaltique et donc pour les matériaux cristallisés, comme les smectites, provenant de l'évolution de la palagonite [e.g. Furnes, 1984 ; Jercinovic et al., 1990] ; soit dans une acception plus restrictive pour désigner les seuls produits d'altération amorphes [Stroncik et Schmincke, 2001]. Honnorez (1972) propose même d'abandonner ce terme tant il désigne des produits différents selon les auteurs. Peacock (1926) distingue deux types de palagonite : la "palagonite gel" et la "palagonite fibreuse", qui se développe durant les stades plus avancés de l'altération. Dans ce travail, nous entendrons le terme de palagonite dans son sens restrictif comme la phase amorphe qui se forme initialement lors de l'altération. De ce point de vue, on peut établir une analogie avec la couche de gel des verres nucléaires. La palagonite fibreuse est un état plus cristallisé de la couche de palagonite à sa surface. La distinction des deux phases peut être délicate car elles sont souvent enchevêtrées (Figure 8 et Figure 9). D'autres minéraux secondaires peuvent se former.

Les profils d'altération généralement observés sur les verres basaltiques suivent le faciès décrit dans la Figure 7. La Figure 8 montre l'interface entre le verre sain et la couche de palagonite, qui présente des zones fibreuses.



1. Verre basaltique
2. Zone noire dendritique
3. Palagonite gel marron
4. Palagonite fibreuse jaune - orange
5. Minéraux authigènes : argiles, zéolites, carbonates, oxydes Fe et Mn

Figure 7 : Faciès d'altération d'un verre basaltique (sidéromélane) provenant de la ride médio-océanique (projet DSDP, leg 337, site 335) âgé de 13 Ma. D'après Zhou et Fyfe (1989).

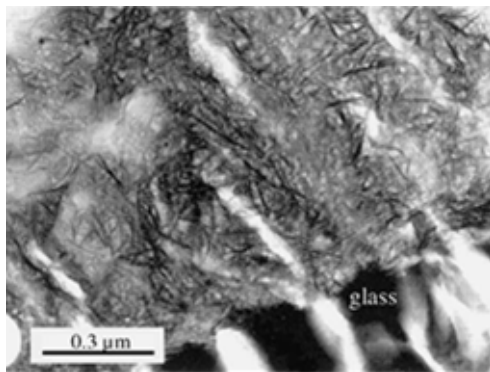


Figure 8 : Microphotographie MET d'un verre basaltique islandais altéré en conditions sous glaciaires (0,1 Ma). Interface verre / palagonite [Crovisier et al., 2003].

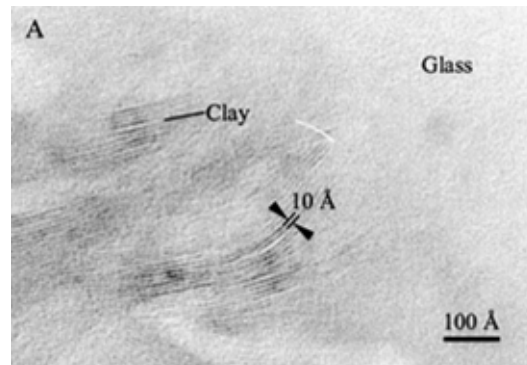


Figure 9 : Microphotographie MET d'un verre basaltique océanique (10,1 Ma) : franges de réseau de saponites de 10 Å [Zhou et al., 2001].

- Zone noire dendritique

Cette zone présente à l'interface entre le verre et la palagonite, appelée "mist zone", "couche de produits immobiles" ou "zone noire dendritique" (du fait de sa couleur noire en lumière polarisée et des dendrites qui se développent perpendiculairement au front d'altération) est mentionnée par plusieurs auteurs [Morgenstein et Riley, 1974 ; Staudigel et Hart, 1983 ; Zhou et Fyfe, 1989 ; Luo et Ebert, 1998 ; Stroncik et Schmincke, 2001]. A cause de sa finesse, il existe peu de données chimiques sur cette couche. Luo et Ebert (1998) montre un léger appauvrissement de cette zone en alcalins sur 0,1 µm, sans variations de Si et Al.

- Palagonite gel

La zone de palagonite se développe à l'interface avec le verre ou la zone dendritique. Différentes normalisations ont été effectuées pour évaluer les changements chimiques qui ont lieu du verre sain à la palagonite, ce qui peut rendre délicate la comparaison des données entre elles. Certains auteurs [Hay et Iijima, 1968 ; Furnes, 1984 ; Jakobsson et Moore, 1986 ; Jercinovic et Ewing, 1987 ; Jercinovic et al., 1990 ; Stroncik et Schmincke, 2001], se basant sur des observations pétrographiques (ni compaction, ni expansion de volume, conservation de la structure) font l'hypothèse que l'altération est isovolumique. Connaissant les masses volumiques du verre sain et de la palagonite, on peut calculer l'évolution des éléments chimiques par unité de volume. Les résultats mettent en général en évidence un enrichissement en TiO<sub>2</sub> et FeO total, difficile à expliquer [Hay et Iijima, 1968]. Du fait de ces écarts, d'autres auteurs [Zhou et Fyfe, 1989 ; Eggleton et Keller, 1982 ; Staudigel et Hart,

1983] ont ainsi considéré que la teneur en titane et en fer, éléments très insolubles, restait constante. L'évolution des autres éléments est déterminée en général à partir du titane.

L'hypothèse du caractère isovolumique de la palagonite, rendue convaincante par les observations pétrographiques, est mise en question par les enrichissements en titane et en fer, dont la justification nécessiterait la prise en compte de la variation de la densité et du volume de la couche de palagonite. Afin d'évaluer l'impact de ces deux traitements possibles des résultats, nous y avons soumis des données disponibles dans la littérature.

Le verre sain ( $v$ ) et la palagonite ( $p$ ) se caractérisent chacun par un volume ( $V$ ), une masse volumique ( $\rho$ ) et des pourcentages d'oxyde  $i$  ( $\%i$ ). La masse de l'oxyde  $i$  dans le verre vaut :

$$mi_v = V_v \cdot \rho_v \cdot \%i_v \quad (2)$$

et dans la couche de palagonite :

$$mi_p = V_p \cdot \rho_p \cdot \%i_p \quad (3).$$

Le changement chimique de la masse d'oxyde de la couche de palagonite par rapport à celle du verre sain s'exprime :

$$\frac{\Delta mi}{mi_v} = \frac{V_p \cdot \rho_p \cdot \%i_p - V_v \cdot \rho_v \cdot \%i_v}{V_v \cdot \rho_v \cdot \%i_v} = \frac{V_p}{V_v} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_v} \cdot \frac{\%i_p}{\%i_v} - 1 \quad (4)$$

Dans le cas 1 (hypothèse du caractère isovolumique de la couche de palagonite),  $V_p = V_v$ . On peut donc calculer l'appauvrissement ou l'enrichissement relatif d'un oxyde :

$$\frac{\Delta mi}{mi_v} = \frac{\rho_p}{\rho_v} \cdot \frac{\%i_p}{\%i_v} - 1 \quad (5).$$

Dans le cas 2 où  $\Delta mTiO_2 = 0$ , on peut évaluer la variation de volume nécessaire pour conserver une teneur constante en  $TiO_2$  :

$$\frac{\Delta V}{V_v} = \frac{\rho_v}{\rho_p} \cdot \frac{\%i_v}{\%i_o} - 1 \quad (6).$$

Ces traitements sont appliqués aux données du Tableau 7.

	Stroncik et Schmincke (2001)					Furnes (1984)		Hay et Iijima (1968)			Zhou et Fyfe (1989)
$\rho_v$	2.75					3		2.78	2.78	2.78	2.75
$\rho_p$ inf. 1	1.76					2.1		1.93	2.06	2.1	2.1
$\rho_p$ sup. 2	2.1					2.45					
% $TiO_{2v}$	1.55	3.84	2.64	3.42	3.08	1.63	1.63	2.8	2.2	2.7	1.24
% $TiO_{2p}$	2.53	5.08	5.35	5.90	3.83	2.6	4.48	4.1	3.5	4.3	2.56
Cas 1 : $V_p = V_v$											
$\Delta m/m$ 1	4%	-15%	30%	10%	-20%	12%	92%	2%	18%	20%	58%
$\Delta m/m$ 2	25%	1%	55%	32%	-5%	30%	124%				
Cas 2 : $\Delta mi/mi_v = 0$											
$\Delta V/V$ 1	-4%	18%	-23%	-9%	26%	-10%	-48%	-2%	-15%	-17%	-37%
$\Delta V/V$ 2	-20%	-1%	-35%	-24%	5%	-23%	-55%				

**Tableau 7: Calculs des variations de pourcentage massique de  $TiO_2$  (cas 1) et de volume de la couche de palagonite (cas 2) appliqués aux données de Stroncik et Schmincke (2001), Furnes (1984), Hay et Iijima (1968) et Zhou et Fyfe (1989).**



Faire l'hypothèse du caractère isovolumique de la couche de palagonite conduit dans la majorité des cas à un enrichissement en  $\text{TiO}_2$  (en général, autour de 20 %). En revanche, conserver une teneur en  $\text{TiO}_2$  constante implique une légère diminution de l'épaisseur de palagonite (autour de 15 %). Ces changements ne sont pas assez significatifs dans l'un ou l'autre cas pour pouvoir trancher en faveur d'une des hypothèses. De plus, les résultats montrent souvent une forte hétérogénéité au sein de la pellicule d'altération. Le titane et le fer peuvent avoir une certaine mobilité à petite échelle.

Les changements chimiques mis en jeu sont donc présentés suivant les deux normalisations (Tableau 8).

Oxyde	Cas 1	Cas 2
$\text{SiO}_2$	↘	↘
$\text{TiO}_2$	↗	=
$\text{Al}_2\text{O}_3$	↗ ↘	↘
$\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$	↗	~
$\text{MgO}$	↘	↘
$\text{CaO}$	↘	↘
$\text{Na}_2\text{O}$	↘	↘
$\text{K}_2\text{O}$	↗ (eau de mer) ↘ (eaux météoritiques)	↗ (eau de mer) ↘ (eaux météoritiques)
$\text{H}_2\text{O}$	↗	↗

**Tableau 8 : Changements chimiques relatifs du verre sain à la palagonite. Hypothèse du cas 1 : caractère isovolumique de la palagonite [Hay et Iijima, 1968 ; Jercinovic et al., 1990 ; Stroncik et Schmincke, 2001]. Hypothèse du cas 2 : Ti (et Fe) ont des teneurs constantes [Zhou et Fyfe, 1989 ; Jercinovic et al., 1990 ; Staudigel et Hart, 1983].**

Du point de vue chimique, la palagonite a des teneurs en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  plus faibles que le verre parent, alors que celles en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont plus élevées, quelles que soient les conditions d'altération. La teneur en  $\text{K}_2\text{O}$  augmente en eau de mer et diminue en eau douce. Cette couche est également amorphe [Stroncik et Schmincke, 2001].

▪ Phases secondaires

La palagonite fibreuse correspond à un état plus cristallisé de la pellicule d'altération des verres basaltiques. Les diffractogrammes peuvent conserver un signal amorphe, sur lequel se superposent des pics caractéristiques de smectites (nontronite, saponite) [Stroncik et Schmincke, 2001]. Elle est décrite comme plus intensément colorée, souvent finement laminée, légèrement à fortement biréfringente, translucide et anisotrope. La cristallisation a une structure fibreuse ou sphérique [Peacock, 1926 ; Staudigel et Hart, 1983 ; Stroncik et Schmincke, 2001]. La texture fibreuse évolue vers une smectite plus cristallisée [Jakobsson et Moore, 1986].

Sa composition chimique se caractérise par une teneur en  $\text{SiO}_2$  légèrement plus faible ou similaire, une teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plus faible, des teneurs très basses en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  mais beaucoup plus élevées en  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}_{\text{tot}}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  par rapport au verre parent. Comparées à la palagonite amorphe, les concentrations en éléments majeurs sont plus importantes, sauf pour  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}_{\text{tot}}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Pour les échantillons altérés en eau de mer, l'enrichissement en  $\text{MgO}$  marque la transformation progressive de la palagonite amorphe en smectite [Stroncik et Schmincke, 2001].



Environnement d'altération	Température	Phases	Références
Eaux météoritiques	Température ambiante	Smectites	Luo et Ebert (1998)
Eaux météoritiques	Température ambiante	Nontronite	Techer (1999)
Eaux des glaciers et météoritiques	< 4°C	Smectites (saponite, nontronite, beidellite, montmorillonite), chlorite, illite Zéolites (phillipsite, analcime, chabazite), Calcite Tobermorite (parfois)	Jercinovic et al. (1990)
Eaux météoritiques	5°C	<u>Verres &gt; 1 Ma</u> Smectites, céladonites Zéolites (chabazite, phillipsite, gyrolite, analcime, wairakite, laumontite, clinoptilolite) Calcite, opale <u>Verres &lt; 1 Ma</u> Smectites + ou - cristallisées Calcite	Le Gal (1999)
Eaux météoritiques	Sous-glaciaire	Smectites (saponite-Fe), kaolinite, illite ou muscovite Zéolites (chabazite)	Jercinovic et Ewing (1987)
Eaux météoritiques	Sous-glaciaire	Smectites Zéolites (chabazite, erionite)	Crovisier et al. (1992)
Eaux souterraines percolantes	Température ambiante (climat subtropical)	Zéolites (analcime, chabazite, gonnardite, natrolite, phillipsite, thomsonite, gismondine, erionite) Phyllosilicates (montmorillonite) Opale Carbonates de calcium (calcite, Mg calcite (entre 5 et 28 mol%), aragonite)	Hay et Iijima (1968)
Eaux continentales souterraines		Smectites (nontronite Mg-Al)	Eggleton et Keller (1982)
Eaux météoritiques de faible salinité	Conditions hydrothermales (300°C)	Mélange smectite – chlorite	Smith (1991)
Eau de mer	Conditions hydrothermales	Smectites (nontronite) Zéolites (analcime, phillipsite) Silicates de calcium (tobermorite) Plus ponctuellement opale, calcite, chabazite et xonotlite	Jakobsson et Moore (1986)
Eau de mer	Fonds océaniques 5°C	Mélange smectite / celadonite Carbonates	Staudigel et Hart (1983)
Eau de mer (rides océaniques)	Fonds océaniques 5°C	Smectites saponitiques Zéolites (phillipsite) Carbonates (calcite) Oxydes de fer et de manganèse	Zhou et Fyfe (1989)
Eau de mer (éch. dragués et forés)	Fonds océaniques 5°C	Smectites (Fe-saponites) Zéolites (phillipsite) Calcite Oxydes de fer et de manganèse	Jercinovic et Ewing (1987)
Exp. en eau pure	120 – 240°C	Smectites Analcime, thomsonite, garronite Carbonates de calcium Gyrolite, réyerite	Byers et al. (1986)

Tableau 9 : Phases secondaires d'altération des verres basaltiques.

La nature des phases cristallisées a été déterminée dans différents environnements (eau de mer, eaux souterraines ; eaux météoritiques ; conditions sous-glaciaires, hydrothermales) ou au laboratoire (Tableau 9). Quels que soient les environnements et les conditions d'altération, les phases cristallisées authigènes\* sont relativement similaires.

### 3. Verres rhyolitiques (obsidiennes)

Les verres rhyolitiques sont moins fréquents que les verres basaltiques. Ils sont souvent altérés en conditions aériennes. Du point de vue de leur composition, ils sont beaucoup plus riches en silice (> 66 % mass. SiO<sub>2</sub>) et donc plus résistants à l'altération [Dickin, 1981]. Les couches d'altération sont souvent très fines et difficiles à caractériser [Techer, 1999]. Beaucoup d'études expérimentales concernant ce type de verres se déroulent ainsi en conditions hydrothermales afin d'accélérer les processus [e.g. Shiraki et al., 1987 ; Thomassin et Iijima, 1988 ; Fiore et al., 2001 ; Kharkanis et al., 1980].

La Figure 10 décrit les différentes couches d'altération observées sur les obsidiennes.

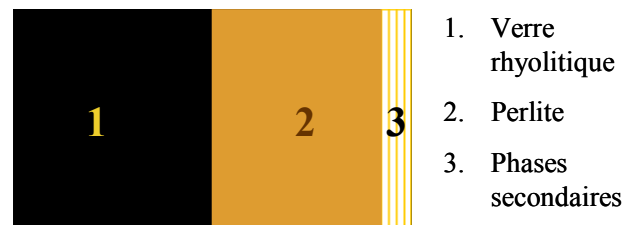


Figure 10 : Faciès d'altération d'un verre rhyolitique.

- La perlite

La perlite\* désigne la couche d'altération de l'obsidienne à l'interface avec le verre sain. Cette couche est hydratée. Beaucoup d'auteurs reportent une teneur en eau de 2 – 3 % massique. [Friedman et al., 1966 ; Lee et al., 1974 ; Jezek et Noble, 1978 ; Ericson, 1981 ; White, 1983]. Cette hydratation s'accompagne de variations des teneurs en alcalins. La teneur en Na<sub>2</sub>O diminue, alors que celle en K<sub>2</sub>O a tendance à augmenter [Jezek et Noble, 1978 ; Ericson, 1981].

- Phases secondaires

Les phases secondaires observées sur des échantillons naturels ou dans des expériences au laboratoire sont rapportées dans le Tableau 10. Il s'agit principalement de phyllosilicates et d'aluminosilicates.

Environnement d'altération	Température °C	Phases	Références
Eau pure	200 – 300	Muscovite (KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>19</sub> (OH) <sub>2</sub> )	Kharkanis et al. (1980) ; Allnatt et al. (1983)
MgCl <sub>2</sub>	100 – 200	Smectites (Fe-Mg)	Fiore et al. (2001)
Eau pure	300	Illite ou hydromuscovite	Thomassin et Iijima (1988)
Eau de mer	300	Smectites	Shiraki et al. (1987)
Eaux percolantes diluées	< 10	Aluminosilicate riche en Fe Hydroxyde d'aluminium	Magonthier et al. (1992)
Eau pure	150 - 225	Aluminosilicate amorphe, smectites	Kawano et al. (1993)

Tableau 10 : Phases secondaires d'altération des verres rhyolitiques.

#### 4. Verres archéologiques

Les études de l'altération de verres archéologiques s'inscrivent dans le cadre de la connaissance du comportement à long terme des verres nucléaires [Macquet et Thomassin, 1992 ; Cooper et Cox, 1996 ; Sterpenich, 1998, 2008 ; Sterpenich et Libourel, 2001, 2006 ; Roemich et al., 2003] ou ont une visée de conservation archéologique, ou du moins de compréhension de l'altération [Cox et Ford, 1989 ; Barbana et al., 2004 ; Longinelli et al., 2004 ; Dal Bianco et al., 2004, 2005 ; Silvestri et al., 2005].

En eau de mer, les fragments de verre provenant de l'épave *Julia Felix* au large de Grado (Italie) datant du II<sup>ème</sup> siècle après J.-C. ont été beaucoup étudiés [Barbana et al., 2004 ; Longinelli et al., 2004 ; Dal Bianco et al., 2004 et 2005 ; Silvestri et al., 2005]. Ces échantillons sont silico-sodo-calciques ( $\text{SiO}_2$  65-71 % mass,  $\text{Na}_2\text{O}$  15-20 % mass,  $\text{CaO}$  5-8 % mass, peu de Mg et K). L'observation optique et par MEB de coupes transversales montre que les épaisseurs d'altération mesurent entre 200 et 900  $\mu\text{m}$ . Elle se compose de deux zones : 1- une couche d'épaisseur entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , marquée par un appauvrissement en Na et en Cl, par un enrichissement en Si, en Al et en K et une teneur constante en Ca ; 2- une couche de produits d'altération, riches en Si, Al, K, Mg et Fe (XPS et EPMA), dont les analyses DRX n'ont pas permis l'identification de structures bien cristallisées. Les analyses mettent en évidence des couches riches en carbone, calcium et magnésium (carbonates) au sein des lamines d'altération.

Les échantillons retrouvés dans le sol présentent tous des caractéristiques très similaires [Cox et Ford, 1993 ; Roemich et al., 2003 ; Sterpenich, 1998 ; Sterpenich et Libourel, 2001 ; Macquet et Thomassin, 1992 ; Bertinello et al., 2002 ; Silvestri et al., 2005], notamment une couche d'altération qui a une structure laminée, avec trois types de phases :

- Les phases riches en Si et en Al qui forment un gel de silice hydraté. Elles sont appauvries en sodium et dans une moindre mesure en calcium.
- Les phases riches en Ca et P, qui correspondent à des phosphates de calcium.
- Les phases riches en manganèse et en éléments lourds, qui se développent postérieurement à la lamination et qui proviennent d'apports extérieurs.

La structure lamellaire, ainsi que les inclusions sont responsables de l'effritement et de la fragilité de la couche d'altération.

**L'ensemble des verres silicatés possède donc une phénoménologie relativement commune. Les couches d'altération observées sont : une fine couche de verre désalcalinisé (verre hydraté – zone noire dendritique – perlite), une phase amorphe (gel – palagonite) et des phases secondaires cristallisées (phyllosilicates, zéolites, oxyhydroxydes, silicates de calcium hydratés). La nature de ces dernières semblent plus dépendre des conditions d'altération (solution altérante, système ouvert / fermé) que de la composition du verre parent.**

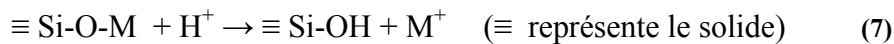
## C. Mécanismes d'altération

La phénoménologie de l'altération repose sur plusieurs mécanismes communs à l'ensemble des verres silicatés mais dont la contribution peut varier suivant la nature des verres et les conditions d'altération. Ces mécanismes vont être décrits, ainsi que les paramètres qui peuvent les influencer au premier ordre.

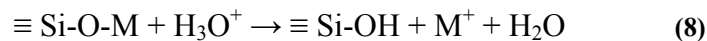
### 1. Interdiffusion ou échange d'ion et diffusion réactive

#### a. Description du mécanisme

Des études expérimentales pionnières [Rana et Douglas, 1961a, b] ont mis en évidence un relâchement préférentiel des alcalins en solution par rapport aux éléments formateurs de réseau lors de l'altération de verres silicatés alcalins. Cette lixiviation (ou "dissolution sélective\*") des cations modificateurs, en particulier des alcalins, est depuis attribuée à des réactions d'échange d'ions\* ou d'interdiffusion\* entre les protons de la solution et les alcalins du verre. Ce processus peut être décrit par les réactions chimiques ci-dessous [White et Claasen, 1980] :

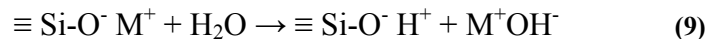


ou



où M est un alcalin : Na, Li, K...

D'autres auteurs [Smets et Lommen, 1983] ont avancé que la lixiviation était gouvernée par la diffusion de l'eau moléculaire suivant la réaction :



La nature de l'espèce hydrogénée qui diffuse au sein du verre est une question qui n'est pas complètement tranchée à l'heure actuelle, probablement du fait de la mise en jeu conjointe de plusieurs de ces espèces. Certaines études ont eu pour objet de mesurer le plus finement possible le rapport H/Na dans les couches de verre lixivié afin de s'orienter vers la réaction (7) (H/Na = 1), (8) (H/Na = 3) ou (9) (H/Na = 2). Ainsi, Lanford et al. (1979), par des techniques de résonance nucléaire, observent que trois atomes d'hydrogène ( $2,9 \pm 0,3$ ) sont substitués à un atome de sodium dans les couches de verre lixivié, en accord avec la réaction (8). Cependant, d'autres travaux mesurent des rapports H/Na différents. Houser et al. (1980), pour qui le rapport vaut 1,75, avancent un mécanisme de diffusion conjointe de  $\text{H}^+$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ . Les valeurs comprises entre  $2,0 \pm 0,3$  et  $3,2 \pm 0,4$  déterminées pour trois verres différents par Tsong et al. (1981) suggèrent plutôt la diffusion de plusieurs espèces ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). Ferrand et al. (2006) qui obtiennent un rapport H/(Na+Cs+Li) de  $2,6 \pm 0,3$  sur le verre SON68 en arrivent aux mêmes conclusions. Dran et al. (1989) mesurent également un rapport qui varie en fonction de la profondeur ( $\sim 2$  vers la surface,  $\sim 1$  à proximité du front d'altération), confirmant l'intervention de plusieurs espèces diffusantes. Par ailleurs d'autres expériences montrent que la pénétration de l'hydrogène est freinée par la présence de sodium en solution. Les auteurs invoquent un mécanisme d'échange  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  rapide, qui précède la pénétration de l'eau moléculaire (majoritairement impliquée dans le cas des expériences réalisées dans

NaCl). Ces études reconnaissent donc le rôle des molécules d'eau sans minimiser l'importance des espèces hydrogénées chargées.

Quelle que soit la nature de l'espèce hydrogénée échangée, le mécanisme d'interdiffusion, du fait de la consommation de protons ou de la création d'hydroxyles en solution, provoque une augmentation du pH.

**b. Détermination expérimentale des coefficients de diffusion**

La détermination des coefficients de diffusion se fait généralement par analyse des concentrations des éléments mobiles relâchés en solution. Les expériences ont souvent été réalisées sur des verres alcalins [e.g. Boksay et al., 1967, 1968], où les coefficients de diffusion sont élevés, ou dans des conditions qui visent à minimiser la dissolution, comme des solutions saturées initialement en silice [McGrail et al., 2001a ; Ferrand et al., 2006 ; Chave et al., 2007]. Chave (2008) confirme les valeurs de coefficient de diffusion issues des analyses de solution par des techniques de caractérisation du solide (ToF-SIMS<sup>8</sup>).

Les courbes d'évolution des concentrations des espèces diffusantes en solution ou dans le solide sont ajustées suivant différents modèles. Une revue détaillée de ces modèles est disponible dans Hellmann (1997). Un récapitulatif des modèles et des hypothèses sur lesquelles ils reposent est donné dans le Tableau 11 ci-dessous et développé par la suite.

	Hypothèses		Modèle
→ Interface initiale fixe	-----	-----	→ Loi de Fick
→ Interface mobile	→ D <sub>H</sub> = D <sub>Na</sub>	→ Etat stationnaire-----	→ Boksay
		→ Fonction du temps--	→ Boksay
	→ D <sub>H</sub> ≠ D <sub>Na</sub>	→ Etat stationnaire-----	→ Doremus
		→ + facteur structural--	→ Lanford

**Tableau 11 : Récapitulatif des principales hypothèses des modèles d'ajustement des coefficients de diffusion.**

- La 2<sup>nde</sup> loi de Fick

Dans le cas de la diffusion 1D dans un solide semi-infini ( $x' > 0$ ), la seconde loi de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x'} \left( D \frac{\partial C}{\partial x'} \right) \tag{10}$$

où  $C$  est la concentration des espèces diffusantes,  $t$  le temps,  $x'$  l'épaisseur de diffusion et  $D$  le coefficient de diffusion.

La solution donnée ci-dessous [Crank, 1975] suppose que  $D$  est constant et satisfait la condition limite  $C = C_0$  pour  $x' = 0$  et  $t > 0$  et la condition initiale  $C = 0$  pour  $x' > 0$  et  $t = 0$ . Elle donne la concentration normalisée de H ou de Na en fonction du temps et de la profondeur pour un coefficient de diffusion donné :

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc} \frac{x'}{2\sqrt{D_H t}} \tag{11}$$

<sup>8</sup> Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry

Ce modèle ne prend pas en compte le retrait constant de l'interface fluide-solide durant la dissolution. Il ne peut être appliqué que dans les premiers stades de l'altération, où la vitesse de diffusion est très grande, ou quand la dissolution devient très lente.

▪ Modèle de [Boksay et al. \(1967, 1968\)](#)

Ce modèle tient compte du déplacement de l'interface (dissolution) en effectuant un changement de variable :  $x = x' - at$  où  $x$  est l'épaisseur de diffusion,  $x'$  l'épaisseur totale de verre altéré et  $a$  la vitesse de retrait. La loi de Fick s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + a \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (12).$$

A l'état stationnaire,  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ .  $C_H$  et  $C_{Na}$  sont les concentrations normalisées par rapport au bulk et  $D_H$  et  $D_{Na}$  sont constants.

Les conditions aux limites sont :

- pour l'hydrogène,  $x = 0 \rightarrow C_H = 1$  ;  $x = \infty \rightarrow C_H = 0$  ;  $\frac{\partial C_H}{\partial x} = 0$
- pour le sodium,  $x = 0 \rightarrow C_{Na} = 0$  ;  $x = \infty \rightarrow C_{Na} = 1$  ;  $\frac{\partial C_{Na}}{\partial x} = 0$ .

La double intégration conduit alors aux solutions :

$$C_H = \exp\left(-\frac{ax}{D}\right) \text{ et } C_{Na} = 1 - \exp\left(-\frac{ax}{D}\right). \quad (13).$$

Ce modèle conduit à une forme exponentielle des profils de concentrations des espèces diffusantes dans le solide, alors que l'on observe généralement une allure sigmoïdale.

[Boksay et al. \(1968\)](#) expriment la vitesse de relâchement des ions alcalins en fonction du temps :

$$\frac{dQ}{dt} = ca \left[ 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erf}(s) \right] + c \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \exp(-s^2) \quad \text{avec } s = \frac{x - at}{\sqrt{(4Dt)}} \quad (14).$$

avec  $Q$  la perte de masse de l'alcalin en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $c$  la concentration initiale de l'alcalin dans le verre  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $a$  la vitesse de retrait en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Le modèle de [Mularie et al. \(1979\)](#), repris par [McGrail et al. \(1984\)](#) introduit un nouveau terme correctif, qui correspond aux interactions électrostatiques. Mais du point de vue mathématique, cela revient à une expression comparable à celle de Boksay :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (15)$$

où  $v$  la vitesse des alcalins dépend de  $\mu$  la mobilité et de  $E$  le champ électrostatique ( $v = \mu E$ ).

- Modèle d'interdiffusion [Doremus, 1975]

Ce modèle considère que la diffusion de H n'est pas indépendante de celle de Na, du fait des observations expérimentales de profils anti-corrélés [Dran et al., 1989]. Les coefficients de diffusion ne sont donc pas constants et varient avec le temps et la profondeur. Le coefficient d'interdiffusion s'exprime alors :

$$D_{id} = \frac{D_{Na}D_H}{C_{Na}D_{Na} + (1 - C_{Na})D_H} = \frac{D_{Na}}{1 + C_{Na}b} \quad \text{avec } b = \frac{D_{Na}}{D_H} - 1 \quad (16)$$

La solution de l'équation de diffusion (substitution de D par  $D_{id}$  et double intégration) est :

$$C_{Na} = \frac{1 - \exp(-ax / D_H)}{1 + b \cdot \exp(-ax / D_H)} \quad (17).$$

Ce modèle donne un profil sigmoïdal pour  $D_{Na}/D_H > 1$  (car H participe à d'autres réactions). La valeur de  $D_H$  joue un rôle dominant dans la détermination de la lixiviation du sodium et des épaisseurs de pénétration.

- Incorporation d'un facteur structural  $\alpha$  [Lanford et al., 1979]

L'introduction du facteur  $\alpha$  est un moyen mathématique pour augmenter la mobilité de l'espèce diffusante près de l'interface, sans augmenter les valeurs des coefficients de diffusion. Du point de vue physique, cela correspond à une augmentation de la dépendance à la concentration du coefficient d'interdiffusion. Quand la zone progresse, la région proche de l'interface devient plus ouverte. L'influence de  $\alpha$  diminue avec la profondeur. Le nouveau coefficient de diffusion prend la forme :

$$\tilde{D}_\alpha = (1 + \alpha C_H)D_{id} = \frac{1 + \alpha C_H}{1 + b C_H} D_H \quad (18).$$

Sa résolution (substitution de D par  $D_\alpha$  et double intégration) donne une relation pour déterminer  $D_H$  en fonction de l'épaisseur :

$$-ax / D_H = \ln(C_H) + \frac{\alpha - b}{b} \ln[(1 + b C_H)/(1 + b)] \quad (19).$$

- Réactions chimiques réversibles et irréversibles

Hellmann (1997) postule que l'interdiffusion n'est pas le seul processus associé à la pénétration des  $H^+$ . Ceux-ci participent aux réactions d'hydrolyse (de manière réversible ou non), ce qui diminue la concentration des espèces libres pour diffuser. Il est alors possible d'introduire un terme de concentration en protons immobilisés par ces réactions chimiques.

### c. Paramètres influençant la vitesse de diffusion

Le mécanisme de diffusion dépend de plusieurs paramètres liés à la structure du verre et à la chimie de la solution.

- Influence de la composition du verre

L'écriture de la constante d'équilibre qui décrit l'échange d'ions (7), montre qu'elle dépend du site d'échange et de sa distribution de charge électronique [Bunker, 1987, 1994] :



$$K = \frac{[Si-OH][Na^+]}{[Si-ONa][H^+]} \quad (20)$$

Or la réactivité des sites de protonation est différente suivant la nature des sites (Figure 11).

La Figure 11 représente le pourcentage de sites protonés, calculé à partir des constantes d'équilibre connues, pour différents sites : les groupes silanols, les sites anioniques tétraédriques  $AlO_4^-$  et  $BO_4^-$  et les sites d'oxygène non pontant de verres phosphates. Pour les groupes silanols, l'échange est très faible pour un pH supérieur à 12, alors qu'il est complet en dessous de pH 8. Les autres groupes sont plus résistants à la lixiviation. Ces différences de réactivité suivant les sites induisent des différences structurales et de réactivité en fonction de la composition des verres. Dans les verres silicatés alcalins simples, tous les cations modificateurs sont compensés par des oxygènes non pontants. En revanche, dans les verres boro et aluminosilicatés alcalins, les cations modificateurs peuvent servir de compensateurs de charge aux sites  $BO_4^-$  et  $AlO_4^-$  en plus des oxygènes non pontants [Smets et Lommen, 1981a, b]. D'après la Figure 11, à pH 8, la fraction de  $Na^+$  associée aux oxygènes non pontants est lixiviée, alors que la fraction associée aux sites  $BO_4^-$  et  $AlO_4^-$  n'est pas touchée.

De plus, la protonation des liaisons Al-O-Si et B-O-Si catalyse leur hydrolyse car il est difficile d'échanger des cations modificateurs associés aux sites  $AlO_4^-$  et  $BO_4^-$  sans attaquer les liaisons covalentes reliant les formateurs [Bunker, 1987, 1994]. Cela permet d'expliquer certains comportements comme le relâchement conjoint du bore, pourtant formateur du réseau, et du sodium ou du lithium, éléments mobiles, en solution dans le cas de verres borosilicatés [Grambow et Müller, 2001 ; Chave et al., 2007], où le rapport  $Na / (Al + B^{IV})$  est proche de l'unité [McGrail et al., 2001b].

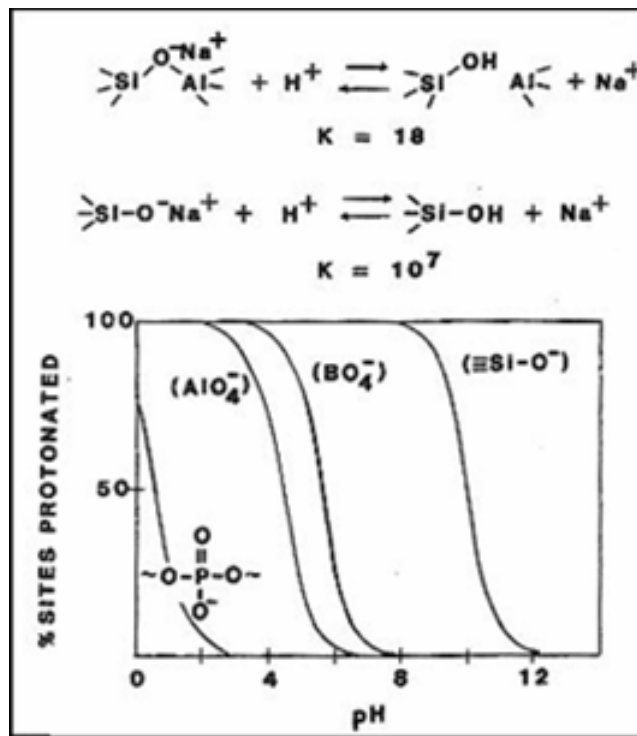


Figure 11 : Calculs de l'échange d'ions entre les sodium et les protons sur différentes structures anioniques dans le verre en fonction du pH de la solution [Bunker, 1994].



Ces différences de réactivité des sites justifient également les variations de coefficients de diffusion apparents, mesurés à partir des analyses des éléments relâchés en solution, pour des verres de composition différente.

Composition du verre	D en m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	Température en °C	pH	Référence
Si-Na	10 <sup>-16</sup> - 10 <sup>-14</sup> 10 <sup>-14</sup>	60 – 100 30	eau pure 4.9	Rana et Douglas (1961b) Houser et al. (1980)
Si-Na-Ca	10 <sup>-17</sup> 10 <sup>-19</sup> - 10 <sup>-17</sup>	90 60-100	eau pure eau pure	Lanford et al. (1979) Rana et Douglas (1961b)
Vitreaux médiévaux potassiques	10 <sup>-17</sup> - 10 <sup>-18</sup>	T° ambiante		Sterpenich et Libourel (2006)
Vitreaux médiévaux sodiques	10 <sup>-20</sup>	T° ambiante		
Si-Na-Al	10 <sup>-18</sup> - 10 <sup>-19</sup> 10 <sup>-16</sup>	70 25	eau pure eau pure	Smets et Lommen (1982) Boksay et al. (1975) Smit et Stein (1979)
Verres borosilicatés alcalins	10 <sup>-17</sup> - 10 <sup>-18</sup>	90	9,5	McGrail et al. (1984)
SON68	10 <sup>-21</sup> - 10 <sup>-22</sup> 10 <sup>-21</sup> - 10 <sup>-24</sup>	90 30 – 90	7 – 10 7 – 10	Ferrand et al. (2006) Chave et al. (2007)
Obsidienne	10 <sup>-22</sup>	22	eau pure	Friedman et al. (1966)

**Tableau 12 : Valeurs approximatives des coefficients de diffusion pour des verres de compositions différentes.**

Les valeurs de coefficient de diffusion peuvent être difficiles à comparer, dans la mesure où elles sont issues de modèles, de techniques de mesure et de conditions d'altération différentes, mais on peut donner quelques ordres de grandeur (Tableau 12). Globalement les coefficients de diffusion des verres boro- et aluminosilicatés sont plus faibles que ceux des autres verres silicatés, riches en alcalins.

▪ Influence de la température

La dépendance de la vitesse de l'échange d'ions ( $v$ ) ou du coefficient de diffusion ( $D$ ) vis-à-vis de la température suit une loi d'Arrhenius qui permet de déduire l'énergie d'activation ( $E_a$ ) du processus :

$$\ln(v) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (21)$$

$$\ln(D) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (22)$$

où  $A$  est un terme préexponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation en J·mol<sup>-1</sup>,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température en K.

Les différentes valeurs rencontrées dans la littérature sont mentionnées dans le Tableau 13. Il est nécessaire de bien distinguer les énergies d'activation de la vitesse de diffusion ( $v$ ) et du coefficient de diffusion ( $D$ ), qui sont liés par la relation suivante :

$$v = 2\rho\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (23)$$

Au-delà des ajustements des points expérimentaux qui peuvent varier suivant si on utilise une loi linéaire ( $v$ ) ou parabolique ( $D$ ), la différence entre (21) et (22) introduit un facteur 2 sur l'énergie d'activation. Ainsi [Chave et al. \(2007\)](#) déterminent une énergie d'activation pour le verre SON68 de  $86,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à partir des coefficients de diffusion et de  $36,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à partir des cinétiques de diffusion.

[McGrail et al. \(2001a\)](#) calculent cette valeur à partir de la formule suivante :

$$E_a = E_b + E_x \quad (24)$$

où  $E_b$  est l'énergie de liaison d'un atome de Na à un site non-pontant et  $E_s$  l'énergie de contrainte élastique associée à la distorsion du réseau vitreux pour déplacer un atome de sodium de sa position d'équilibre.

Ces valeurs (Tableau 13) sont plus élevées que pour un processus de diffusion dans un liquide ( $\sim 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à cause des interactions complexes entre l'eau et les protons et de la nature des liaisons du sodium dans le réseau, qui peut être modificateur de réseau ou compensateur de charge. Les données de [McGrail et al. \(2001a\)](#) montrent par exemple que le relâchement de sodium est plus difficile quand le contenu en aluminium augmente dans le verre, à cause du changement de nature des liaisons du sodium dans le réseau (modificateurs→compensateurs).

Composition du verre (% massique)	pH	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Référence	A partir de
33,7 Na <sub>2</sub> O, 66,3 SiO <sub>2</sub>	8	33.6	<a href="#">McGrail et al. (2001a)</a>	V
8,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 34,3 Na <sub>2</sub> O, 57,7 SiO <sub>2</sub>	8	38.4		
15,6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 35,1 Na <sub>2</sub> O, 49,3 SiO <sub>2</sub>	8	43.2		
22,7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 34,9 Na <sub>2</sub> O, 42,4 SiO <sub>2</sub>	8	48.5		
14 Na <sub>2</sub> O, 10 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 76 SiO <sub>2</sub>	9,5 (90°C)	74.5	<a href="#">McGrail et al. (1984)</a>	D
14 Na <sub>2</sub> O, 10 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 73 SiO <sub>2</sub> , 3 CaO		86.2		
14 Na <sub>2</sub> O, 10 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 68 SiO <sub>2</sub> , 3 CaO, 5 ZnO		89,5		
14 Na <sub>2</sub> O, 10 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 59 SiO <sub>2</sub> , 3 CaO, 5 ZnO, 9 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		84,1		
14 Na <sub>2</sub> O, 10 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 57 SiO <sub>2</sub> , 3 CaO, 5 ZnO, 9 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2 ZrO <sub>2</sub>		84,9		
Verre nucléaire PNL-3008 15,4 Na <sub>2</sub> O, 11,2 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 43,5 SiO <sub>2</sub> , 2,9 CaO, 5,2 ZnO, 12,1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4,8 TiO <sub>2</sub> , 2,4 NiO, 0,5 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		84,9		
Verre nucléaire PNL-7668 14,2 Na <sub>2</sub> O, 8,98 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 42,3 SiO <sub>2</sub> , 2,2 CaO, 3,27 ZnO, 9,16 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,76 ZrO <sub>2</sub> , 2,96 TiO <sub>2</sub> , 1,85 MoO <sub>3</sub> , 0,19 NiO, 0,43 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4,11 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,40 Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,06 Cs <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5,90 autres	83,2			
Verre SON68	8 (90°C)	36,7	<a href="#">Chave et al. (2007)</a>	V
		86,3		D
Obsidienne (échantillons naturels et expériences en eau pure)	-	80	<a href="#">Friedman et al. (1966)</a>	D
Obsidiennes	eau pure	81-90	<a href="#">Friedman et Long (1976)</a>	D

Tableau 13 : Energies d'activation de la vitesse d'échange d'ions pour différents verres et expériences.

▪ Influence du pH

[Bunker \(1994\)](#) montre que la constante d'équilibre (20) de la réaction d'échange d'ions dépend également de la concentration en  $H^+$ . Si le pH augmente, l'importance de l'échange d'ions diminue. Cette expression fait également apparaître la dépendance à la réactivité des sites de surface, qui varie en fonction du pH (Figure 11).

Ainsi [Chave et al. \(2007\)](#) déterminent une relation de dépendance du coefficient de diffusion ( $D$ ) au pH pour le verre SON68 à 50°C qui vaut :

$$D(m^2 \cdot s^{-1}) = 2,29 \cdot 10^{-25} [OH^-]^{-0,35 \pm 0,03} \quad (25)$$

Le coefficient de diffusion décroît d'un facteur 4 quand le pH passe de 8 à 10.

Pour les obsidiennes, [White et Claasen \(1980\)](#) paramètrent une loi de dépendance en pH (entre 4,82 et 6,96) à 25°C. Le coefficient de dépendance à la concentration de  $[OH^-]$  est de -0,493.

▪ Influence de la composition chimique de la solution

Les résultats concernant l'influence de la force ionique et de la chimie de la solution sur l'échange d'ions sont contradictoires, probablement à cause de la complexité des effets associés à ces paramètres.

L'expression de la constante d'équilibre (20) de la réaction d'échange d'ions est également fonction de la concentration de  $Na^+$ . Si cette concentration en solution est élevée (par exemple dans une solution de NaCl), elle peut alors inhiber la réaction d'échange [[Bunker, 1994](#) ; [Petit et al., 1990](#) ; [White et Claasen, 1980](#) ; [Roggendorf, 1991](#)].

Les ions présents en solution peuvent également entrer en compétition avec les protons. Cet effet a été envisagé pour des minéraux tels que les feldspaths ( $KAlSi_3O_8$ ) [[Stillings et al., 1995](#)]. Les auteurs constatent par des expériences de titration de surface que la concentration en  $H^+$  échangé diminue quand la concentration de NaCl augmente, alors qu'il n'y a pas d'effet en présence de  $(CH_3)_4NCl$ . La dépendance à la force ionique semble donc être due à l'inhibition de l'échange  $K^+ / H^+$  car les ions  $Na^+$  peuvent s'échanger avec  $K^+$ .

[McGrail et al. \(1986\)](#) et [Pederson et al. \(1993\)](#) ont aussi montré que les vitesses d'échange d'ions pour des verres silicatés alcalins étaient significativement plus faibles dans des solutions saturées en NaCl que dans l'eau pure. Ces vitesses sont identiques, en revanche, au pH du point isoélectrique ( $pH_{pie} = 2,3$ ). La différence est beaucoup moins marquée pour les verres aluminosilicatés alcalins, où les potentiels électriques de surface sont plus faibles car leur point isoélectrique est plus élevé ( $pH_{pie} = 4,1-4,4$ ) et plus proche du pH des expériences ( $pH = 6$ ). Pour [Pederson et al. \(1993\)](#), la force ionique agit sur la charge électrique de surface et sur la concentration en hydrogène proche de cette surface, suivant la relation :

$$[H^+_{surface}] = [H^+_{solution}] \exp\left(-\frac{e\Psi_0}{kT}\right) \quad (26)$$

où  $e$  est unité de charge standard,  $\Psi_0$  le potentiel de surface électrique,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.  $\Psi_0$  est dépendant de la nature de la surface du solide, du pH, de la concentration d'électrolyte et de la température. La surface est chargée négativement

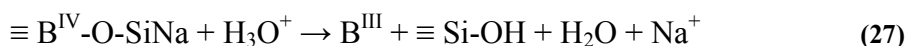
quand  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pie}}$ . La présence de NaCl rend le potentiel de surface plus négatif et diminue donc la concentration de  $\text{H}^+$  à proximité de la surface, ce qui peut ralentir l'échange d'ions.

En revanche, [Chave et al. \(2007\)](#) ne notent pas de différence significative en fonction de la force ionique. Les coefficients de diffusion du verre SON68 sont très similaires pour des conditions d'altération identiques pour des valeurs de force ionique  $< 0,005 \text{ M}$  et  $0,27 \text{ M}$ . [Gislason et Eugster \(1987\)](#) font le même constat. Les incertitudes sur les analyses sont relativement importantes du fait des fortes concentrations initiales en solution mais il n'y a pas de ralentissement du relâchement de Na dans des solutions de NaCl ( $< 0,01 \text{ M}$ ) pour les verres basaltiques.

Ces conclusions contradictoires résultent probablement des influences différentes que peuvent avoir la composition du verre (sur le gradient de concentration entre le verre et la solution), les rôles structuraux des éléments et les conditions de pH.

#### d. Echange d'ion, diffusion réactive et dissolution

Dans le cas des verres borosilicatés, l'échange d'ions peut conduire à une réorganisation locale de la structure. [Geneste et al. \(2006\)](#) montrent par des simulations *ab initio* que la substitution des Na compensateurs de charge associés aux tétraèdres  $\text{BO}_4$  par les protons altère directement la structure covalente du verre car le proton ne peut pas jouer le rôle de compensateur de charge dans ces verres. Cela conduit à la rupture d'une liaison covalente et fait passer le bore d'une coordinence IV à III.



L'échange d'ions cause donc une réorganisation locale de la couche lixiviée. C'est pourquoi les processus de diffusion, notamment dans les verres borosilicatés, ne peuvent se résumer à de simples réactions d'échange. [Bunker \(1987\)](#) suggère même que la lixiviation du sodium est plutôt due à de l'hydrolyse dans ce cas, puisque l'échange d'ions s'accompagne de la rupture des liaisons Al-O ou B-O. Certains auteurs préfèrent eux parler de "diffusion réactive"\* pour qualifier le comportement du bore dans les verres nucléaires [[Chave et al., 2007](#) ; [Frugier et al., 2008](#)].

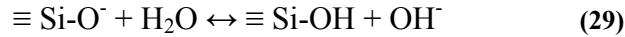
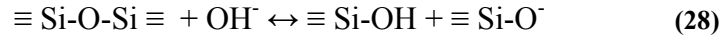
L'échange d'ions peut aussi être vu comme l'hydrolyse des oxydes alcalins, dans la mesure où la dissolution d'un (hydr)oxyde seul se produit via une réaction d'échange, qui rompt une liaison cation – oxygène, alors remplacée par une liaison proton – oxygène [[Casey, 1991](#)]. Cette vision, adoptée notamment par [Oelkers \(2001\)](#) permet de généraliser ces réactions aux alcalino-terreux (ex. Ca, Mg), qui sont eux aussi relâchés préférentiellement mais à des vitesses inférieures à celles des alcalins dans certaines conditions (pH acides) [[Guy et Schott, 1989](#)].

**Le mécanisme de diffusion correspond à un échange d'ions entre un élément mobile et une espèce hydrogénée ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) qui rompt la liaison entre cet élément mobile et l'oxygène et peut initier la rupture d'autres liaisons (e.g. B-O) (diffusion réactive). Le coefficient de diffusion est fortement dépendant du pH ( $\sim -1$  ordre de grandeur pour  $+2$  unités pH) et de la température ( $E_a \sim 80 \text{ kJ/mol}$ ). Dans l'état actuel des connaissances, cette valeur ne peut pas être déterminée *a priori* et doit être mesurée expérimentalement.**

## 2. Hydrolyse du réseau vitreux

### a. Description du mécanisme

L'hydrolyse du réseau vitreux s'attaque aux liaisons pontantes (Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O-Zr...) et modifie le réseau silicaté suivant les réactions :



La réaction dépend du caractère nucléophile de l'eau et est donc facilitée en milieu basique.

### b. Paramètres influençant la vitesse de dissolution initiale

Pour l'instant, nous ne considérerons que les paramètres qui peuvent influencer sur la vitesse d'hydrolyse initiale (ou vitesse loin de l'équilibre), sans tenir compte des rétroactions engendrées par le relâchement de certains éléments en solution.

- Influence de la composition du verre

La vitesse initiale est un paramètre qui dépend intrinsèquement de la composition et de la structure du verre. Cette vitesse diminue avec le **degré de polymérisation** du verre. La Figure 12 montre que l'augmentation du degré de dépolymérisation entraîne un accroissement de la vitesse de dissolution [De Combarieu, 2007].

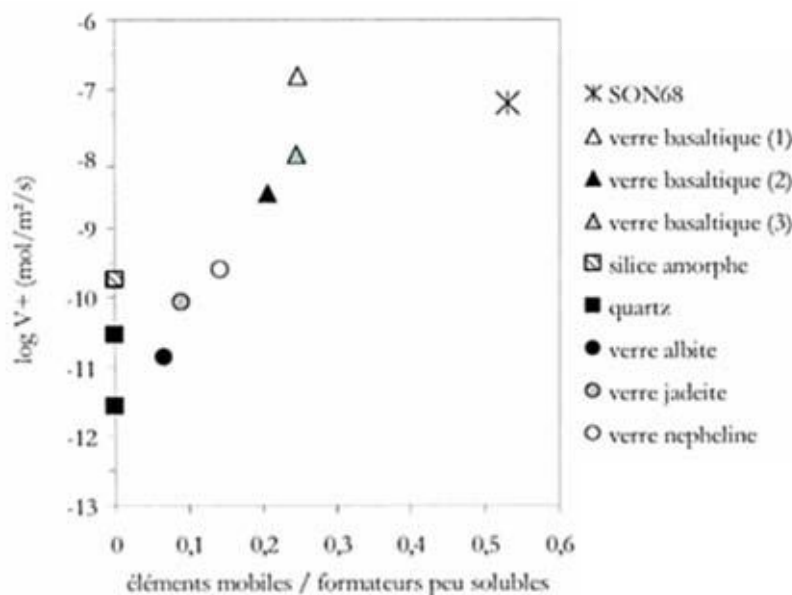


Figure 12 : Variation de la vitesse de dissolution en fonction du rapport éléments mobiles / formateurs peu solubles à T = 90°C et pH ~ 6-7 [De Combarieu, 2007] : SON68 [Advocat, 1991], verre basaltique (1) [Techer et al., 2001b], (2) [Oelkers et Gislason, 2001], (3) [Daux et al., 1997], silice amorphe [Icenhower et Dove, 2000], quartz [Knauss et Wolery, 1988 ; Van Lier et al., 1960].

Ce degré de polymérisation décroît avec la présence de modificateurs de réseau et augmente avec la teneur en silice. Frugier et al. (2005) constatent que plus les verres du domaine R7T7 contiennent d'alcalins et d'alcalino-terreux (et donc un NBO<sup>9</sup> élevé), plus la valeur de la

<sup>9</sup> Cet acronyme désigne le nombre d'oxygènes non pontants qui peut être défini comme :  $NBO = \sum_{i=1}^i nM_i^{n+}$

avec  $M_i^{n+}$  le nombre de chaque cation modificateur de réseau  $i$  (déduction faite du nombre de compensateurs de charges) et  $n$  la charge du cation.

vitesse initiale est élevée. [Wolff-Boenisch et al. \(2004\)](#) déterminent également des relations empiriques qui corrént la vitesse de dissolution de différents verres volcaniques à leur teneur en silice initiale.

[Criscenti et al. \(2006\)](#) constatent que le logarithme des vitesses de dissolution de nombreux silicates et aluminosilicates, données disponibles dans la littérature, décroît également linéairement avec la **connectivité** ou le nombre moyen d'oxygènes pontants par tétraèdre ( $n$ ), souvent notée  $Q^n$ . Les calculs *ab initio* de [Pelmenschikov et al. \(2000, 2001\)](#) sur l'hydrolyse d'une liaison Si-O<sub>pontant</sub> par une molécule d'eau montrent que les énergies d'activation augmentent avec l'état de polymérisation (71, 92, 138 et 205 kJ·mol<sup>-1</sup> pour Q<sup>1</sup>Si, Q<sup>2</sup>Si, Q<sup>3</sup>Si et Q<sup>4</sup>Si respectivement).

Les vitesses de dissolution sont plus élevées pour les verres que pour leur équivalent cristallin [cf. revue exhaustive de [Wolff-Boenisch et al. \(2006\)](#) des vitesses de dissolution des minéraux et des verres silicatés (à pH 4)] car la **crystallinité** a un effet sur la polymérisation des liaisons Si-O, en augmentant l'ordre à longue distance par rapport aux structures amorphes. Les différences entre les polymorphes de silice sont d'ordre cristallographique et correspondent à différents degrés de polymérisation (enchaînement des tétraèdres).

Plusieurs **approches thermodynamiques** ont été développées afin de pouvoir prédire l'altérabilité des verres.

[Feng et Barkatt \(1988\)](#) ont postulé que la vitesse de dissolution initiale est reliée à l'énergie totale de formation du verre ( $\Delta H$ ), qui correspond à la somme des énergies de formation de chaque oxyde en tenant compte de leur fraction molaire et de leur rôle structural. Ils établissent une relation empirique entre la vitesse de dissolution de verres nucléaires, en grande majorité, et  $\Delta H$ . [Jégou \(1998\)](#) montre cependant que ce modèle n'est pas capable de rendre compte des effets de l'introduction de fortes quantités d'aluminium dans le verre.

Le modèle de [Paul \(1977\)](#) est basé sur le calcul de l'énergie libre d'hydratation du verre ( $\Delta G_{hydr.}$ ), considéré comme un mélange de silicates et d'oxydes. Ce modèle a été appliqué à différents types de verres (naturels, médiévaux et nucléaires) par [Jantzen et Plodinec \(1984\)](#), à des verres archéologiques par [Cox et Ford \(1993\)](#) et aux verres nucléaires SON par [Tovena et al. \(1994\)](#). Plus l'énergie libre d'hydratation d'un verre est négative, moins il est durable et plus il se dissout rapidement. Il n'est pas applicable pour toutes les compositions, notamment pour des fortes teneurs en bore [[Tovena et al., 1994](#)].

A l'heure actuelle, si ces modèles permettent de dégager des tendances au sein d'un domaine de composition restreint, ils ne sont en revanche pas capables de donner une valeur de vitesse initiale *a priori* sur une large gamme de composition. Il est donc nécessaire de mesurer expérimentalement cette vitesse.

- Influence de la température et énergie d'activation

La dissolution\* implique deux étapes : le transport des espèces aqueuses vers et à partir de la surface du solide et les réactions de surface. [Guy et Schott \(1989\)](#) ont déterminé en fonction de la température et du pH laquelle de ces étapes était limitante dans le cas d'un verre basaltique (Figure 13). La majorité des études sur les verres nucléaires et basaltiques se situent dans le cas où la dissolution du verre est contrôlée par des réactions de surface.



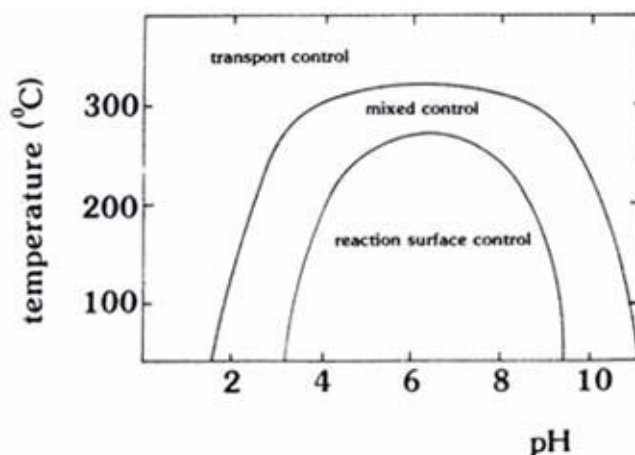


Figure 13 : Processus (transport / réactions de surface / mixte) qui contrôlent la cinétique de dissolution des verres basaltiques en fonction de la température et du pH [Guy et Schott, 1989].

Comme pour la diffusion, la vitesse d'hydrolyse montre une dépendance vis-à-vis de la température, qui suit une loi d'Arrhenius et qui permet de déduire l'énergie d'activation ( $E_a$ ) :

$$\ln(V_0) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (30)$$

Ces valeurs sont généralement comprises entre 50 et 90  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Tableau 14) et caractéristiques des réactions de surface des minéraux silicatés. Il ne semble pas y avoir de lien entre l'énergie d'activation et la connectivité du réseau ( $n = 2$  pour les pyroxènes, 2,5 pour les amphiboles, 3 pour les phyllosilicates et les feldspaths alcalins, après lixiviation de Al, et 4 pour le quartz) des minéraux [Criscenti et al., 2006].

Minéral	Groupe	pH	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Référence
Quartz		Eau pure	49-77	Rimstidt et Barnes (1980)
Albite	Feldspaths-Na	3	86	Helgeson et al. (1984)
	Feldspaths-K	3	79	Helgeson et al. (1984)
Néphéline	Feldspathoïdes	3	73	Tole et al. (1986)
		5	53	
		7	64	
		11	77	
Enstatite	Orthopyroxènes	6	49	Schott et al. (1981)
Diopside	Clinopyroxènes	1-3.5	95	Chen et Brantley (1998)
Anthophyllite	Amphiboles	1-3.5	79	Chen et Brantley (1998)
Verre basaltique		8,4	72,4	Techer et al. (2001b)
Verre SON68		8,4	71	Delage et Dussossoy (1991)

Tableau 14 : Energies d'activation déterminées expérimentalement pour différents minéraux et verres silicatés.

Criscenti et al. (2006) déterminent les énergies d'activation associées à l'hydrolyse des liaisons  $\text{Si-O}_{\text{pontant}}$  en fonction du degré de polymérisation ( $Q^n$ ) par calculs ab initio. Ils espèrent ainsi pouvoir trouver le mécanisme de réaction qui contrôle la vitesse de dissolution macroscopique. Pour une liaison  $Q^3\text{Si-O}_{\text{pontant}}$ , l'énergie d'activation est  $\sim 125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , en accord avec les valeurs déterminées par Pelmenschikov et al. (2000, 2001). Ces résultats suggèrent que les énergies d'activation mesurées expérimentalement ne correspondraient pas à l'hydrolyse d'une liaison  $Q^3\text{Si-O}_{\text{pontant}}$ , mais plutôt à celle d'une liaison  $Q^2\text{Si}$  ( $\sim 74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

D'après cette étude, la rupture de ces liaisons Q<sup>2</sup>Si serait l'étape limitant la vitesse de dissolution de ces minéraux.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux d'Oelkers (2001), qui décrit la dissolution des minéraux silicatés multi-oxydes et des verres comme une série d'étapes de dissolution d'(hydr)oxydes simples. La vitesse de dissolution de ces (hydr)oxydes est donnée suivant l'ordre décroissant :

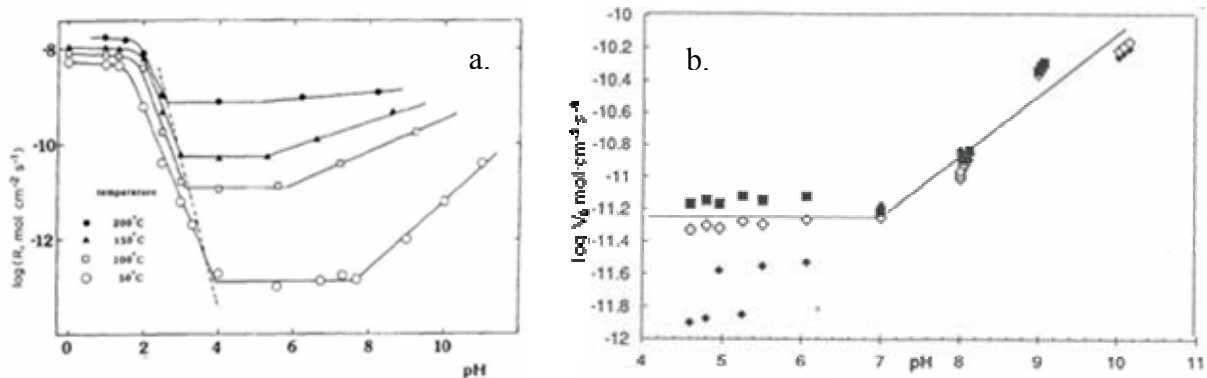


Suivant cette approche, la dissolution est une séquence de réactions d'échange cations-H puis de rupture des liaisons Si-O [Dove et Crerar, 1990] jusqu'à dissolution complète du réseau. On peut ainsi déduire le mécanisme de dissolution de la structure du verre. La dernière étape qui détruit le réseau, en général de manière irréversible, contrôle la vitesse. Dans certains cas, la rupture des liaisons Si-O n'a pas besoin de se produire car la réaction d'échange cation-H suffit à la dissolution du réseau. Ainsi l'échange Al-H contrôle la dissolution des feldspaths alcalins, de la muscovite, de la kaolinite et du verre basaltique ; l'échange Mg-H celle de l'enstatite ; l'échange Ca-H celle de la wollastonite et de l'anorthite.

Il n'est cependant pas évident que l'énergie d'activation du mécanisme global soit uniquement dépendante de la réaction élémentaire limitante et non de l'ensemble des énergies d'activation élémentaires. Il devient alors difficile de déduire un mécanisme d'une valeur d'énergie d'activation.

▪ Influence du pH

Guy et Schott (1989) ont déterminé la dépendance de la vitesse initiale de dissolution du verre basaltique (VB) à différentes températures (Figure 14a). Advocat et al. (1991) ont effectué le même exercice sur le verre SON68 (Figure 14b) à 90°C.



Verre	Température (°C)	Pente en milieu acide	Pente en milieu basique
VB	50	2	0,72
VB	100	2,05	0,35
VB	150	1,90	0,27
VB	200	1,70	0,06
SON68	90	-	0,41 ± 0,02

Figure 14 : Dépendance en pH de la vitesse de dissolution (a) du verre basaltique (VB) à différentes températures (50, 100, 150 et 200°C) [Guy et Schott, 1989] et (b) du verre nucléaire SON68 à 90°C [Advocat et al., 1991]. Les valeurs des coefficients sont données dans le tableau.



Sur le verre basaltique, la dépendance en pH est moins importante en milieu basique qu'en milieu acide. Cette dépendance reste plus ou moins constante à faibles pH, alors qu'elle diminue fortement quand la température augmente à fort pH. Les valeurs pour le verre basaltique à 100°C et pour le verre nucléaire à 90°C sont très proches, ce qui constitue un élément de démonstration de l'analogie entre les deux verres. Cette influence suggère que la dissolution est étroitement liée à la protonation et à l'hydroxylation de la surface du verre et notamment à l'adsorption des OH<sup>-</sup> sur les sites Si en milieu basique [Guy et Schott, 1989]. Le plateau observé dans la région des pH neutres renforce également l'idée que la dissolution est initiée par l'adsorption des molécules d'eau sur les sites non chargés dans cette région, ce qui avait été postulé par Rimstidt et Barnes (1980) pour le quartz.

D'après Oelkers (2001), si la rupture d'un type de liaison cation-oxygène contrôle la dissolution, alors la variation de la vitesse de dissolution du minéral en fonction du pH dépend de la constante d'équilibre de l'hydrolyse de ce cation et de son coefficient stoechiométrique. Dans le cas de l'enstatite et de l'albite, les cinétiques initiales de dissolution semblent contrôlées respectivement par l'hydrolyse de Mg<sup>2+</sup> et de Al<sup>3+</sup> et les dépendances en pH suivent celle de la solubilité de la brucite pour l'enstatite et de la gibbsite pour l'albite. De Combarieu (2007) applique avec succès ce même raisonnement au verre nucléaire SON68, pour lequel la dissolution dépend du départ de Al et Fe.

- Influence de la chimie de la solution (alcalins et alcalino-terreux)

Peu d'études spécifiques traitent de l'effet de la composition de la solution sur la vitesse initiale. Pour le verre R7T7, cette influence se manifeste par des augmentations de vitesse qui peuvent atteindre au maximum un facteur 3,5 pour des solutions de NaCl 3 M ou CaCl<sub>2</sub> 1 M [Godon et al., 2004]. Dunken et Doremus (1987) observent aussi une vitesse de dissolution supérieure dans NaCl (0,1 et 1 M) par rapport à l'eau pure pour des verres Si-Na-Ca. Guy et Schott (1989) montrent par des titrations de surface que le logarithme de la vitesse de dissolution de la silice varie linéairement avec le logarithme de la concentration de surface de Na<sup>+</sup>. Cependant, Berger et al. (1994) ne notent pas d'effet pour des concentrations plus faibles (NaNO<sub>3</sub> 0,05 M) sur la vitesse initiale du verre basaltique.

Les études sont beaucoup plus nombreuses dans le domaine des minéraux et de la silice amorphe, car elles sont un moyen de mieux comprendre les mécanismes de dissolution du point de vue macroscopique et microscopique.

Pour le quartz, en conditions hydrothermales (200-300°C), les vitesses de dissolution augmentent quand la concentration en cations alcalins augmente (~ 33 fois pour [NaCl] = 0,05 M à pH neutre) [Dove et Crerar, 1990]. Pour la silice amorphe, Icenhower et Dove (2000) constatent que la vitesse augmente d'un facteur 20 avec les faibles concentrations de Na en solution (0 à 0,03 M) et atteint ensuite un palier. Mais l'énergie d'activation de la dissolution reste constante, suggérant un mécanisme identique.

Les explications avancées relèvent des phénomènes de complexation de surface et de la chimie de coordination. En effet, la vitesse de dissolution est contrôlée par la réactivité d'un ou plusieurs sites de surface, qui permet d'expliquer la dépendance en pH par des variations de charge de surface du minéral et les possibles interactions des réactifs en solution avec ces complexes. L'introduction de cations augmente la probabilité de franchir la barrière de réaction sans changer le mécanisme de réaction (E<sub>a</sub> constante) [Dove et Crerar, 1990 ; Dove, 1994 ; Dove et Nix, 1997 ; Icenhower et Dove, 2000]. Les polymorphes de silice ont une surface chargée négativement, ce qui attire les cations solvatés à l'interface (interactions

électrostatiques). La rupture du réseau et l'introduction de cations qui imposent leur propre propriété de solvatation contribuent à l'augmentation des réactions d'hydrolyse.

Dove et Nix (1997) étudient l'effet spécifique de la nature du cation en solution (0,0001 à 0,2 M) sur la vitesse de dissolution du quartz à 200°C et pH neutre. Les vitesses sont les plus lentes dans l'eau pure et augmentent avec l'introduction des ions dans l'ordre suivant :  $Mg^{2+} < Ca^{2+} \approx Li^+ \approx Na^+ \approx K^+ < Ba^{2+}$ . Les auteurs envisagent plusieurs hypothèses, mais ni la corrélation avec l'activité de l'eau, ni celle avec le rayon du cation hydraté, ni celle avec le coefficient d'adsorption du cation ne permettent d'obtenir une corrélation unique avec la vitesse de dissolution. En revanche, celle-ci varie linéairement avec la vitesse d'échange de solvant. Cette corrélation de l'hydrolyse et des propriétés du solvant, confirme que la dissolution du quartz est contrôlée par la protonation des liaisons Si-O.

Les effets sur les autres minéraux silicatés se révèlent encore plus complexes, du fait de la diversité des sites réactifs (Si, Al...). De plus, ils peuvent être difficiles à observer car les minéraux eux-mêmes conduisent à un relâchement rapide de cations alcalins et alcalino-terreux. Cela peut expliquer pourquoi il n'y a pas de variations sur les cinétiques de minéraux comme l'enstatite et la diopside ( $[KCl] < 0.3 M$ ) [Schott et al., 1981], la wollastonite ( $[CaCl_2] < 0.6 M$ ) [Rimstidt et Dove, 1986] ou la néphéline ( $[NaCl] < 0.2 M$ ) [Tole et al., 1986], ainsi que sur les verres basaltiques à faible concentration d'électrolyte [Berger et al., 1994].

**Le mécanisme de dissolution correspond à l'hydrolyse du réseau vitreux par protonation ou hydroxylation des sites réactifs de surface. La valeur de la vitesse initiale dépend fortement de la température ( $E_a \sim 50-90$  kJ/mol) et du pH ( $\sim + 1$  ordre de grandeur pour + 2 unités pH).**

### c. Compétition entre interdiffusion et hydrolyse

Dans les premiers instants de l'altération, le mécanisme d'interdiffusion est prépondérant (théoriquement infini à  $t_0$ ) jusqu'au moment où l'avancée du front d'interdiffusion devient égale à la vitesse d'avancée du front de dissolution (état stationnaire). On peut alors écrire :

$$V_0 \approx \frac{D}{e} \quad (31)$$

où  $V_0$  est la vitesse initiale de dissolution,  $D$  le coefficient de diffusion et  $e$  l'épaisseur de diffusion [Boksay et al., 1968].

L'épaisseur de diffusion, qui est alors constante, peut être déterminée grâce à la seconde loi de Fick :

$$e = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (32)$$

Le temps nécessaire pour atteindre cet état stationnaire  $\tau \geq t$  s'exprime donc en combinant (31) et (32) :

$$\tau \geq \frac{D\pi}{4V_0^2} \quad (33)$$

Les abaques (Figure 15) permettent d'estimer le temps nécessaire d'atteinte de l'état stationnaire en fonction des valeurs de coefficient de diffusion et de vitesse d'altération du verre. Pour le verre SON68, le temps d'atteinte de l'état stationnaire est rapide. Par exemple, pour une vitesse de  $1 \mu\text{m}\cdot\text{j}^{-1}$  et un coefficient de diffusion de  $10^{-22} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , le temps d'atteinte de l'état stationnaire est d'environ 10 s et l'épaisseur d'interdiffusion est inférieure à 0,1 nm. Pour les verres basaltiques, la durée de cette étape de dissolution sélective est également très courte : 5 jours pour des expériences en eau pure à 60°C et de S/V 0,1-0,2  $\text{cm}^{-1}$  [Crovisier et al., 1989a ; 1990], inférieure à 4 jours pour des expériences en eau pure à 90°C et de S/V 0,1  $\text{cm}^{-1}$  [Techer, 1999].

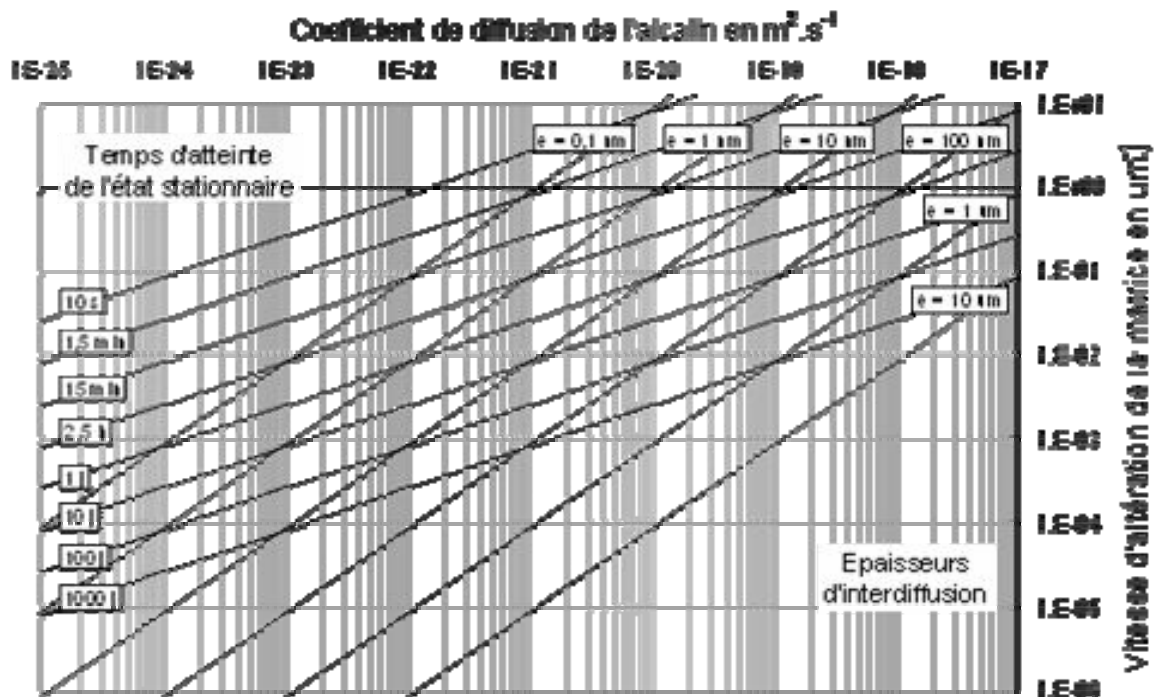


Figure 15 : Ordres de grandeur du temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire et de l'épaisseur de verre altéré en fonction du coefficient de diffusion et de la vitesse de dissolution (modèle de Boksay) [Frugier et al., 2008].

Le modèle de Boksay permet de déterminer le temps d'atteinte de l'état stationnaire entre la diffusion et la vitesse initiale. Au cours de l'altération, ces deux mécanismes sont contrôlés par des paramètres qui peuvent jouer différemment. Par exemple, une augmentation du pH va favoriser l'hydrolyse aux dépens de la diffusion. A l'inverse, la saturation de la solution en silicium induit une chute de la vitesse de dissolution, rendant la diffusion dominante. La contribution respective de ces mécanismes peut donc évoluer au cours du temps.

### 3. Formation de produits d'altération

#### a. Formation du verre hydraté par interdiffusion

La couche d'altération, qui se caractérise par un appauvrissement en alcalins correspond à un verre hydraté, qui s'est formé par interdiffusion. Elle est difficilement observable sur les verres nucléaires car le mécanisme d'hydrolyse est rapidement prépondérant. Dans le cas des verres basaltiques, plusieurs auteurs [Morgenstein et Riley, 1974 ; Staudigel et Hart, 1983 ;

Crovisier et al., 1987 ; Jercinovic et Ewing, 1987 ; Zhou et Fyfe, 1989 ; Luo et Ebert, 1998 ; Stroncik et Schmincke, 2001] notent sa présence.

La couche de perlite, plus fréquemment observée sur les verres rhyolitiques, est considérée comme issue de mécanismes d'hydratation et d'échange d'ions [Friedman et al., 1966 ; Jezek et Noble, 1978 ; Friedman et Long, 1984].

Les résultats expérimentaux permettent de confirmer ce mécanisme. Les expériences effectuées en conditions statiques en eau pure à des températures  $\leq 100^\circ\text{C}$ , montrent une dissolution sélective du verre pendant les premiers temps de l'altération par suivi des espèces relâchées en solution ou par analyses XPS de la surface altérée [Crovisier et al., 1989a, 1990 ; Techer, 1999 pour les verres basaltiques ; Kharkanis et al., 1980 ; White, 1983 ; Allnatt et al., 1983 pour les obsidiennes]. Même à haute température ( $200^\circ\text{C}$ ), Kawano et al. (1993) observent sur des obsidiennes altérées à  $200^\circ\text{C}$  une fine couche désalcalinisée de  $0,1 \mu\text{m}$  après 5 jours d'altération.

L'observation de cette couche est favorisée par un coefficient de diffusion élevé (cas des verres riches en alcalins) ou par une vitesse de dissolution faible (pour des verres fortement polymérisés). Cela peut expliquer pourquoi cette pellicule est plus visible sur les verres rhyolitiques.

#### **b. Formation du gel et de la palagonite : hydrolyse / condensation ou dissolution / précipitation ?**

L'hydrolyse du réseau vitreux conduit au relâchement en solution des espèces dissoutes du verre. Quand la solution se sature en éléments dissous et notamment en éléments formateurs de réseau, il s'ensuit la formation d'un gel amorphe, poreux et hydraté à l'interface entre le verre sain et la solution.

Un large consensus s'est établi sur le fait que le gel et la palagonite ne sont pas assimilables à un verre hydraté. Valle (2001) pour le verre SON68 et Le Gal (1999) pour le verre basaltique ont montré par des traçages isotopiques de  $^{18}\text{O}$  et/ou du  $^{29}\text{Si}$  que le gel ne conservait pas la signature du verre sain et donc du squelette qui en résulterait après hydratation et échange d'ions. De plus, la limite entre le verre et la palagonite est très nette et s'accompagne souvent de cratères [Zhou et Fyfe, 1989 ; Jercinovic et al., 1990]. Du point de vue chimique, l'apparition de phases riches en Ti et Fe indique une certaine mobilité de ces éléments. Le Gal (1999) constate également que le fer change d'état d'oxydation ( $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ ). Le gel et la palagonite sont donc formés à partir des éléments dissous du réseau vitreux.

Le mécanisme de formation reste cependant discuté à l'heure actuelle. En ce qui concerne le verre nucléaire, ce sont plutôt des mécanismes d'hydrolyse / condensation qui sont avancés [Valle, 2001], alors que pour les verres basaltiques, beaucoup d'auteurs parlent de dissolution / précipitation [Crovisier et al., 1987, 2003 ; Zhou et Fyfe, 1989 ; Jercinovic et al., 1990 ; Daux et al., 1994 ; Stroncik et Schmincke, 2001].

Valle (2001) a montré par ses traçages isotopiques du  $^{29}\text{Si}$  et de  $^{18}\text{O}$  que le gel avait une signature intermédiaire entre celle du verre sain et celle de la solution enrichie, contrairement aux phyllosilicates formés par dissolution / précipitation, qui "figent" le rapport isotopique de la solution. Le gel semble donc se former, non pas par précipitation, mais par des phénomènes d'hydrolyse / condensation *in situ*. De plus, la réintroduction dans une solution pauvre en isotopes  $^{29}\text{Si}$  et  $^{18}\text{O}$  des échantillons altérés en solution enrichie conduit à un rééquilibrage du

rapport isotopique du gel avec la nouvelle solution et donc la poursuite des réactions d'hydrolyse / condensation.

Le mécanisme d'hydrolyse / condensation peut tout-à-fait être envisagé pour expliquer la formation de palagonite. Les hydroxydes de fer, très insolubles peuvent cristalliser au sein de cette couche.

La différence fondamentale entre les deux mécanismes – condensation et dissolution – réside dans la nature de l'équilibre qui s'établit entre la solution et le gel ou la palagonite. L'équilibre a lieu localement dans le cas de la condensation et ne suppose pas un équilibre thermodynamique vrai et global contrairement à la précipitation.

### **c. Evolution du gel ou de la palagonite vers des phases plus cristallisées**

La palagonitisation est un processus évolutif. La couche de palagonite montre des variations de cristallinité et des fluctuations chimiques. Elle est progressivement remplacée par une phase plus cristallisée (i.e. smectite). Sa composition est très proche de celle des smectites [Eggleton et Keller, 1982 ; Crovisier et al., 1992] et l'augmentation de cristallinité s'accompagne d'une diminution des teneurs en Ca et en Al tétraédrique [Eggleton et Keller, 1982]. Zhou et al. (2001) montrent que la formation de smectites se fait par remplacement direct de la palagonite (orientation similaire des structures). Zhou et al. (2001) et Crovisier et al. (2003) observent la présence de domaines microcristallins au sein de la palagonite (Figure 8 et Figure 9). Pour expliquer cette évolution, certains auteurs font appel à la règle des processus successifs d'Ostwald [Dibble et Tiller, 1981 ; Steefel et Van Cappellen, 1990 ; Stroncik et Schmincke, 2001]. Cette règle établit que la phase qui se forme peut ne pas être thermodynamiquement stable et que l'équilibre est approché graduellement par une série d'étapes irréversibles. Le système a tendance à former la phase qui a la vitesse de précipitation ou de croissance la plus rapide dans les conditions données et qui va abaisser le plus vite l'énergie libre du système. Pour Steefel et Van Cappellen (1990), la nucléation d'une phase plus soluble est favorisée cinétiquement par rapport à son analogue moins soluble car elle a l'énergie interfaciale minéral – solution la plus faible.

Les verres naturels correspondent à des états amorphes de phases qui auraient pu être cristallisées en l'absence de trempe rapide. La formation de gel d'altération évolue vers la cristallisation de phases chimiquement très proches. Dans le cas des verres nucléaires industriels, la présence de nombreux éléments (Zr, métaux de transition, terres rares,...) conduit à la constitution de gels beaucoup plus différents chimiquement des phases (phyllosilicates, zéolites) auxquelles ils sont associés. Ces différences peuvent éventuellement jouer sur le mécanisme de formation du gel (condensation / précipitation).

### **d. Précipitation de phases secondaires**

La précipitation de phases secondaires cristallisées a lieu généralement à la surface entre le gel et la solution à partir des éléments dissous du gel qui précipitent conjointement ou non avec des éléments présents en solution.

La précipitation de phyllosilicates est rapide dès que l'équilibre de saturation en solution est atteint. Valle (2001) a montré que les rapports isotopiques du  $^{29}\text{Si}$  et de  $^{18}\text{O}$  restaient identiques dans ces phases à ceux de la solution initiale enrichie en isotopes. La précipitation de ces phases semble ainsi être gouvernée par des équilibres thermodynamiques (peu d'effets cinétiques). Elle est donc dépendante de la température, du pH et de la concentration des différents éléments constitutifs en solution, ce dernier paramètre pouvant être limitant

[Frugier et al., 2006 ; Chave, 2008]. La précipitation de zéolites, en revanche, est soumise à des effets cinétiques de nucléation / croissance beaucoup plus importants [Cundy et Cox, 2005].

La précipitation de minéraux authigènes a lieu en fonction des équilibres de sursaturation en solution. La nature des phases dépend donc des conditions d'altération (confinement du système, pH...).

Gislason et Eugster (1987) réalisent des expériences en système ouvert et en système isolé de l'atmosphère. Ils reportent les activités des éléments en solution dans un diagramme de prédominance des phases. Les systèmes isolés de l'atmosphère à 25°C évoluent à long terme vers la précipitation de zéolites d'autant plus rapidement que le rapport S/V augmente. Les systèmes ouverts dont le pH reste proche de 7 se stabilisent dans le domaine de la kaolinite et des smectites. Jercinovic et al. (1990) analysent des palagonites pauvres ou riches en Al, montrant ainsi que la variabilité compositionnelle de la palagonite est indépendante de la composition du verre parent. A fort pH, la solubilité de l'aluminium est élevée et favorise la précipitation de zéolites associées à de la palagonite pauvre en aluminium. Ces conditions de pH se rencontrent généralement dans les systèmes fermés. Dans les systèmes ouverts, où le pH est plus faible, l'aluminium est fortement retenu dans la palagonite qui est alors remplacée par des smectites. Les simulations à l'aide de codes géochimiques de Grambow et al. (1986) et Crovisier et al. (1989b) confirment que les zéolites apparaissent à fort progrès de réaction (temps d'altération importants ou systèmes fermés). La nature des phases cristallisées dépend donc largement des conditions d'altération.

**Les produits d'altération peuvent être formés par différents mécanismes : échange d'ions, hydrolyse / condensation *in situ*, précipitation à l'équilibre thermodynamique... L'identification de ces mécanismes nécessite des analyses chimiques, morphologiques (porosité) et structurales, ainsi que des études expérimentales. Ces mécanismes sont communs à l'ensemble des verres silicatés. Seules des différences d'ordre cinétique, notamment sur les valeurs des coefficients de diffusion, interviennent.**



## D. Compréhension et modélisation de la cinétique d'altération des verres

### 1. Cinétiques d'altération des verres naturels

Les verres naturels ont été étudiés car ils peuvent être très anciens, montrant ainsi leur grande durabilité. Certains échantillons de verre non altéré ont des âges qui dépassent le million d'années [Ewing, 1979 ; Crovisier et al., 1989a ; Zhou et Fyfe, 1989 ; Grambow et al., 1986]. Techer (1999) et Techer et al. (2001a, b) ont recensé les vitesses apparentes d'altération, qui correspondent aux rapports des épaisseurs d'altération sur leur âge, pour des verres basaltiques altérés en conditions sous-glaciaires et/ou par les eaux météoritiques et en conditions océaniques (Figure 16).

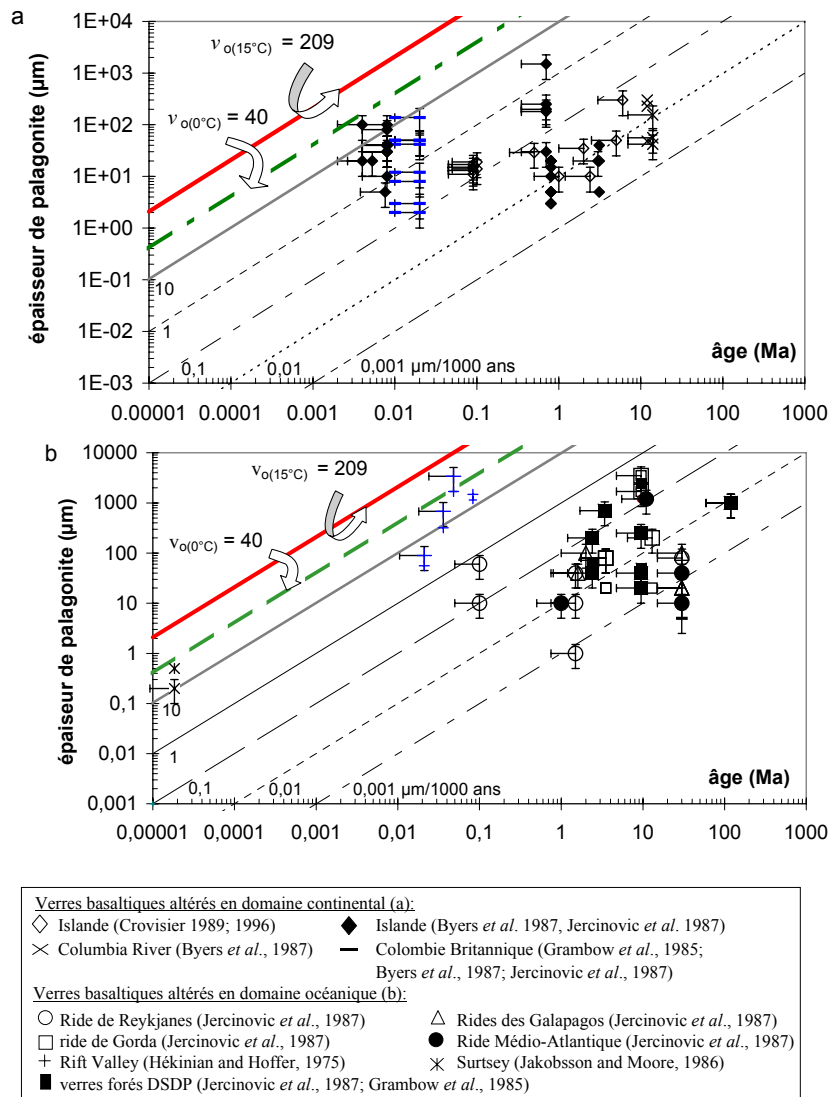


Figure 16 : Vitesses d'altération moyennes des verres volcaniques basaltiques déterminées par le rapport épaisseur de palagonite / âge du verre et exprimées en μm/1000 ans. Les vitesses initiales  $V_0$  ont été déterminées au laboratoire pour des températures de 0° et 15°C. Les valeurs sont respectivement de 40 et 209 μm/1000 ans [Techer, 1999].

Les résultats montrent que :

- Les vitesses d'altération apparentes sont variables et s'étendent sur une large gamme, de 0,001 à 50 μm / 1000 ans, soit près de 5 ordres de grandeur.

- Les vitesses sont inférieures aux vitesses initiales déterminées au laboratoire, pour les bornes minimale et maximale de la gamme de températures rencontrées dans ces environnements (0°C et 15°C).
- Les vitesses semblent d'autant plus faibles que les échantillons sont âgés.

Les incertitudes associées aux valeurs d'âge des verres et d'épaisseur d'altération sont chacune de 50 %. En effet, la datation se fait au moyen de différentes techniques (méthodes paléomagnétiques, palynologiques, mesure du rapport K/Ar, carbone 14, datation des traces de fission, dépôts de manganèse) et s'attache souvent à donner l'âge de la formation volcanique. Elle suppose une altération continue depuis la mise en place de la formation et ne prend donc pas en compte les variations des conditions d'altération au cours de l'histoire géologique, comme les processus de sédimentation ou la cimentation des verres par des minéraux de type calcite [Grambow et al., 1986]. Le calcul d'une vitesse d'altération suppose également que l'altération est isovolumique.

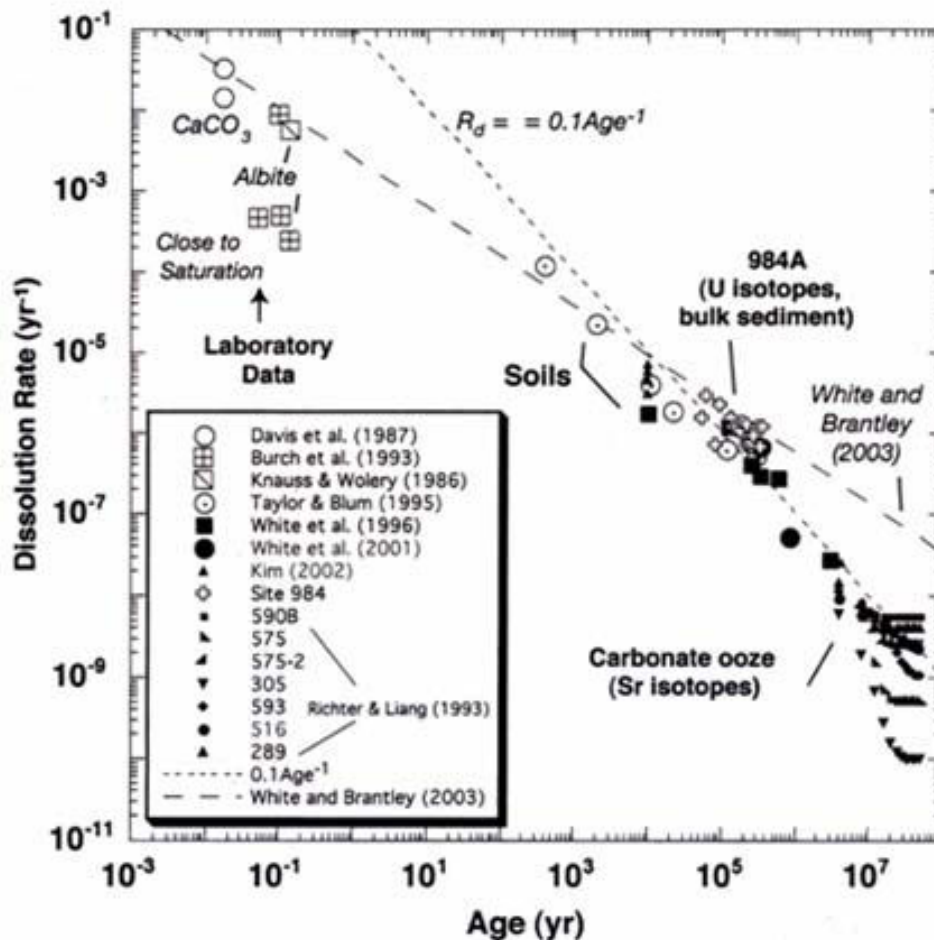


Figure 17 : Comparaison des vitesses de dissolution des sédiments marins profonds. Les données sont issues de Maher et al. (2004) (non référencées), de Richter et Liang (1993), de mesures de vitesses d'après des chronoséquences de sol [White et al., 1996, 2001 ; Kim, 2002 ; Taylor et Blum, 1995], de mesures de vitesse de dissolution au laboratoire de carbonates [Davis et al., 1987] et d'albite [Burch et al., 1993 ; Knauss et Wolery, 1986]. Les lignes en tirets représentent la fonction puissance déterminée par White et Brantley (2003) et celles en pointillé le meilleur *fit* de toutes les données naturelles ( $R_d = 0.1 \text{ Age}^{-1}$ ) [Maher et al., 2004].

Maher et al. (2004) en arrivent aux mêmes conclusions sur les vitesses de dissolution (déterminées à partir des ratios d'activité <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U de l'eau des pores, des sédiments et des lixiviats) des sédiments marins (4 composants primaires : carbonate biogénique, plagioclase, matériau basaltique, silice biogénique). La Figure 17 montre que les vitesses mesurées dans le



milieu naturel sont en général plus faibles que les vitesses au laboratoire, hormis pour les sols les plus jeunes, et que la vitesse moyenne diminue de manière systématique avec l'âge. Cette corrélation entre l'âge et la vitesse de dissolution vaut aussi bien pour les sédiments océaniques saturés et non exposés à l'air que pour les sols insaturés.

[White et Brantley \(2003\)](#) mettent eux aussi en évidence des relations très nettes entre la chute de la vitesse d'altération de minéraux comme les plagioclases, les feldspaths alcalins, l'hornblende ou la biotite et la durée de l'altération. En échelle log-log, la vitesse décroît linéairement avec le temps (sur une échelle qui s'étale sur 6 ordres de grandeur, du laboratoire aux échantillons naturels).

Cette chute systématique de la vitesse avec le temps semble valable pour toutes les phases silicatées et dépasse largement le contexte des verres. Elle explique la très **longue persistance des minéraux et des verres silicatés dans l'environnement**. La compréhension de ces phénomènes est fondamentale pour la prévision du comportement à long terme des verres nucléaires.

[Techer \(1999\)](#) et [Techer et al. \(2001a\)](#) ont étudié des verres basaltiques provenant du dyke du Salagou (Bassin de Lodève, France), mis en place il y a 1,4 Ma au sein d'un sédiment argileux de pélites plus anciennes. Ils ont été altérés par les eaux météoritiques. Les expériences de laboratoire conduites sur des verres nucléaires en présence de différentes argiles (smectite 4a, argile de Boom) [[Godon, 1988](#)] ont mis en évidence le maintien de la vitesse initiale sur plusieurs centaines de jours en présence de ces matériaux, alors que cette vitesse chute au bout de quelques jours dans l'eau pure dans des conditions identiques. Cependant, les verres du Salagou ont des épaisseurs d'altération en surface et dans les fissures qui vont de 20  $\mu\text{m}$  à 1,2 mm [[Techer et al., 2001a](#)]. Ces valeurs correspondent à des vitesses de 0,014 à 0,71  $\mu\text{m}/1000$  ans. Ces vitesses sont donc inférieures à la vitesse initiale (209  $\mu\text{m}/1000$  ans) à 15°C, température proche de celle du site [[Techer, 1999](#)]. De plus, l'altération n'est pas plus marquée que dans le cas des verres altérés en milieu aqueux en absence d'argile (se reporter à la Figure 16). Ces résultats permettent de penser que la phase de vitesse initiale, qui dure plus longtemps quand le verre est au contact d'argile, reste une phase transitoire vers une chute de vitesse, comparable à celle observée dans le cas du verre en eau pure.

**L'étude des verres naturels (et d'autres minéraux) met d'ores et déjà en évidence une importante durabilité chimique des verres dans leur environnement et justifient le choix de cette matrice. La vitesse d'altération de ces échantillons est très inférieure aux mesures de vitesse initiale au laboratoire (1 à 3 ordres de grandeur pour les échantillons les plus jeunes - < 100 000 ans - et pouvant aller jusqu'à 4 ou 5 ordres de grandeur pour les plus âgés - de l'ordre du million d'années) et ce, quel que soit l'environnement (continental ou océanique – ouvert ou confiné).**

Les enjeux de la modélisation de la cinétique d'altération des verres sont cruciaux. Il s'agit dans le cas des verres nucléaires de prédire la durabilité chimique de cette matrice en conditions de stockage sur des temps de l'ordre du million d'années [[Andra, 2005a](#)].

## 2. Description mécanistique de la cinétique des verres nucléaires

L'évolution cinétique de l'altération du verre nucléaire, en conditions statiques et en eau pure, est représentée sur la Figure 18. Le suivi cinétique est assuré par le relâchement en solution du sodium (ou du bore), éléments traceurs de la diffusion des éléments mobiles, et du silicium, élément traceur de la dissolution du réseau.

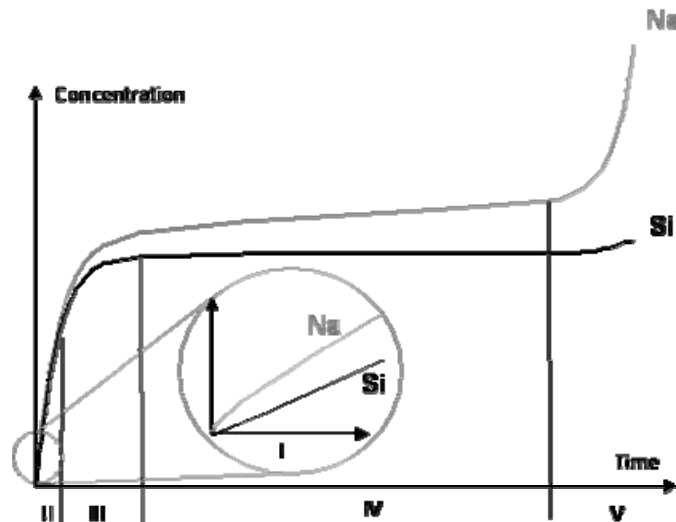


Figure 18 : Evolution des différents régimes de vitesse à partir des concentrations en sodium et en silicium en solution. I : diffusion initiale, II : vitesse de dissolution initiale, III : chute de vitesse, IV : vitesse résiduelle, V : reprise d'altération [Frugier et al., 2008].

Plusieurs régimes de vitesse peuvent être distingués :

- Diffusion et vitesse de dissolution initiale (I et II)

Dans les premiers instants de l'altération, une compétition s'exerce entre l'interdiffusion et l'hydrolyse. Cette dernière devient rapidement prépondérante. La vitesse est alors congruente. Les valeurs de coefficient de diffusion initiale et de vitesse de dissolution initiale ne peuvent être calculées a priori en l'absence d'une compréhension suffisante des effets de composition sur ces paramètres et doivent être mesurées expérimentalement. Ce sont des paramètres intrinsèques au verre.

- Chute de vitesse (III)

Dans le régime III, le relâchement des éléments du verre se fait initialement de manière linéaire. Mais on observe ensuite un ralentissement progressif, signe d'une diminution de la vitesse. Ce régime de vitesse a donc également lieu sur les verres nucléaires. La compréhension actuelle de la chute de vitesse observée expérimentalement met en jeu deux mécanismes. Sur le plan chimique, si l'on s'en tient à des considérations thermodynamiques, l'augmentation des concentrations en éléments dissous favorise l'établissement d'une chute de la vitesse de dissolution par diminution de l'écart de potentiel chimique entre le verre et la solution. Les lois de vitesse prenant en compte ce phénomène font intervenir un terme d'affinité chimique.

Cependant, ce terme d'affinité ne suffit pas toujours à expliquer l'ampleur de la chute de vitesse. Il est nécessaire d'associer la formation du gel à la surface du verre, dont le caractère passivant a été mis en évidence expérimentalement et avancé du fait des limites des lois cinétiques basées sur l'affinité chimique.

White et Brantley (2003) constatant une diminution systématique de la vitesse d'altération de différents minéraux (plagioclases, feldspaths-K, hornblende, biotite) au cours du temps discutent les variables dépendantes de ce paramètre. Ils distinguent des facteurs intrinsèques (propriétés physiques et chimiques du minéral) et extrinsèques (conditions environnementales externes). Ils montrent au travers d'expériences d'altération sur le granite que la vitesse d'altération d'échantillons naturels est inférieure d'un ordre de grandeur à celle d'un granite altéré remis en altération, elle-même inférieure d'un ordre de grandeur à celle d'un granite

frais altéré dans les mêmes conditions. Pour expliquer ces différences, ils envisagent une évolution de la surface au cours du temps (rugosité, diminution de l'hétérogénéité), le développement de couches d'altération qui limiterait le transport des réactifs et des produits vers et à partir de la surface, en accord avec une chute de la vitesse proche d'une loi parabolique, ainsi que l'atteinte d'état de saturation en solution. Mais ces derniers sont insuffisants pour expliquer les différences de comportement du granite frais et du granite altéré dans les mêmes conditions (états de saturation comparables). Ils expliquent donc la chute de vitesse par la combinaison de facteurs extrinsèques et intrinsèques.

Le caractère protecteur du gel, qualité qu'on lui attribue quand celui-ci induit un ralentissement des vitesses d'altération, a été largement discuté, car il dépend beaucoup des conditions d'altération. Les régimes fortement renouvelés ou très dilués engendrent des gels très poreux et peu denses (proches du squelette de verre) sans effet protecteur. En revanche, les conditions statiques de fort S/V sont beaucoup plus propices. [Gin \(2001\)](#) a remis en eau pure un échantillon de verre SON68 préalablement altéré pendant 600 jours à un S/V de 50 cm<sup>-1</sup> et a constaté une vitesse 300 fois inférieure à la vitesse initiale, qui aurait été observée dans le cas d'un verre non altéré. [Cailleteau \(2008\)](#) corrèle la chute de vitesse aux transformations structurales et morphologiques du gel et met en évidence une densification du gel et une fermeture de porosité (de manière expérimentale – BET, diffusion de neutrons et de rayons X, Tof-SIMS, MET – et par des simulations MonteCarlo) sur des verres simples borosilicatés.

Le gel, s'il est protecteur, peut alors causer un ralentissement du transport au sein de son épaisseur. [Chave et al. \(2007\)](#) ont montré que tous les éléments du gel suivaient un profil de diffusion similaire dans le gel, indépendamment de leur rôle structural. Les coefficients de diffusion des alcalins et du bore sont identiques, ce qui suggère que la diffusion de l'eau dans le gel est plutôt le mécanisme limitant. La mesure des coefficients de diffusion apparents par l'analyse des quantités d'alcalins ou de bore relâchées en solution, comme reflet de la diffusion de l'eau dans le gel, constitue une hypothèse simplificatrice.

- Vitesse résiduelle (IV)

Le régime de vitesse résiduelle (IV) correspond à une vitesse très faible ( $V_0/10000$ ) mais non nulle, qui semble évoluer de manière linéaire. Deux mécanismes faiblement couplés sont avancés pour expliquer le maintien de cette vitesse résiduelle [[Frugier et al., 2006](#) ; [Chave, 2008](#)] :

- La diffusion des éléments à travers la couche de gel

[Frugier et al. \(2006\)](#) ont montré qu'une fois la saturation de la solution vis-à-vis des principaux éléments formateurs atteinte, la vitesse de relâchement des alcalins et du bore suivait une loi en  $\sqrt{t}$ , compatible avec un modèle de diffusion dans un solide semi-infini (2<sup>nde</sup> loi de Fick). Ce mécanisme est également supporté par le fait que les variations de concentrations de ces éléments mobiles sont proportionnelles au rapport S/V. Cela ne serait pas observé dans le cas d'une vitesse de dissolution contrôlée par un état de saturation de la solution et indépendante du S/V (ce paramètre ne déterminant que la rapidité de l'atteinte de cet état de saturation) [[Frugier et al., 2008](#)]. Ce mécanisme est confirmé également par [Ferrand et al. \(2006\)](#), [Ojovan et al. \(2006\)](#) et [Chave et al. \(2007\)](#).

- La précipitation de phases secondaires

La précipitation de ces phases à la surface du gel a pour effet de consommer des éléments formateurs du gel et contribue ainsi à limiter son pouvoir protecteur.

- Reprise d'altération (V)

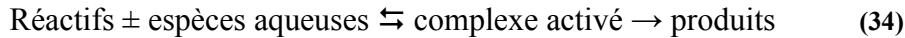
Ce régime correspond à une augmentation subite de la vitesse d'altération, qui est systématiquement associée à la précipitation de phases de type zéolite [Gin et Mestre, 2001 ; Ribet et Gin, 2004]. Cette dernière semble se produire massivement quand l'activité d'un élément ou le pH en solution dépasse un certain seuil (pH > 10,5 à 90°C pour le verre SON68). La précipitation de ces phases consomme l'aluminium et une partie du silicium du gel, ce qui le déstabilise et conduit à une augmentation de la vitesse d'altération, qui reste cependant inférieure à la vitesse d'altération initiale.

### 3. Présentation des différents modèles de chute de vitesse

Dans le contexte de l'étude des verres nucléaires, les effets d'affinité chimique ont été évoqués en premier lieu pour expliquer la chute de vitesse. Les lois cinétiques correspondantes ont été établies dans le cadre de la théorie de l'état de transition. Gin et al. (2008) montrent néanmoins que le terme d'affinité d'une réaction élémentaire peut être dérivé de concepts cinétiques simples, notamment la loi de Van't Hoff sans hypothèse sur les mécanismes de réaction. Les limites de ces lois basées sur les seuls effets de la chimie de la solution (saturation) renforcent l'hypothèse de la contribution du gel protecteur pour expliquer le ralentissement de la cinétique d'altération [e.g. Gin, 2001 ; Techer et al., 2001b].

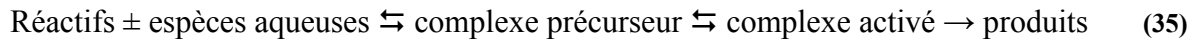
#### a. Rappel sur la théorie de l'état de transition (TST)

La théorie de l'état de transition [Eyring, 1935] suppose qu'une réaction élémentaire implique la formation d'un **complexe activé**, qui correspond à un maximum d'énergie, qui se transforme ensuite en produit final.



C'est la décomposition irréversible du complexe activé en produits de réaction qui contrôle la vitesse globale de réaction (étape cinétiquement limitante). La vitesse de la réaction est donc proportionnelle à la concentration du complexe activé.

Il n'est généralement pas possible de déterminer la concentration de ce complexe activé à la surface du minéral. Il est donc nécessaire d'exprimer sa concentration à partir d'espèces plus facilement quantifiables. On peut alors déterminer l'espèce qui sert de précurseur au complexe activé (**complexe précurseur**) [Wieland et al., 1988].



Le complexe précurseur a la même composition que le complexe activé mais ce dernier a plus d'énergie.

Aagaard et Helgeson (1982) ont proposé une expression de la vitesse  $V$  de la réaction de dissolution d'un minéral silicaté en fonction de l'activité du complexe activé  $a_{p^*}$  à sa surface :

$$V = k_+ a_{p^*} \left( 1 - \exp\left(-\frac{A}{\sigma RT}\right) \right) \quad (36)$$

avec  $k_+$  la constante de vitesse de formation du complexe activé,  $A$  l'affinité chimique de la réaction,  $\sigma$  l'ordre de la réaction vis-à-vis du complexe activé,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

Aagaard et Helgeson étendent donc le formalisme cinétique d'une réaction élémentaire en milieu homogène, à la base de la théorie de l'état de transition, à un processus d'altération global en milieu hétérogène en faisant l'hypothèse que ce mécanisme consiste en une série d'étapes élémentaires. Si toutes les étapes élémentaires en série sont en équilibre sauf une (étape limitante  $j$ ), l'affinité globale de la réaction est égale à l'affinité de la réaction élémentaire  $j$  et la vitesse est égale à celle de l'étape limitante  $j$ . La vitesse de dissolution du minéral peut donc également s'écrire comme :

$$V = k_+ \prod_i a_i^{n_{ij}} \left( 1 - \exp\left(-\frac{A}{\sigma RT}\right) \right) \quad (37)$$

avec  $a_i$  l'activité des réactifs  $i$  de l'étape élémentaire limitante  $j$  et  $n_{ij}$  le coefficient stoechiométrique du réactif  $i$ .

L'affinité chimique dépend du produit ionique  $Q$  et de la constante d'équilibre  $K$  :

$$A = -RT \ln(Q/K) \quad (38)$$

Elle est basée sur la notion macroscopique de solubilité.

Ainsi pour  $\sigma = 1$ ,

$$V = k_+ \prod_i a_i^{n_{ij}} \left( 1 - \frac{Q}{K} \right) \quad (39)$$

Lasaga (1995), Lüttge (2006) et Gin et al. (2008) interrogent la légitimité de l'extension de la loi cinétique d'une relation élémentaire à un processus global.

Les difficultés inhérentes à l'application de cette théorie résident notamment dans la connaissance de la composition chimique et de la charge du complexe activé, données qui ne sont pas directement accessibles. Certains travaux sur la dissolution des feldspaths [Helgeson et al., 1984 ; Chou et Wollast, 1985 ; Knauss et Wolery, 1986] se sont attachés à caractériser ce complexe à partir de la dépendance en pH de ces minéraux. D'autres auteurs [Guy et Schott, 1989] ont mis en œuvre des titrations de surface afin de connaître la spéciation chimique de la surface des minéraux. Malgré ces difficultés, la loi de Aagaard et Helgeson (1982) a fait l'objet de très nombreuses applications en géochimie.

### **b. Aperçu des différentes lois cinétiques de dissolution des verres basées sur un terme d'affinité**

En témoignent le grand nombre de modèles cinétiques de dissolution des verres qui découlent de cette approche. Celle-ci donne pourtant lieu à différentes interprétations. Le Tableau 15 présente un aperçu des différentes lois, en précisant la réaction élémentaire cinétiquement limitante, l'équilibre pris en compte et le contenu de la fonction d'affinité.

Modèle	Verre	Etape cinétiquement limitante (complexe précurseur)	Equilibre	Terme d'affinité et prise en compte dans la loi cinétique	
Grambow (1985)	VN	Hydrolyse d'un complexe de surface siliceux	Verre / solution homogène	Phase de silice pure ( $C^*$ exp.)	$1 - \frac{a_{H_4SiO_4}}{a_{H_4SiO_4}^*} = 1 - \frac{C_{Si}}{C^*}$
Berger et al. (1994)	VB	Hydrolyse $\equiv$ Si-OH	Verre / solution homogène	Phase de silice amorphe	$1 - \left( \frac{a_{H_4SiO_4}}{K_{SiO_2(am)}} \right)^{0,33}$
Linard et al. (2001a, b)	VN	-	Verre / solution homogène	Verre	$1 - \frac{Q}{K_{verre}}$
Bourcier et al. (1990)	VN	Hydrolyse du gel	Gel / solution homogène	Gel (solution solide)	$1 - \frac{Q}{K_{gel}}$
Daux et al. (1997)	VB	Hydrolyse du verre hydraté	Verre hydraté / solution homogène	Verre hydraté	$1 - \frac{Q}{K_{VH}}$

**Tableau 15 : Récapitulatif des différentes lois cinétiques de dissolution du verre (VN : verre nucléaire ; VB : verre basaltique).**

- Le modèle de Grambow

Grambow (1985) applique le cadre théorique de Aagaard et Helgeson (1982) pour développer une loi cinétique applicable à la dissolution des verres nucléaires borosilicatés. Il considère que l'hydrolyse des trois premières liaisons du tétraèdre de silice est rapide et conduit à la formation de groupements  $\equiv$  O-Si(OH)<sub>3</sub>. L'étape limitante de la réaction correspond à l'hydrolyse de la dernière liaison et donc à la désorption d'un complexe de surface purement siliceux :



Cette relation permet de relier l'activité des produits de la réaction élémentaire limitante à l'activité de l'espèce en solution.

Ainsi, la loi cinétique, appelée loi du premier ordre, ne dépend que du pH et de l'activité de l'espèce aqueuse H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> :

$$V = k_0 \cdot a_{H^+}^n \cdot \left[ 1 - \frac{a_{H_4SiO_4}}{a_{H_4SiO_4}^*} \right] \quad (41)$$

où  $k_0$  est la constante de vitesse,  $a_{H^+}$  l'activité en protons en solution,  $a_{H_4SiO_4}$  l'activité de l'acide orthosilicique en solution et  $a_{H_4SiO_4}^*$  l'activité de l'acide orthosilicique à saturation, paramètre déterminé expérimentalement.

Les fondements de cette loi sont mis en cause par Gin et al. (2008) car l'hydrolyse de la silice semble être elle-même la succession de plusieurs étapes élémentaires et ne constituerait pas l'étape limitante [Criscenti et al., 2006].

- Le modèle de Berger

[Berger et al. \(1994\)](#) supposent que l'hydrolyse du verre est contrôlée par l'hydrolyse des oxydes formateurs de réseau (Si, Al, Fe). Mais ils envisagent l'existence de mécanismes parallèles et indépendants. Ils définissent une fonction d'affinité pour chaque réaction d'hydrolyse d'un oxyde simple, qui peut engendrer plusieurs espèces de surface, potentiellement précurseurs du complexe activé. C'est alors le mécanisme le plus rapide qui contrôle la cinétique et le contenu de la fonction d'affinité reste lié à la nature de la liaison qui contrôle l'altération. Cette approche est donc fidèle à la notion de réaction élémentaire et ne tient pas compte de la solubilité globale du verre.

[Berger et al. \(1994\)](#), se basant sur les résultats de [Guy et Schott \(1989\)](#) font l'hypothèse que  $\equiv \text{Si-OH}$  est l'espèce la plus réactive à pH neutre. La silice amorphe peut être alors considérée comme l'équivalent de la silice qui constitue le verre. Mais les auteurs prennent également en compte la formation d'un gel, en présence de solution enrichie en silice, qui consomme 2/3 de la silice disponible. Ce coefficient est déterminé expérimentalement. La loi cinétique devient alors :

$$V = k^+ C_{(i)}^* \left[ 1 - \left( \frac{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{K_{\text{SiO}_2(\text{am})}} \right)^{0,33} \right] \quad (42)$$

avec  $k^+$  la constante de vitesse,  $C_{(i)}^*$  la concentration de l'espèce précurseur  $i$  ( $\equiv \text{Si-OH}$ ), qui dépend du pH et  $K_{\text{SiO}_2(\text{am})}$  la constante de solubilité de la silice amorphe.

Cette loi est difficilement généralisable, dans la mesure où le facteur de rétention du silicium dans le gel varie en fonction des conditions d'altération [[Daux et al., 1994](#)].

- Approche de Linard et al. (2001a, b)

[Linard et al. \(2001b\)](#) testent l'hypothèse selon laquelle toutes les espèces chimiques jouent un rôle dans le processus d'hydrolyse. Ce choix évite toute supposition sur la réaction dominante et la notion d'étape limitante devient inutile. Le modèle prend en compte un produit de solubilité global et le terme d'affinité est donc rapporté au verre dans son ensemble. La loi devient alors :

$$V = k^+ \left( 1 - \frac{Q}{K_e} \right) \quad (43)$$

avec  $Q$  le produit ionique des espèces du verre et  $K_e$  la solubilité intrinsèque du verre.

La solubilité intrinsèque du verre  $K_e$  doit être définie. [Linard et al. \(2001a\)](#) ont calculé le logK de verres borosilicatés simples Si-B-Na (ratios identiques au verre SON68), d'après les énergies libres de Gibbs de dissolution. Pour cela, ils ont mené des expériences de calorimétrie pour déterminer l'enthalpie de formation et des mesures thermochimiques, calorimétriques et de viscosité pour connaître l'entropie de formation. [Linard et al. \(2001b\)](#) ont ensuite comparé K avec le produit ionique en solution d'une expérience en eau pure à fort S/V et de durée 1 an. Le produit ionique est inférieur à la valeur déterminée. Ils en concluent que la chute de vitesse ne peut être seulement attribuée à un équilibre entre le verre et la solution.



- Loi générale de [Lasaga \(1995\)](#)

Pour [Lasaga \(1995\)](#), il n'y a pas de relation entre l'étape élémentaire cinétiquement limitante et le contenu de la fonction d'affinité. On ne peut donc justifier de la fonction d'affinité par le choix de la réaction limitante.

Dans la loi de [Aagard et Helgeson \(1982\)](#), la cinétique globale d'une réaction se rapporte à celle d'une étape élémentaire limitante  $j$ . Le produit d'activités  $\prod a_i^{n_{ij}}$  et la constante cinétique se rapportent donc à cette étape élémentaire. Mais la fonction d'affinité correspond elle à la réaction globale.

Pour s'affranchir des contradictions ou des ambiguïtés sur le contenu de la fonction d'affinité, [Lasaga \(1995\)](#) définit une loi plus générale

$$V_{net}^{tot} = k_0 S_{min} \exp^{-Ea/RT} a_{H^+}^{n_{H^+}} g(I) \prod_i a_i^{n_i} f(A) \quad (44)$$

où  $k_0$  est la constante cinétique,  $S_{min}$  la surface réactive du minéral,  $Ea$  l'énergie d'activation du mécanisme global,  $a_{H^+}$  l'activité en protons en solution,  $g(I)$  les effets de la force ionique,  $\prod_i a_i^{n_i}$  le produit des activités des éléments ayant un effet inhibiteur ou catalyseur sur la réaction globale et  $f(A)$  la fonction d'affinité qui est définie à partir de l'ensemble des éléments du matériau et qui doit être déterminée expérimentalement.

- Approche de [Bourcier et al. \(1990\)](#)

Un équilibre thermodynamique ne peut exister entre le verre et la solution dans la mesure où l'on ne peut former un verre à partir d'une solution. En revanche, un gel aluminosilicaté peut avoir une signification thermodynamique puisque sa précipitation peut avoir lieu.

[Bourcier et al. \(1990\)](#) proposent donc un modèle où le verre suit une fonction d'affinité chimique de dissolution du gel. La loi de vitesse peut donc s'écrire :

$$V = \frac{S}{V} \nu k \left( 1 - \frac{Q}{K_{gel}} \right) \quad (45)$$

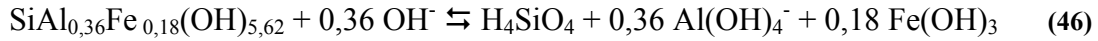
avec  $\frac{S}{V}$  le rapport surface de verre sur volume de solution,  $\nu$  le coefficient stoechiométrique associé à l'élément  $i$  dans le gel,  $Q$  le produit d'activité ionique du gel et  $K_{gel}$  la constante de solubilité du gel.

Le gel est considéré comme une solution solide idéale de composants amorphes et/ou hydroxydes. Dans le cas du verre nucléaire SRL-165, il est composé des éléments Si, Al, Fe, Ca et Mg. L'affinité est donc calculée à partir des produits de solubilité de la silice amorphe, de la gibbsite, de  $Fe(OH)_3$  amorphe, de la portlandite et de la brucite.

- Approche de [Daux et al. \(1997\)](#)

[Daux et al. \(1997\)](#) reprennent une hypothèse semblable à celle de [Bourcier et al. \(1990\)](#) car la dissolution du verre basaltique procède en 3 étapes : 1- formation d'un verre hydraté (départ des alcalins et des alcalino-terreux)  $Si_1 Al_{0,36} Fe_{0,18} (OH)_{5,62}$ , 2- adsorption d'hydroxyles sur le verre hydraté qui conduit à la formation du complexe activé, 3- dissociation du complexe activé et dissolution complète du verre :





La loi de vitesse de la dissolution du verre hydraté s'écrit :

$$V = V_0 \cdot (\text{OH}^-)^{0,39} \left[ 1 - \frac{Q}{K_{VH}} \right] \quad (47)$$

avec  $V_0$  la constante de vitesse,  $Q$  le produit ionique des éléments du verre hydraté ( $Q = (\text{H}_4\text{SiO}_4)(\text{Al}(\text{OH})_4^-)^{0,36}(\text{Fe}(\text{OH})_3)^{0,18}(\text{OH}^-)^{-0,36}$ ) et  $K_{VH}$  le produit de solubilité du verre hydraté.

En revanche, cette approche diffère de celle de Bourcier et al. (1990) car les auteurs utilisent des données thermodynamiques associées au gel lui-même. La constante de solubilité du gel est déterminée en ajustant des données expérimentales  $\frac{V}{(\text{OH}^-)^{0,39}} = f(Q)$  et en déduisant de la droite la pente ( $V_0/K$ ) et l'ordonnée à l'origine  $V_0$ .

Ce modèle permet de simuler correctement la vitesse d'altération du verre basaltique au cours d'expériences menées en conditions dynamiques, en eau pure et en solution enrichie en silicium, à 90°C et sur une gamme de pH allant de 7,8 à 8,3 (à 25°C).

Cette vision, selon laquelle la lixiviation des cations modificateurs laisse un gel de surface hydraté enrichi en formateurs de réseau, qui subit l'hydrolyse, correspond à une des hypothèses mécanistiques du modèle GRAAL [Frugier et al., 2008]. Elle est également reprise par Oelkers et Gislason (2001).

- Comparaison des approches d'Oelkers et de Daux

Pour Oelkers et al. (1994) et Oelkers et Schott (1995), il n'y a pas de relation entre le mécanisme limitant et la fonction d'affinité, qui prend en compte tous les constituants du minéral. Ils considèrent que la nature du complexe précurseur de surface dépend de la structure du minéral.

Pour l'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), dont le ratio Si/Al vaut 3, l'hydrolyse préférentielle des liaisons Si-O-Al conduit à la formation de complexes précurseurs de surface limitants purement siliceux. La destruction du réseau exige la rupture des liaisons Si-O et la vitesse de dissolution est alors contrôlée par la décomposition d'un complexe pauvre en Al et riche en Si. Il en est de même pour des minéraux comme les feldspaths alcalins, la kaolinite ou la kyanite. Pour l'anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), le ratio Si/Al est de 1. L'hydrolyse des liaisons Si-O-Al relâche directement de l'aluminium et du silicium en solution. Le complexe précurseur est dans ce cas un aluminosilicate. Le précurseur est formé par la simple adsorption des réactifs et a donc la même composition que le minéral.

Ces différences sont prises en compte dans le produit des activités des éléments qui participent à la réaction limitante. Ainsi pour l'albite, l'aluminium a un effet inhibiteur car la formation du complexe précurseur implique des réactions d'échange entre Al et H :

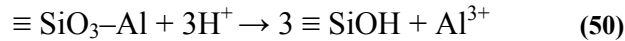
$$V = k^+ (\text{H}^+)^{-n} (\text{Al}(\text{OH})_4^-)^{-n} (1 - Q/K) \quad (48)$$

Pour l'anorthite, seuls les ions hydrogène sont impliqués dans la création du complexe précurseur:

$$V = k^+ (H^+)^n (1 - Q/K) \quad (49)$$

On peut remarquer que pour le verre basaltique, [Daux et al. \(1997\)](#) considèrent que le précurseur de surface a la même stoechiométrie que le verre hydraté. Par analogie avec les études d'[Oelkers](#), cela revient à rapprocher le verre d'un minéral pour lequel le rapport Si/Al est faible (de type anorthite) car la rupture des liaisons Si-O-Al conduit à la dissolution complète du verre. Pourtant le ratio Si/Al dans le verre basaltique est proche de 3. [Daux et al. \(1997\)](#) expliquent ce comportement par la structure du verre, qui n'est pas aussi régulière que celle d'un minéral. La rupture des liaisons Al-O peut alors conduire à un réseau trop déstabilisé.

Pour [Oelkers et Gislason \(2001\)](#), l'étape limitant la dissolution du verre basaltique est l'hydrolyse des liaisons Si-O-Al, qui conduit à la formation d'un complexe activé purement siliceux :



Ce mécanisme semble avoir lieu aussi bien à pH acide que basique, en présence ou non d'acide organique en solution.

Cette description rend compte de la variation de la vitesse de dissolution en fonction du pH et de la concentration en Al en solution, dans des conditions loin de l'équilibre. L'hypothèse de [Daux et al. \(1997\)](#) permet quant à elle de modéliser la variation de la vitesse de dissolution du verre en fonction du pH et des concentrations en Si, Al et Fe, dans des conditions proches de l'équilibre. [De Combarieu \(2007\)](#) réconcilie les deux approches en montrant que la dépendance en pH, prise en compte dans la loi de [Daux et al. \(1997\)](#) pouvait intégrer implicitement la dépendance vis-à-vis de l'activité en aluminium en solution d'[Oelkers et Gislason \(2001\)](#).

- Approche de De Combarieu (2007)

Sur la base des travaux d'[Oelkers](#), [De Combarieu \(2007\)](#) propose une loi de dissolution du verre nucléaire applicable en milieu réactif. La destruction complète du réseau vitreux se décompose en trois étapes : 1- hydrolyse des alcalins, des alcalino-terreux et du bore, qui conduit à la formation d'un gel  $\text{Si}_1\text{Al}_{0,127}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,048}\text{O}_{3,46}\text{H}_{2,4}$ , 2- départ de Al et Fe, qui entraîne la formation de silicium de surface partiellement hydrolysé et 3- hydrolyse des tétraèdres de Si qui permet la dissolution complète du verre. Les silicium de surface sont donc les précurseurs de la dissolution. Leur formation est dépendante du départ de Al et Fe. La vitesse de dissolution globale s'écrit ainsi :

$$V = k_+^0 \cdot \exp(-E_a / RT) \cdot X_{\text{Si}} \cdot (1 - \Omega_{\text{Si}}) \quad (51)$$

avec  $k_+^0$  la constante cinétique de la vitesse d'hydrolyse d'un silicium de surface,  $E_a$  l'énergie d'activation du processus,  $X_{\text{Si}}$  la concentration de silicium à la surface du solide et  $\Omega_{\text{Si}}$  l'indice de saturation de la phase siliceuse, correspondant à la réaction de l'étape 3.

Le terme  $X_{Si}$  dépend du départ de Al et de Fe à la surface du gel. Il peut donc s'exprimer en fonction des activités de ces éléments en solution. De Combarieu (2007) montre que le modèle simplifié qui ne tient compte que de l'Al donne des résultats très proches du modèle complet (Al et Fe) pour rendre compte de la dépendance en pH de la vitesse de dissolution loin de l'équilibre.

$$X_{Si} = \frac{1}{1 + \left( \frac{1}{K_{AlH}} \frac{[Al^{3+}]^{1/n_{Al}}}{[H^+]^3} \right)} \quad (52)$$

avec  $K_{AlH}$  la constante d'équilibre de l'hydroxyde d'aluminium (gibbsite),  $[Al^{3+}]$  l'activité en aluminium en solution,  $[H^+]$  l'activité en protons en solution et  $n_{Al}$  le nombre de silicium partiellement hydrolysé formé après le départ de Al ( $n_{Al} = 3$ ).

### c. Prise en compte de la diffusion

Contrairement à ce qui est prédit par la loi du 1<sup>er</sup> ordre, l'altération ne cesse pas après atteinte de l'état de saturation en solution. Le relâchement des alcalins et du bore se poursuit.

Grambow et Müller (2001) proposent une extension au modèle de Grambow (1985) qui couplent les mécanismes de dissolution (loi du 1<sup>er</sup> ordre, effet protecteur du gel sur la diffusion du silicium à travers le gel) et de diffusion de l'eau. Le modèle décrit la pénétration de l'eau dans le réseau comme une étape préalable aux réactions de dissolution et d'échange d'ions par une équation de dispersion / advection / réaction :

$$\frac{\partial C_{H_2O,v}}{\partial t} = D_{H_2O,eff} \frac{\partial C_{H_2O,gel}}{\partial x^2} - U(t) \frac{\partial C_{H_2O,gel}}{\partial x} - kC_{H_2O,v} \quad (53)$$

où  $\partial C_{H_2O,v}$  est la concentration de molécules d'eau libre mobiles dans le verre,  $x$  la distance,  $D_{H_2O,eff}$  le coefficient de diffusion effectif des molécules d'eau dans le verre,  $\partial C_{H_2O,gel}$  la concentration de molécules d'eau libre mobiles dans le gel,  $U(t)$  la vitesse de dissolution du verre,  $k$  une constante de vitesse qui décrit l'immobilisation potentielle des molécules d'eau à cause de la formation de groupements silanols.

Ainsi, la chute de vitesse provient de la faible affinité et de la formation d'une couche qui agit comme une barrière de diffusion contre la pénétration des molécules d'eau dans le réseau.

De Combarieu (2007) introduit également une vitesse de diffusion dans sa loi cinétique (implémentée dans le code couplé géochimie / transport HYTEC). Cette vitesse de diffusion n'est pas négligeable principalement dans les premiers instants de l'altération et dans le cas où la vitesse de dissolution devient très faible (atteinte de l'état de saturation en solution). Cette vitesse suit la loi paramétrée par Chave et al. (2007) pour le verre SON68 (coefficients de diffusion apparents mesurés dans des conditions favorables au développement d'un gel protecteur).

### d. Le modèle GRAAL [Frugier et al., 2008]

L'article de Frugier et al. (2008) fait une synthèse des connaissances actuelles sur l'altération aqueuse des verres nucléaires de type R7T7 (principalement à partir des travaux sur le verre

simulant inactif SON68) en proposant une description cinétique de l'altération du verre qui s'appuie sur un modèle mécanistique nommé GRAAL.

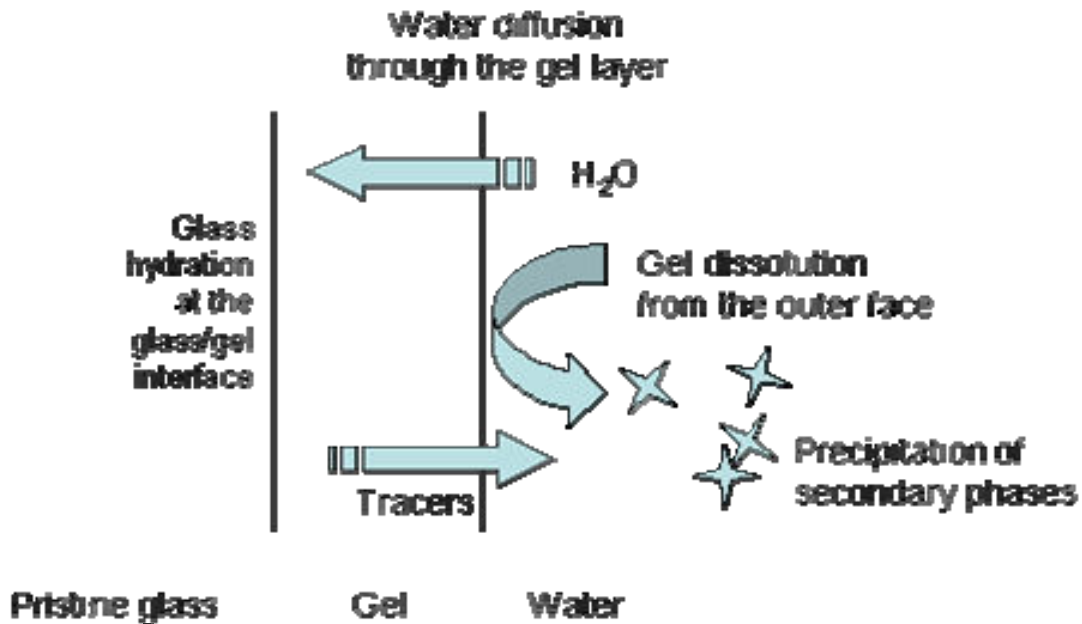


Figure 19 : Schéma simplifié des principaux mécanismes d'altération du verre SON68 pris en compte dans le modèle GRAAL [Frugier et al., 2008]

Ce modèle, présenté sur la Figure 19, peut être décrit à partir de 4 mécanismes clés :

- Des réactions d'hydratation, d'échange d'ions et de diffusion réactive des éléments mobiles du verre (alcalins, bore,...) ont lieu dans les premiers instants de l'altération.
- Le réseau silicaté se dissout par hydrolyse jusqu'à l'atteinte de la saturation de la solution vis-à-vis de ses principaux constituants (Si, Zr, Al, Ca,...). En parallèle, des réactions d'hydrolyse / condensation conduisent à la réorganisation progressive de la couche d'interface, appelé gel (on considère donc dans le modèle que c'est le gel qui se dissout).
- Ce gel constitue un frein à la diffusion de l'eau vers le verre et des ions solvatés du verre vers la solution. L'effet inhibiteur du transport dans cette couche contrôle l'altération du verre.
- Les éléments du verre peuvent précipiter sous forme de phases secondaires cristallisées sur la surface externe du gel ou en solution et peuvent contribuer à maintenir l'altération.

Plusieurs équations analytiques sont dérivées de ce modèle :

- L'équation de formation du gel par diffusion de l'eau :

$$\frac{de}{dt} = \frac{v_{hydr}}{1 + \frac{e v_{hydr}}{D_{gel}}} - \frac{dE}{dt} \quad (54)$$

avec  $e$  l'épaisseur de gel,  $v_{hydr}$  la vitesse d'hydratation (hydrolyse des éléments les plus solubles du verre : Na, Li, B...),  $D_{gel}$  le coefficient de diffusion réactive et  $E$  l'épaisseur de gel dissout.

- L'équation de dissolution du gel, qui se présente sous la forme d'une loi du premier ordre :

$$\frac{dE}{dt} = v_{diss} \left( 1 - \frac{C_{Si}(t)}{C_{sat}} \right) \quad (55)$$

avec  $v_{diss}$  la vitesse de dissolution,  $C_{Si}$  la concentration de  $H_4SiO_4$  en solution et  $C_{sat}$  la concentration de  $H_4SiO_4$  à saturation.

- L'équation de précipitation d'une phase secondaire qui agit comme puits de silicium (cas simple) :

$$\frac{dM_{pr}}{dt} = \rho' k' S' \left( \frac{C_{Si}(t)}{C_{sat}} \right) \quad (56)$$

avec  $M_{pr}$  la masse de phases précipitées,  $\rho'$  la masse volumique de la phase et  $k'$  la vitesse de précipitation.

Les mêmes hypothèses du modèle permettent également de simuler l'altération d'un point de vue géochimique [De Combarieu, 2007 ; Chave, 2008].

**Les modèles présentés simulent la cinétique de dissolution du verre principalement par une loi du premier ordre (hormis Berger et al. (1994) et Lasaga (1995)), dont le terme d'affinité varie selon les auteurs (phase de silice ou phase multiélémentaire – verre, verre hydraté, gel). Dans tous les cas, la dissolution du verre est congruente et la vitesse devient nulle quand l'équilibre considéré est atteint. La prise en compte du mécanisme de diffusion va vers plus de réalisme.**

Cette première partie avait pour objectif de présenter les principaux mécanismes du verre et les produits d'altération qui en résultent, ainsi que d'établir une phénoménologie commune à l'ensemble des verres silicatés.

En ce qui concerne les paramètres influant sur l'altération, la température est en général constante et la composition du verre va jouer sur les valeurs intrinsèques de vitesse et de coefficient de diffusion. Les deux paramètres cruciaux pour comprendre l'évolution du système sont alors le **pH**, qui agit sur la dissolution, la diffusion, ainsi que le produit de solubilité du terme d'affinité et l'**atteinte de conditions de saturation en solution** (affinité chimique) qui contrôle la chute de vitesse. Ces deux facteurs sont eux-mêmes dépendants du transport des éléments en solution et du renouvellement de la solution et résultent donc d'un couplage entre la chimie de l'altération et le transport. Ce couplage doit être pris en compte, d'autant plus dans les milieux confinés tels que les fissures du verre, car celles-ci sont peu renouvelées et favorisent un contrôle de la chimie de la solution par le terme-source du verre.

## E. Couplage chimie – transport dans les fissures

### 1. Enjeux de la fracturation des verres nucléaires

Les verres nucléaires sont fracturés à cause d'un refroidissement rapide à l'issue de leur élaboration [Peters et Slate, 1981 ; Laude et al., 1982 ; Minet et Godon, 2003]. Les fractures sont causées par les gradients thermiques au cours du refroidissement et conduisent à une augmentation de la surface réactive.

L'estimation de la quantité de verre altéré et du terme-source (i.e. la quantité de radionucléides relâchés dans le champ proche) est fonction de la surface réactive à l'altération. La réponse opérationnelle consiste à déconvoluer les termes de surface et de vitesse et à associer un taux de fracturation aux deux régimes de vitesse principaux (vitesse initiale, vitesse résiduelle) (cf. chapitre 1).

Une compréhension plus aboutie de ces couplages chimie / transport est cependant nécessaire pour évaluer les rétroactions de la composition chimique de la solution sur les cinétiques d'altération (que ce soit sur la diminution de l'affinité chimique ou sur l'évolution d'un gel protecteur) et pour répondre aux questions suivantes :

- Quels sont les mécanismes de transport dans les fissures ?
- Comment les phénomènes de transport peuvent-ils agir sur la chimie de la solution et ainsi sur les vitesses de réaction ?
- Comment l'altération peut-elle influencer à son tour sur les propriétés hydrauliques du verre ? Quelle est l'évolution du réseau de fissures au cours de l'altération ?

Les mêmes questions se posent pour l'étude des milieux fracturés naturels. La modélisation de l'écoulement et du transport dans les roches fracturées fait l'objet d'une littérature abondante pour des raisons économiques et environnementales (hydrothermalisme, géothermie, stockage, dispersion de polluants...). Le champ du transport réactif s'est également considérablement développé au cours des dernières décennies pour coupler aux phénomènes de transport les réactions chimiques de dissolution et/ou précipitation [e.g. Békri et al., 1997 ; Mourzenko et al., 1996 ; Dijk et Berkowitz, 1998]. Mais la prise en compte d'une chimie complexe nécessite de faire appel à des modèles géochimiques hydrodynamiques [cf. revue des différents modèles et de leurs applications dans van der Lee et De Windt, 2001 et MacQuarrie et Mayer, 2005].

### 2. Le transport dans une fissure

Le transport d'un soluté dans une fissure peut résulter de plusieurs mécanismes [Bodin et al., 2003a, b] :

- l'advection (entraînement par le mouvement du fluide),
- la diffusion moléculaire, due au mouvement aléatoire des atomes,
- la dispersion.

Au sens large, la dispersion décrit la propagation spatiale du soluté. En ce sens, elle résulte des deux mécanismes cités précédemment. Mais on parle de dispersion hydrodynamique pour qualifier le phénomène lié aux variations de vitesse locale du fluide. Le concept de dispersion de Taylor-Aris a été développé dans le cadre du profil parabolique des vitesses du fluide observé en écoulement laminaire. Il peut toutefois s'appliquer à des fractures plus réalistes que deux plans parallèles. La rugosité dans les fissures et la variabilité des ouvertures amplifient la dispersion hydrodynamique.

L'équation d'advection – dispersion 1D, qui décrit la conservation de la masse dans une fracture, s'écrit :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \cdot \nabla c_i + D_L \nabla^2 c_i \quad (57)$$

avec  $c_i$  la concentration en espèce chimique  $i$ ,  $u$  la vitesse convective,  $D_L$  le coefficient de dispersion hydrodynamique, qui s'exprime généralement :  $D_L = \alpha_L \cdot u + D_m$ , où  $\alpha_L$  représente la dispersivité et  $D_m$  le coefficient de diffusion moléculaire.

Le nombre de Péclet ( $Pe$ ) est un nombre adimensionnel qui permet de caractériser l'importance relative de la convection et de la diffusion :

$$Pe = \frac{U \cdot a}{D_m} \quad (58)$$

avec  $U$  la vitesse convective moyenne et  $a$  une longueur caractéristique qui dans le cas d'une fissure correspond à l'ouverture moyenne.

Si  $Pe \ll 1$ , le transport est majoritairement diffusif. Le cas échéant ( $Pe \gg 1$ ), le transport est dominé par l'advection.

### 3. Le transport réactif dans une fissure

L'équation du transport réactif prend en compte un terme-source ou puits ( $R_i$ ) de l'espèce chimique considérée :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \cdot \nabla c_i + D_L \nabla^2 c_i + R_i \quad (59).$$

Le nombre de Damköhler ( $Da$ ) est un autre nombre adimensionnel qui permet d'évaluer l'importance relative d'une réaction chimique, de cinétique  $k$  d'ordre 1, par rapport à la convection :

$$Da = \frac{a k}{U} \quad (60).$$

La réaction est limitée par les réactions de surface si  $Da \ll 1$  ou par l'advection si  $Da \gg 1$ .

Le produit de ces deux nombres est le nombre de Péclet-Damköhler ( $Pe \cdot Da$ ) et permet quant à lui d'estimer l'importance relative de la cinétique chimique par rapport à la diffusion :

$$Pe \cdot Da = \frac{a^2 k}{D_m} \quad (61).$$

Si  $Pe \cdot Da \ll 1$ , la réaction est contrôlée par les réactions de surface. Elles ont alors lieu sur l'ensemble de la surface disponible [Békri et al., 1997]. Dans le cas inverse ( $Pe \cdot Da \gg 1$ ), la réaction dépend du processus de transport et les concentrations ne sont pas homogènes.

#### 4. Couplage chimie – transport

Les mécanismes de transport jouent sur la composition chimique de la solution altérante, qui peut rétroagir sur les vitesses d'altération. Mais la chimie peut à son tour influencer les propriétés de transport en modifiant l'ouverture ou l'état de surface.

##### a. Influence du transport sur la chimie de la solution et les vitesses d'altération

En milieu confiné faiblement renouvelé, la composition de la solution est fortement modifiée par les éléments issus de l'altération [Guy et al., 1992]. La complexité de ces milieux et la difficulté de suivre la chimie des fluides en fonction du progrès de réaction rend précieux l'apport des études expérimentales paramétriques et des simulations géochimiques couplées chimie – transport.

Chomat (2008) a largement contribué à identifier les mécanismes de transport qui interviennent dans les fissures du verre nucléaire. Les expériences d'altération de fissures modèles ont lieu en milieu basique ( $pH > 11$ ), afin d'accélérer les cinétiques de réaction. La mesure des épaisseurs d'altération permet de remonter aux cinétiques apparentes et donc d'évaluer l'impact du transport sur la vitesse de dissolution.

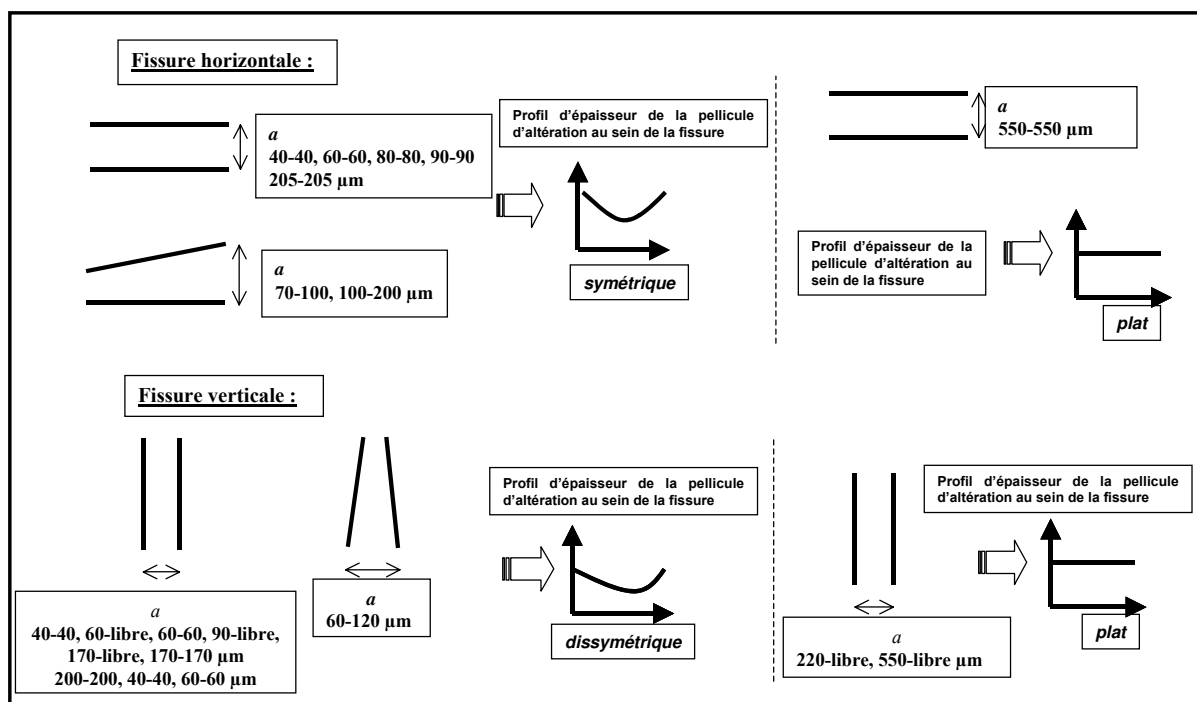


Figure 20 : Schéma synoptique des résultats issus des altérations de fissures - modèles en pH basique (à  $pH > 11$ ) [Chomat, 2008].

Une étude paramétrique prenant en compte l'ouverture de la fissure et son orientation (position verticale / horizontale) a donné lieu aux conclusions suivantes (Figure 20) :

- Les fissures horizontales présentent un profil symétrique caractéristique d'un transport diffusif. L'altération est maximale à proximité de la bordure de la fissure (milieu plus dilué) et minimale au centre de la fissure.



- Les fissures verticales ont un profil dissymétrique avec un minimum d'altération vers le bas de la fissure. Le transport est alors convectif et du à un gradient de concentration associé à la gravité.
- L'augmentation des ouvertures de fissure conduit à une homogénéisation des conditions locales et à des profils plats. Les effets de variations d'épaisseur d'altération sont donc d'autant plus marqués que l'ouverture est faible.

Ces résultats sont à nuancer du fait des conditions d'altération. Les mêmes tendances n'ont pas pu être observées en eau pure pour les fissures horizontales. [Chomat \(2008\)](#) calcule la vitesse de convection induite par la gravité et le nombre de Péclet. Ce dernier est supérieur de 2 ordres de grandeur à celui dans une expérience en eau pure en conditions similaires. Le pH basique exacerbe donc la convection dans les fissures.

[Chomat \(2008\)](#) a également mis en évidence qu'un gradient thermique de l'ordre de  $0,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$  (représentatif des gradients estimés au sein du colis de verre en conditions de stockage) pouvait induire un transport de type convectif. Les vitesses moyennes en eau pure vont de  $3\cdot 10^{-5}$  à  $7\cdot 10^{-4}$   $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour deux fissures de longueur 24 mm, séparées l'une de l'autre de 94 mm et des ouvertures entre 40 à 200  $\mu\text{m}$ .

[Li et al. \(2008\)](#) cherchent à déterminer si les hétérogénéités chimiques et physiques peuvent induire des gradients de concentration à l'échelle d'un pore ou d'une fissure ( $a = 100 \mu\text{m}$ ). Ils comparent ainsi deux modèles, le modèle d'écoulement de Poiseuille qui effectue un traitement rigoureux du transport advectif et diffusif et le modèle de réacteur parfaitement mélangé, dans lesquels ils implémentent des cinétiques de dissolution mesurées au laboratoire et une géométrie de pore ou de fissure. Les minéraux considérés sont la calcite, dont la vitesse de dissolution est très rapide et les plagioclases, pour lesquels les réactions sont au contraire très lentes.

Pour les pores, des écarts entre les vitesses de dissolution données par les deux modèles apparaissent dans le cas de la calcite pour des vitesses entre 0,1 et 1000 cm/s. Cependant, de telles vitesses sont peu fréquentes dans la nature. En dessous de ces valeurs, la diffusion moléculaire permet d'homogénéiser la solution. La vitesse lente des plagioclases induit également une concentration homogène dans le pore.

Pour les fissures de calcite, les auteurs observent des gradients de concentration transversaux, qui tendent à s'homogénéiser quand la longueur de la fissure augmente. Pour des réactions rapides, il peut donc y avoir des effets d'échelle pour des longueurs de fissures très petites ( $< 0,1$  cm). Pour les plagioclases, malgré des variations de vitesse au sein de la fissure, les concentrations restent homogènes.

Deux conditions sont donc nécessaires pour avoir un effet du transport sur la chimie. La diffusion doit être plus lente que l'advection, pour engendrer un mélange incomplet et la vitesse d'advection doit être de l'ordre de grandeur de celle de la réaction, pour induire des gradients de concentration significatifs.

### **b. Influence du transport sur la morphologie de l'altération**

Les paramètres de transport ont un effet sur la morphologie des faciès de dissolution et de précipitation.

[Detwiler et al. \(2003\)](#) étudient expérimentalement le rôle du nombre de Péclet sur la dissolution dans une fracture transparente constituée de plaques de verre recouvertes d'un composé soluble de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . L'épaisseur de cette couche est suivie par transmission de lumière. Pour un  $\text{Pe}$  initial de 54, des canaux de dissolution se forment, ce qui introduit une

forte hétérogénéité des ouvertures. Pour une valeur de  $Pe$  de 216, ce phénomène de chenalisation est beaucoup plus limité. La dissolution est beaucoup plus uniforme.

[Dijk et Berkowitz \(1998\)](#) modélisent la dissolution et la précipitation de solutés réactifs transportés par un flux laminaire dans une fissure en prenant en compte une cinétique de réaction de surface irréversible du 1<sup>er</sup> ordre. Ils étudient l'influence du nombre de Péclet ( $10^{-3}$ , 1 et  $10^4$ ) et du nombre de Péclet-Damköhler ( $10^{-8}$ ,  $10^{-4}$  et 10). Pour des rapports advection sur réaction élevés ( $Da \ll Pe \cdot Da$ ), la précipitation se fait de manière uniforme. En revanche, pour de forts rapports réaction sur advection ( $Pe \cdot Da \gg Pe$ ), la précipitation n'est pas uniforme, l'ouverture a tendance à diminuer à l'entrée de la fissure. La géométrie initiale de la fissure (plane, en forme de V, sinusoïdale) joue également sur la vitesse de fermeture. La fissure plane se bouche moins rapidement que celles en V et sinusoïdale car elle doit se remplir entièrement de précipité pour bloquer l'écoulement.

### c. Influence de la chimie sur le transport

La précipitation et la dissolution peuvent modifier significativement les propriétés des milieux fracturés (changement d'ouverture, de rugosité, de tortuosité, de diffusivité et de perméabilité).

- Réactions de dissolution / précipitation et ouvertures de fissures

Les réactions de dissolution et de précipitation de phases secondaires peuvent conduire à deux effets antagonistes : une augmentation de l'ouverture de la fissure suite à la dissolution ou un **colmatage** du fait de la précipitation de phases secondaires.

[Saripalli et al. \(2005\)](#) réalisent des expériences de suivi du transport sur des verres nucléaires destinés aux déchets de faible activité sous forme fracturée et broyée (10-50 mm) à 200°C. Ils montrent que les réactions chimiques du verre influencent les propriétés hydrauliques de l'échantillon. La porosité et la conductivité hydraulique diminuent pour le verre broyé à cause de la précipitation de phases secondaires (non analysées), alors qu'elles augmentent pour le verre fracturé car l'ouverture s'accroît. La précipitation de phases secondaires conduit à un écartement des parois des fissures qui sont faiblement maintenues. Cet effet n'aurait pas lieu pour une fissure réelle, mais il indique que la précipitation dans les fissures peut constituer une source de contraintes et de mise en tension de l'échantillon.

[Singurindy et Berkowitz \(2005\)](#) étudient expérimentalement les effets de l'injection de solutions acides ( $H_2SO_4$  / HCl) dans des roches carbonatées. Ils montrent qu'une augmentation de la concentration de la solution favorise la précipitation de phases secondaires et accélère la fermeture des fissures.

L'étude des milieux fracturés naturels basaltiques à l'échelle du million d'années met en évidence un colmatage des fissures par des produits d'altération (argiles, zéolites, oxyhydroxydes de Fe et Mn, calcite) [[Guy et al., 1992](#) ; [Schramm et al., 2005](#) ; [Thorseth et al., 2003](#)]. Ce processus est aussi observé sur d'autres types de roches. Ainsi, [Sausse et al. \(2002\)](#) étudient le granite de Soultz qui est fortement altéré par des fluides percolants et dont les fractures sont en majorité colmatées par des produits d'altération (quartz, calcite, illite, hématite et chlorite). Ce phénomène de colmatage est donc très fréquent dans les milieux naturels.

- Réactions de dissolution / précipitation et rugosité

Les réactions de dissolution ont aussi un effet sur l'état de surface des échantillons, ce qui peut par la suite avoir une influence sur le transport. [Sausse et al. \(2002\)](#) remarquent que les

échantillons de granite sont d'autant moins rugueux et tortueux qu'ils sont altérés. La distribution des ouvertures devient donc plus homogène quand l'altération augmente. [Singurindy et Berkowitz \(2005\)](#) montrent que la dissolution des roches carbonatées est plus importante dans les fissures lisses que dans les fissures rugueuses. En revanche, la précipitation de gypse est favorisée dans les fissures rugueuses (grand nombre de points de cristallisation).

- Ouverture de fissures et propriétés hydrauliques

Les réactions de dissolution / précipitation modifient les ouvertures de fissures ou les volumes poreux, ce qui a des répercussions importantes sur les propriétés hydrauliques des échantillons fracturés.

La loi cubique relie l'ouverture de la fissure ( $a$ ) au débit volumique ( $Q$ ) et à la perméabilité de la fissure :

$$Q = -\frac{La^3\Delta P}{12\mu\ell} \quad (62)$$

avec  $L$  la largeur de la fissure, représentée par deux plans horizontaux parallèles et lisses,  $\ell$  sa longueur,  $\Delta P$  le gradient de pression et  $\mu$  la viscosité dynamique.

La loi de Darcy exprime également le débit en fonction du gradient de pression  $\Delta P$  et de la perméabilité  $K$  (en  $m^2$ ) :

$$Q = -\frac{KA\Delta P}{\mu\ell} \quad (63)$$

avec  $A$  la section du milieu perpendiculaire à l'écoulement  $A = a \cdot L$ .

On en déduit :

$$K = \frac{a^2}{12} \quad (64).$$

Cette loi présente certaines limitations, notamment dans le cas d'échantillons réels, rugueux et d'ouverture variable, mais elle met en évidence le fort impact de l'ouverture sur la perméabilité de la fissure.

La rugosité a aussi une influence sur les propriétés hydrauliques. L'écoulement a tendance à être homogène pour une faible rugosité mais à développer des chemins préférentiels (chenalisation) dans le cas d'une rugosité plus élevée [[Sausse et al., 2002](#)].

La loi empirique d'Archie [[Archie, 1942](#)] modifiée par [Winsauer et al. \(1952\)](#) corrèle le coefficient de diffusion effectif à la porosité :

$$D_e = \omega D_p = (\omega - \omega_s)^m d_0 \quad (65)$$

avec  $D_e$  le coefficient de diffusion effectif,  $D_p$  le coefficient de diffusion de pore,  $\omega$  la porosité,  $\omega_s$  la porosité du seuil de percolation (en dessous de laquelle le transport diffusif est bloqué) et  $m$  le facteur puissance d'Archie.

Si la porosité diminue du fait de la précipitation de phases, cela engendre une baisse du coefficient de diffusion.

**Les interactions entre la chimie et le transport (advection, diffusion et dispersion) dans les fissures sont complexes. Le transport joue sur la composition locale de la solution et donc sur les profils d'altération (forme, uniformité), d'autant plus que la diffusion est lente et la vitesse de réaction rapide. Mais la chimie peut à son tour rétroagir sur les propriétés hydrauliques (perméabilité, porosité, diffusion en solution) quand elle conduit à la précipitation de phases secondaires qui colmatent les fissures.**

## CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DES BLOCS DE VERRE ARCHÉOLOGIQUES ALTÉRÉS PENDANT 1800 ANS EN EAU DE MER

---

Ce chapitre fait l'objet d'un article scientifique :

Verney-Carron A., Gin S., Libourel G. (2008) A fractured Roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 5372-5385.

Les verres naturels et archéologiques présentent de fortes analogies au niveau des mécanismes d'altération mis en jeu et des produits formés. Ces résultats rendent donc pertinente l'analogie établie entre les verres nucléaires et ces autres verres. La prévision de leur comportement à long terme passe par la compréhension et la modélisation des cinétiques d'altération. L'étude des verres naturels ou archéologiques peut permettre dans ce contexte de valider les prévisions du modèle en les comparant aux observations effectuées sur les échantillons altérés sur le long terme. Les exercices de modélisation entrepris notamment par [Grambow et al. \(1986\)](#) et [Crovisier et al. \(1989b\)](#) ont permis d'expliquer les paragenèses observées sur les échantillons naturels. Dans ces simulations, la dissolution du verre se fait de manière congruente et les indices de saturation des différentes phases sont suivis en fonction du progrès de réaction. De plus, ces calculs apportent des éléments de compréhension car ils montrent notamment que les zéolites se forment à très fort progrès de réaction, quand les quantités de silice en solution sont importantes (saturation). En revanche, en raison notamment des **incertitudes sur l'environnement et l'histoire de l'altération** des verres naturels, inhérentes à leurs âges très anciens, l'exercice de modélisation n'a pas été mené jusqu'à l'explication des cinétiques et des épaisseurs d'altération.

Le premier objectif de cette thèse est donc d'étudier des verres d'âge supérieur aux échelles de temps accessibles au laboratoire et dont l'environnement soit bien connu et stable au cours du temps. Ces conditions doivent permettre de **modéliser l'altération de manière prédictive** en tenant compte des paramètres du milieu et de comparer les résultats aux observations sur le long terme.

Par ailleurs, la modélisation de l'altération des verres nucléaires a mis en évidence la complexité de l'estimation de la surface réactive et du couplage entre la chimie et le transport des éléments dans les fissures (chapitre 1 B et chapitre 2 E). Ces difficultés engendrent des incertitudes sur les prévisions des modèles. Des échantillons fracturés altérés sur le long terme peuvent ainsi constituer des témoins précieux pour la détermination des mécanismes prépondérants, pour la compréhension fine de ces couplages et donc pour la réduction de ces incertitudes afin d'améliorer les modèles et tendre vers plus de réalisme.

Le choix de nos échantillons s'est donc porté sur des verres archéologiques fracturés lors de leur élaboration et altérés dans un environnement stable et bien caractérisé. Ces blocs de verre archéologique proviennent d'une épave, gisant à 56 m de fond au large de l'île des Embiez (83) en mer Méditerranée. Une datation archéologique indique qu'ils sont de la fin du II<sup>ème</sup> siècle ou du début du III<sup>ème</sup> siècle après J.-C. [[Foy et al., 2005](#) ; [Fontaine et Foy, 2007](#)]. **Ces blocs se sont donc altérés 1800 ± 50 ans dans l'eau de mer.**

- Un environnement stable et connu

En vue de cette étude, plusieurs blocs, pesant entre 0,5 et 10 kg, ont été collectés par le DRASSM (Département des recherches aquatiques subaquatiques et sous-marines) en 2003. Ces blocs reposaient sur le fond marin (sédiments), certains étant plus ou moins ensevelis.

La composition de l'eau de mer n'a pas été mesurée spécifiquement lors du prélèvement des blocs. Mais elle est globalement connue (Tableau 16). Il peut subsister des incertitudes sur la composition locale au contact des sédiments, par exemple sur la concentration en silicium ou en aluminium. Le pH varie entre 8 et 8,3 à 25°C (pour les eaux superficielles océaniques) [Copin-Montégut, 1996]. La température a en revanche été mesurée (juin 2003). Celle-ci est de  $15 \pm 1^\circ\text{C}$  car elle peut être considérée comme constante au cours de l'année à 56 m de profondeur [Abboud-Abi Saab et al., 2004]. D'après les données de Bégovic et Copin-Montégut (2002) en mer Méditerranée, à 56 m, la concentration totale en carbonates dissous varie entre 2,25 et 2,30  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Espèces	Concentrations	
	en $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
H <sub>2</sub> O	964,85	53,56
Na <sup>+</sup>	10,77	0,4685
Mg <sup>2+</sup>	1,290	0,05308
Ca <sup>2+</sup>	0,4121	0,01028
K <sup>+</sup>	0,399	0,01021
Sr <sup>2+</sup>	0,0079	0,000090
Btotal	0,0045	0,00042
Cl <sup>-</sup>	19,354	0,54591
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,712	0,02823
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,118 – 0,146	0,00194 – 0,00240
Br <sup>-</sup>	0,0673	0,000842
F <sup>-</sup>	0,0013	0,00007

**Tableau 16 : Concentrations des principales espèces présentes dans une eau de mer de salinité 35 [Copin-Montégut, 1996].**

- Une forte analogie morphologique avec les verres nucléaires : la fracturation

Ces blocs de verre archéologique présentent également l'avantage d'être fracturés du fait de leurs conditions d'élaboration, comme les verres nucléaires. Les investigations archéologiques fournissent de précieuses informations [Foy et al., 2005 ; Fontaine et Foy, 2007]. Le verre a été fabriqué dans des fours primaires en Méditerranée orientale. Ces fours, de grande taille et de forme rectangulaire étaient à usage unique. Une fois le verre fondu, la voûte supérieure du four était brisée et le verre refroidi à l'air libre.

Le scénario thermique (vitesse de refroidissement) n'est pas connu avec précision. Mais nous savons que le refroidissement a eu lieu à l'air libre, ce qui engendre un gradient thermique élevé. Or, les contraintes résiduelles sont directement liées aux gradients thermiques au moment de la solidification. Le refroidissement du verre engendre une contraction, liée à la réorganisation des différents éléments de la structure. Dans le domaine de transformation (liquide / solide), le verre exige des durées sensibles [Scholze, 1980]. A chaque température correspond un volume spécifique. Mais si le refroidissement est trop rapide, le volume du verre diffère du volume d'équilibre à une température donnée, ce qui crée des contraintes. De plus, il existe de fortes disparités entre le cœur et la surface qui se refroidissent à des températures différentes. Dès lors, plus le refroidissement est rapide, plus les contraintes (compression / traction) sont grandes et plus la fracturation est importante. Des phénomènes

similaires ont lieu sur les verres nucléaires [Peters et Slate, 1981 ; Laude et al., 1982 ; Minet et Godon, 2003] du fait du refroidissement à l'air libre et de la chaleur spécifique des produits de fission.

La dalle de verre était ensuite débitée en blocs, destinés à être acheminés vers des ateliers secondaires situés en Europe pour y être recuits et manufacturés. Le procédé de recuit vise à remonter dans le domaine de température où les éléments de la structure deviennent mobiles, pour assurer une réorganisation de ces éléments et tendre vers une suppression de l'état de contrainte.

**Les conditions d'élaboration (refroidissement rapide et absence de recuit) et de manipulation (débitage en blocs) sont à l'origine du réseau initial de fissures du verre.**

## A. Choix d'un bloc de verre

Après leur collecte, les blocs de verre archéologique ont été séchés et conservés à température ambiante.

Tous les blocs de verre archéologique ont une forme ellipsoïdale ou parallélépipédique. Ils présentent également des caractéristiques communes en ce qui concerne leur fracturation et leur altération. Leur surface est recouverte de couches d'altération irisées, qui sont fragiles et se détachent facilement. De plus, l'analyse du verre sain, échantillonné sur différents blocs et différentes zones, montre que le verre a une composition homogène (Tableau 18). Nous avons donc décidé de nous focaliser sur l'**étude d'un bloc en particulier**. Son poids est de 3,26 kg (Figure 21).

Pour éviter la perte des couches d'altération et faciliter sa manipulation, le bloc sélectionné a été inclus dans la résine époxy Buehler® EpoThin®. Il a ensuite été tronçonné dans sa longueur afin d'observer les différentes zones (Figure 22), puis découpé en fonction des échantillonnages.



Figure 21 : Photographie du bloc de verre archéologique sélectionné.



Figure 22 : Photographie du bloc inclus dans la résine et tronçonné en deux parties.



## B. Préparation des échantillons et techniques d'analyse

### 1. Analyse du verre sain par fluorescence X

Des morceaux de verre non fracturés et en position centrale dans le bloc ont été prélevés. Les zones sélectionnées se situent à plus d'un centimètre des premières fissures afin de s'affranchir de tout effet d'hydratation. Cette distance a été calculée d'après la seconde loi de Fick en considérant que les espèces hydrogénées diffusent pendant 1800 ans avec un coefficient de diffusion supérieur à  $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , correspondant à une valeur très majorante (Tableau 12).

Les éléments majeurs du verre ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X dispersif en longueur d'onde (WDXRF) Pioneer S4 4kW de la marque BRUKER AXS®. L'incertitude sur les mesures est de 5 %. L'analyse du chlore est semi-quantitative.

### 2. Analyse du verre sain et des produits d'altération

#### a. Microsonde électronique (EPMA)

L'échantillonnage des différentes zones fracturées a été réalisé afin de préparer des sections polies pour les analyses par EPMA (Electron Probe Micro-Analyser) et les observations au microscope électronique à balayage. Le polissage s'est fait par papier SiC (grades 220-1200) et suspensions diamantées (9-3-1  $\mu\text{m}$ ). Les échantillons ont été ensuite métallisés au carbone ou au platine.

La composition du verre et des produits d'altération a été analysée grâce à la microsonde électronique Cameca SX-100 de l'Université Henri Poincaré (Nancy). L'appareil est équipé de 5 spectromètres et d'un système dispersif en longueurs d'onde (WDS). La tension d'accélération et l'intensité du courant sont de 15 kV et 8-10 nA, respectivement. Certaines mesures ont été faites avec un faisceau focalisé (1-2  $\mu\text{m}$ ) mais la majorité s'est faite en faisceau défocalisé (15  $\mu\text{m}$ ) pour minimiser la volatilisation des alcalins Na et K lors de l'analyse. Des silicates et des oxydes bien caractérisés ont été utilisés comme standards. Les temps de comptage sont de 6 s pour Na et 10 s pour les autres éléments. Pour les mesures de bruit de fond, ce temps est de 3 s pour Na, 10 s pour S et 5 s pour les autres éléments. Les corrections de matrice ont été appliquées en utilisant le modèle X-phi (dérivé du modèle XPP).

#### b. ICP-AES et MS

La composition du verre a aussi été analysée par ICP-AES et ICP-MS (Inductive Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry and Mass Spectrometry) au Service d'analyse des roches et des minéraux (Sarm) du CRPG à Nancy.

L'échantillon est broyé et homogénéisé avant l'analyse. La poudre obtenue est fondue dans un creuset platine avec du  $\text{LiBO}_2$  dans un tunnel de four automatique. Après refroidissement, le mélange fondu est dissous dans un mélange  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{glycérol}$ . Les éléments majeurs Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P ont été analysés par ICP-AES et les éléments traces par ICP-MS. Les incertitudes sur les éléments principaux du verre (Si, Na, Ca) sont inférieures à 2 %. Celles sur les autres constituants (Al, Fe, Mg, K) sont inférieures à 10 %.

#### c. DRX et $\mu\text{DRX}$

La minéralogie des produits d'altération a été déterminée *in situ* dans différentes fissures, grâce au montage de **microdiffraction X** du Laboratoire Pierre Süe (CEA/CNRS). Celui-ci

permet de visualiser la zone d'intérêt sur un échantillon grâce à un microscope optique et de l'analyser *in situ* en transmission.

Cette technique nécessite donc de préparer des lames minces, dont l'épaisseur optimale est conditionnée par la densité du matériau. Ainsi, pour des argiles, de densité proche de 2,2, l'épaisseur est de 500  $\mu\text{m}$  environ.

Le microfaisceau de rayons X est généré par une anode tournante au molybdène (17,45 keV) et est focalisé sur une surface de 20 x 20  $\mu\text{m}^2$  par un capillaire borosilicaté. L'échantillon est placé à 3 mm et à 45° du capillaire.

Les anneaux de diffraction sont collectés en mode transmission par une plaque photostimulable, placée à 15 cm environ derrière l'échantillon. Une calibration à l'aide d'un échantillon de référence ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) permet d'obtenir la distance échantillon-détecteur et de corriger la non-orthogonalité de l'image par rapport au faisceau incident.

La plaque est passée au scanner (Amersham®) et traitée à l'aide du logiciel STORM Scanner. Les diffractogrammes sont obtenus après intégration circulaire par le programme FIT2D, développé par l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Ils sont convertis en fichiers de format .raw par le programme TI2RAW.

Une analyse globale des produits d'altération a également été réalisée en cassant le bloc et en récupérant les produits d'altération à l'intérieur des fissures. L'échantillon se présente donc sous forme de poudre et a pu être analysé par **DRX classique** à l'aide du diffractomètre X'Pert de Philips®, qui utilise la raie  $\text{K}\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les paramètres d'analyse sont 40 kV et 40 mA. La plage d'angle balayée va de 5 à 90° et le temps total d'acquisition est de 16 heures.

Tous les diffractogrammes obtenus sont exploités à l'aide du logiciel de support EVA et de la base de données JCP2.

#### d. NanoSIMS

Les échantillons sont inclus dans de la résine Kōrapox 439© et montés dans des cylindres métalliques de 8 mm de diamètre. Ils ont été polis par l'Institut d'Optique (Palaiseau) à l'échelle de la dizaine de nanomètres, puis métallisés à l'or.

Les analyses chimiques sont faites avec le NanoSIMS N50 de Cameca au Museum d'Histoire Naturelle (Paris) [Meibom et al., 2004 ; Meibom et al., 2008]. Les éléments à analyser sont ionisés par un faisceau primaire d' $\text{O}^+$  d'environ 260 nm de diamètre et sont détectés en mode combiné (4 champs magnétiques successifs associés à 1 ou 5 détecteurs : H / Li – Na – Mg – Al – Si / K / Ca).

L'appareil a été utilisé en mode cartographie (256 x 256 pixels). La taille des images varie entre 12 x 12  $\mu\text{m}^2$  et 18 x 18  $\mu\text{m}^2$ . Le nombre de cycles de comptage est de 10 et le temps de comptage est de 5000  $\mu\text{s}$ /pixel. Le temps d'acquisition est d'environ 1 h.

La calibration se fait à partir du standard NBS610 et du verre archéologique sain, dont la composition est connue par d'autres techniques d'analyse. Les données sont normalisées par rapport au silicium.

#### e. MET

Les coupes ultraminces ont été préparées par faisceau d'ions ( $\text{Ga}^+$ ) focalisé (Focused Ion Beam – FIB) à l'aide d'un appareil Philips FIB 200 TEM au Centre pluridisciplinaire de microscopie électronique et de microanalyse (CP2M) de l'Université Aix-Marseille III. Cette technique permet de visualiser l'échantillon par microscopie à balayage (en électrons

secondaires) et de découper des lames ultraminces, de largeur  $\sim 10 \mu\text{m}$ , de hauteur  $\sim 4 \mu\text{m}$  et d'épaisseur  $\sim 50$  à  $100 \text{ nm}$ .

Le système FIB utilise une source à métal liquide d'ions gallium. Les ions  $\text{Ga}^+$  extraits de la source sont accélérés à une tension de  $30 \text{ kV}$ . Ils pulvérisent les atomes de la surface de l'échantillon. L'opération consiste tout d'abord à déposer une fine couche de platine sur l'échantillon. Le faisceau d'ions creuse de part et d'autre de la lame sur une profondeur de  $4\text{-}5 \mu\text{m}$  avec une intensité de  $20 \text{ nA}$ , puis amincit l'échantillon avec des intensités de plus en plus faibles ( $\sim 100 \text{ pA}$ ) jusqu'à atteindre une épaisseur suffisamment fine ( $50\text{-}100 \text{ nm}$ ). La lame est détachée en inclinant l'échantillon et en découpant les côtés et le bas. Elle est ensuite mise sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane métallisée au carbone.

Les observations ont été effectuées grâce à deux microscopes électroniques à transmission (MET):

- Un MET à balayage de marque Tecnai  $G^2$ . Son système à balayage permet de faire des analyses élémentaires des rayons X émis par les atomes sous l'effet des interactions électroniques.
- Un MET haute résolution de marque JEOL JEM-2010F équipé d'un système EDS KEVEX. Il opère à  $200 \text{ kV}$  et possède une résolution maximale de  $0,19 \text{ nm}$ .

#### **f. Raman**

La spectroscopie Raman exploite le signal de diffusion inélastique de la lumière lors de l'interaction avec le solide (effet Raman). Lorsque ce dernier est irradié par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il émet à nouveau une partie de la lumière par diffusion. Celle-ci comporte deux composantes : la diffusion Rayleigh, lorsque la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie et donc de longueur d'onde ; la diffusion Raman, lorsque des photons, en nombre très limité, interagissent avec la matière (échange d'énergie) et diffusent donc à une fréquence différente. Selon si la matière absorbe ou cède de l'énergie aux photons incidents, cela produit un décalage Stokes (vers les plus faibles énergies) ou anti-Stokes (vers les plus fortes énergies).

La variation d'énergie sur le photon renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée et par conséquent sur la structure du matériau : nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie...

Cette technique est non destructive et ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon. La taille du faisceau est petite et permet une résolution spatiale de  $2\text{-}3 \mu\text{m}$ .

Les spectres Raman ont été enregistrés au Laboratoire de dynamique, interactions et réactivité (Ladir) (CNRS/UPMC UMR 7075). L'appareil est un micro-spectromètre LabRam Infinity (Jobin-Yvon), équipé d'un détecteur CCD refroidi par effet Peltier. La source de lumière est un laser ND-Yag émettant à  $532 \text{ nm}$ . La puissance d'illumination à la surface de l'échantillon est d'environ  $5 \text{ mW}$ . La lumière diffusée est collectée par un microscope optique (objectif  $\times 100$ ) et le diamètre du trou confocal est de  $200 \mu\text{m}$  pour l'analyse du verre sain et de  $100 \mu\text{m}$  pour le verre altéré. Ces dimensions correspondent respectivement à une taille approximative de spot analysé de  $9$  et  $3 \mu\text{m}$  de diamètre et de  $5$  et  $6 \mu\text{m}$  le long de l'axe vertical. L'acquisition des spectres a lieu entre  $200$  et  $3800 \text{ cm}^{-1}$ , avec une résolution spectrale de  $2\text{-}3 \text{ cm}^{-1}$ .

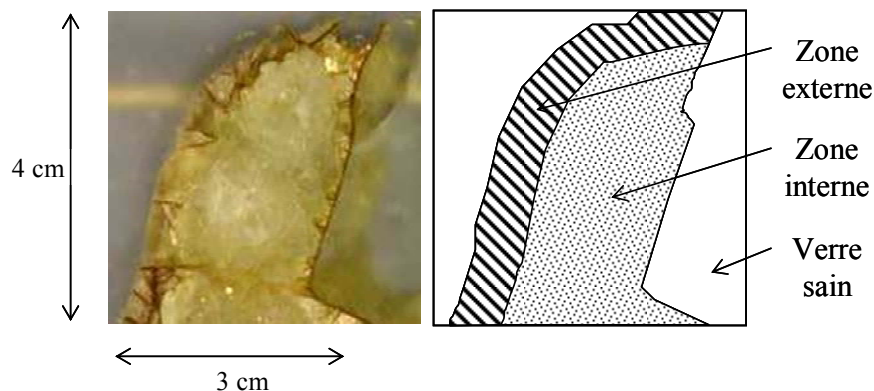
### 3. Caractérisation du réseau de fissures

#### a. Comptage au MEB

Les échantillons ont été observés à l'aide d'un MEB Philips XL30, équipé d'un analyseur Oxford Instruments EDX Isis analyser. La tension d'accélération de travail est de 15 kV.

Pour caractériser le réseau de fissures, nous avons entrepris de réaliser un comptage systématique de la longueur, de l'épaisseur d'altération et de l'orientation des fissures d'une zone représentative du bloc, grâce à des observations au MEB. La zone sélectionnée (Figure 23) a ainsi une surface d'environ 9 cm<sup>2</sup>, avec 3 cm<sup>2</sup> de zone externe et 6 cm<sup>2</sup> de zone interne. La résolution du MEB permet d'observer avec une bonne précision des épaisseurs de l'ordre du micron. Mais les plus fines fissures observées ont une épaisseur proche de 5 µm. Les nombreuses observations montrent que l'épaisseur est constante tout le long de la fissure. Ainsi, quelques règles supplémentaires ont été définies lors de ce comptage. A l'intersection d'une fissure avec une ou plusieurs autres fissures, si son orientation et son épaisseur d'altération restent constantes, alors on considère que c'est toujours la même fissure. Dans le cas inverse, une nouvelle fissure est comptabilisée. Suivant cette méthodologie, 2000 fissures ont été comptées et caractérisées.

Il faut préciser que nous n'avons pu mesurer que l'épaisseur d'altération des fissures, non leur ouverture initiale, car l'altération et la précipitation de phases secondaires ne sont pas forcément isovolumiques (colmatage des fissures).



**Figure 23 : Photographie et représentation schématique de l'échantillon sélectionné pour le comptage et de ses trois zones : verre sain, zone interne et zone externe.**

D'autres MEB ont été utilisés pour observer les échantillons, notamment un MEB Hitachi S-2500 à l'Université de Nancy (tension d'accélération de 20 kV) et un MEB JEOL JSM-6330F (tension d'accélération de 15 kV) au CEA de Marcoule.

#### b. Microtomographie X

Un échantillon a été analysé par tomographie haute résolution (5,4 µm/pixel) en utilisant une source synchrotron de rayons X sur la ligne ID-19 à l'ESRF à Grenoble. Cette analyse a été réalisée et traitée par la société TomoAdour (Pau). La microtomographie par rayonnement synchrotron consiste en l'enregistrement d'une série de radiographies d'absorption pour différentes positions angulaires de l'échantillon [voir Buffière et al., 1999 pour plus de détails]. L'énergie du faisceau est de 51 keV et la distance entre l'échantillon et le détecteur est de 20 mm. Le faisceau monochromatique traverse l'échantillon et le faisceau transmis est

recueilli par une caméra CCD de 2048 x 2048 éléments sensibles ou pixels. Une série de 1500 projections a été enregistrée sur une rotation totale de 180°. Le volume de l'échantillon est 1,03 x 0,89 x 0,71 cm<sup>3</sup>. Il a été prélevé à l'interface entre la zone externe et la zone interne en proportion égale.

#### 4. Propriétés hydrauliques du réseau de fissures : porosité et perméabilité

Pour évaluer le rôle des produits d'altération sur les propriétés de transport, des mesures de porosité et de perméabilité ont été effectuées sur trois carottes (25 mm de diamètre et 10 à 20 mm de haut). La porosité a été calculée par la méthode de saturation par l'eau. La perméabilité a été mesurée à l'aide d'un perméamètre de précision [Larive, 2002] au Laboratoire de Tectonophysique à l'Université Montpellier II. La méthode de l'état stationnaire consiste à maintenir un gradient de pression constant ( $\Delta P$  en Pa) le long de l'échantillon et à mesurer le déplacement des pistons, duquel est déduit le débit ( $Q$  en m<sup>3</sup>/s). La perméabilité  $k$  (en m<sup>2</sup>) est connue en utilisant la loi de Darcy :

$$k = Q \frac{\eta}{S} \frac{L}{\Delta P} \quad (66)$$

où  $\eta$  est la viscosité du fluide (en Pa·s),  $S$  la surface (en m<sup>2</sup>) et  $L$  la hauteur de la carotte (en m). La pression de confinement est d'environ  $3 \cdot 10^6$  Pa et le gradient de pression varie entre  $0,5 \cdot 10^5$  et  $4 \cdot 10^5$  Pa, pour vérifier la proportionnalité entre  $k$  et  $Q$  et donc la validité de l'application de la loi de Darcy.

### C. Caractéristiques générales du bloc de verre archéologique

A cause du gradient thermique qui s'établit dans les blocs de verre lors de leur refroidissement, trois zones apparaissent assez nettement au sein du bloc : une zone externe fracturée, une zone interne plus densément fracturée et un cœur de verre sain (ni altéré, ni fracturé) (Figure 24). La zone externe présente de grosses fractures remplies de produits d'altération de couleur marron. Les fissures de la zone interne sont plus fines et les produits d'altération sont blancs et opaques. De larges fissures radiales divisent cette zone. Au centre, le bloc n'est ni fracturé, ni altéré.

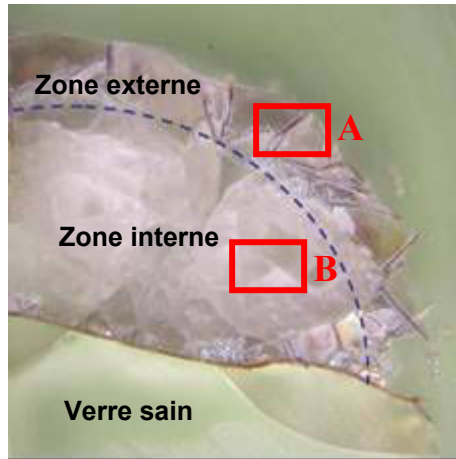


Figure 24 : Photographie d'une coupe du bloc et des trois zones : verre sain, zone interne, zone externe.

A l'échelle du bloc, nous avons estimé le volume occupé par ces différentes zones. Dans cette perspective, le bloc a été schématisé par un ellipsoïde (Figure 25).

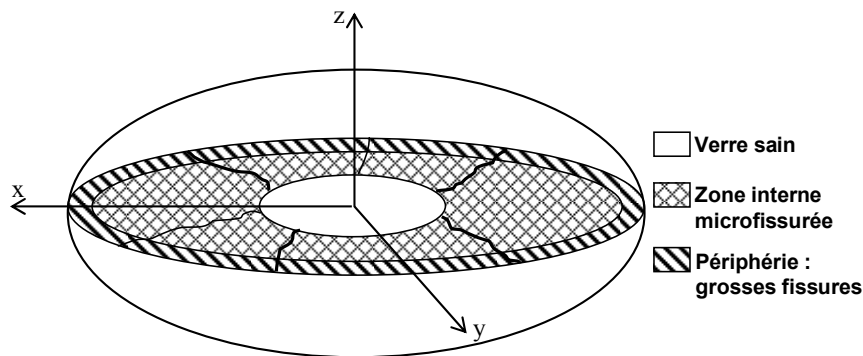


Figure 25 : Représentation schématisique du bloc de verre par un ellipsoïde et des trois zones : le verre sain au centre, la zone interne et la zone périphérique.

Ainsi, le volume total et celui de chacune des zones, ainsi que la surface externe ont pu être estimés à l'aide des formules suivantes et de la mesure des différents rayons (Tableau 17).

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot r_3 \quad (67)$$

$$S_{total} \approx 2\pi \left( r_1^p r_2^p + r_1^p r_3^p + r_2^p r_3^p \right)^{1/p} \quad (68) \quad \text{avec } p = \ln(3) / \ln(2)$$

Zones	Rayon en cm			Volume en cm <sup>3</sup>
	x	y	Z	
<b>Bloc = VS + ZI + ZE</b>	9,5	6	5,5	1313
<b>VS + ZI</b>	8,7	5,2	4,7	890
<b>VS</b>	3	3	2,5	94

**Tableau 17 : Rayons des différentes zones du bloc représentées comme des ellipsoïdes.**

Les volumes des différentes zones sont de 94 cm<sup>3</sup> pour le verre sain ( $V_{VS}$ ), de 423 cm<sup>3</sup> pour la zone externe ( $V_e$ ) et de 796 cm<sup>3</sup> pour la zone interne ( $V_i$ ), soit un total ( $V_{\text{bloc}}$ ) de 1313 cm<sup>3</sup>. La surface externe du bloc ( $S_{\text{bloc}}$ ) est d'environ 600 cm<sup>2</sup>.

#### D. Composition et propriétés du verre sain

La composition du verre sain a été déterminée à l'aide de différentes techniques (fluorescence X, microsonde électronique, ICP-AES/MS). Les résultats (Tableau 18) sont relativement similaires. On note une légère perte en sodium pour les analyses EPMA (malgré les précautions) et ICP-AES/MS. Cela explique que le total analysé soit inférieur à 100 %. Pour les analyses ICP, le soufre et le chlore n'ont pas été dosés, dans la mesure où ce sont des anions.

Les analyses par fluorescence X conduites sur trois blocs, ainsi que les résultats obtenus par [Foy et al. \(2005\)](#) sur un autre bloc montrent une bonne homogénéité chimique du verre. De plus, les observations au MEB indiquent une grande homogénéité structurale à l'échelle du micron.

Oxyde	Fluorescence X	EPMA	ICP-AES / MS
% massique	3 blocs	9 zones	3 zones
SiO <sub>2</sub>	70,70 ± 0,76	69,61 ± 1,47	69,16 ± 0,18
Na <sub>2</sub> O	19,52 ± 0,55	18,57 ± 0,78	17,70 ± 0,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,78 ± 0,02	1,84 ± 0,17	1,82 ± 0,10
CaO	4,94 ± 0,03	5,05 ± 0,13	5,25 ± 0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30 ± 0,00	0,34 ± 0,10	0,34 ± 0,02
K <sub>2</sub> O	0,38 ± 0,01	0,32 ± 0,11	0,36 ± 0,02
MgO	0,38 ± 0,02	0,49 ± 0,32	0,38 ± 0,01
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83 ± 0,07	0,70 ± 0,09	0,68 ± 0,03
SO <sub>4</sub>	0,26 ± 0,01	0,37 ± 0,13	nd
Cl	1,00 ± 0,03	1,04 ± 0,23	nd
MnO	nd	0,02 ± 0,03	0,01 ± 0,00
TiO <sub>2</sub>	nd	0,06 ± 0,04	0,06 ± 0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	nd	0,06 ± 0,06	0,01 ± 0,01
Sr	nd	nd	325,4 ± 3,8
Ba	nd	nd	140,6 ± 0,5
Zr	nd	nd	37,1 ± 0,3
Total	100,16 ± 0,24	98,47 ± 1,69	95,81 ± 0,09

**Tableau 18 : Composition chimique du verre sain analysée par fluorescence X, EPMA et ICP-AES/MS (en % massique d'oxyde, sauf Sr, Ba, Zr en ppm). Seuls les éléments dont la concentration est supérieure à 30 ppm est rapportée. Les concentrations exprimées en pourcentages molaires sont données en annexe 2.**

La composition du verre sain est caractéristique des verres romains sodo-calciques (~ 70 % masse SiO<sub>2</sub>, 19 % Na<sub>2</sub>O et 5 % CaO). Ce verre, comme la grande majorité des verres anciens, est fabriqué à partir de silice et d'un fondant sodique. On rencontre deux grands types de fondants sodiques : les minéraux évaporitiques riches en bicarbonate de sodium et les cendres de plantes [[Freestone, 2006](#)]. On peut les distinguer par le contenu en K et en Mg présent dans le verre. En effet, les verres riches en MgO et K<sub>2</sub>O (> 1,5 % respectivement) sont produits par la combustion de plantes telles que *Salicornia*. En revanche, les verres pauvres en MgO et K<sub>2</sub>O correspondent à l'utilisation du minerai de natron (natron pur (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O) et autres minéraux comme la thénardite, la burkéite et la halite). Le verre des Embiez a donc été produit à partir de natron, ce qui explique la présence de chlore et de soufre. Ces éléments sont retrouvés en quantités proches de leur solubilité (entre 0,5 et 1,2 % pour le chlore et de



0,2 à 0,5 % pour  $\text{SO}_3$ ) déterminée pour des verres de composition proche ( $\text{SiO}_2$  75 % masse,  $\text{Na}_2\text{O}$  15,8 % masse et  $\text{CaO}$  9,2 % masse) [Bateson et Turner, 1939].

La source de silice est le sable. Celui-ci contient en général des impuretés, responsables de la présence de calcium (coquillages ou calcaire érodé), d'aluminium (feldspaths ou argiles) et de fer. Mais les faibles teneurs en  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  montrent qu'il s'agit d'un sable relativement pur, riche en quartz. La teneur en baryum, lié à la présence de feldspaths alcalins [Silvestri et al., 2008] est également faible. La forte teneur en strontium indique qu'il s'agit d'un sable côtier (coquillages) [Freestone, 2006]. Silvestri et al. (2008) constate également que le sable de la côte Méditerranéenne a des concentrations faibles en Zr (~ 60 ppm) et importantes en Sr (~ 400 ppm), comparables au verre des Embiez.

L'antimoine est en revanche un ajout volontaire. En effet Sayre (1963) détermine une valeur seuil de 0,2% au-delà de laquelle on peut considérer que la présence d'antimoine est délibérée. Il est probablement mis sous forme de stibnite ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) car des amas, mal fondus, ont pu être observés sur nos échantillons. Il est utilisé comme décolorant et agit en oxydant le fer, neutralisant ainsi sa couleur verte.

La composition des verres archéologiques est relativement différente de celle des verres nucléaires SON68 (Tableau 1). Ils ont notamment une teneur en silice plus importante et sont dépourvus de bore.

La **masse volumique du verre sain** a été mesurée par pycnométrie hélium (sur un échantillon massif et un échantillon de poudre < 20  $\mu\text{m}$ ) et pycnométrie classique (échantillon massif) par les laboratoires LEBV (Laboratoire d'étude de base sur les verres) et LM2C (Laboratoire d'études de matériaux céramiques pour le conditionnement) du CEA de Marcoule. Les résultats sont très proches et la valeur moyenne des mesures est de  **$2,481 \pm 0,010 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$** .

La **température de transition vitreuse** a été déterminée par le LEBV par Analyse thermique différentielle (ATD), sur un échantillon de poudre de fraction 63-100  $\mu\text{m}$ . L'appareil utilisé est le Setaram TG-DSC 92-15. La mesure a été réalisée sous balayage d'argon avec un creuset en alumine dans un domaine de température compris entre 25 et 1200°C.

Cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon étudié et une référence inerte thermiquement. Elle permet la recherche et la détection de changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. La température de transition vitreuse du verre archéologique des Embiez est de **537°C**.

## E. Produits et mécanismes d'altération dans les fissures

### 1. Typologie des fissures

Les observations au MEB du réseau de fissures après 1800 ans d'altération révèlent que toutes les fissures sont remplies de produits d'altération. Leurs épaisseurs sont très variables (entre 5 et plus de 500  $\mu\text{m}$ ). Au-delà de leur **épaisseur**, plusieurs types de fissures peuvent être distinguées en fonction des **produits d'altération** qu'elles contiennent.

#### a. Les grosses fissures remplies de phases secondaires (zone A Figure 24)

Ces fissures ont généralement une épaisseur supérieure à 100  $\mu\text{m}$ . Plusieurs profils ont été réalisés par microsonde électronique et permettent de déterminer la composition des produits d'altération. Deux profils caractéristiques sont présentés dans les Figure 26 et Figure 27. Les autres sont donnés en annexe 3.

De part et d'autre de la fissure, on retrouve la composition du verre sain ( $\text{SiO}_2 \sim 70\%$  masse,  $\text{Na}_2\text{O} \sim 20\%$ ,  $\text{CaO} \sim 5\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1,8\%$ ). Les produits d'altération sont riches en silice. Leur concentration est légèrement inférieure à celle du verre (45 à 60 % masse). Ils sont enrichis en magnésium, ainsi qu'en aluminium à l'interface avec le verre sain et en fer plus au centre de la fissure. Ces phases sont en revanche presque totalement dépourvues de sodium et de calcium. Le total des oxydes analysés est inférieur à 100 % (entre 68 et 90 %) à cause de la présence d'eau.

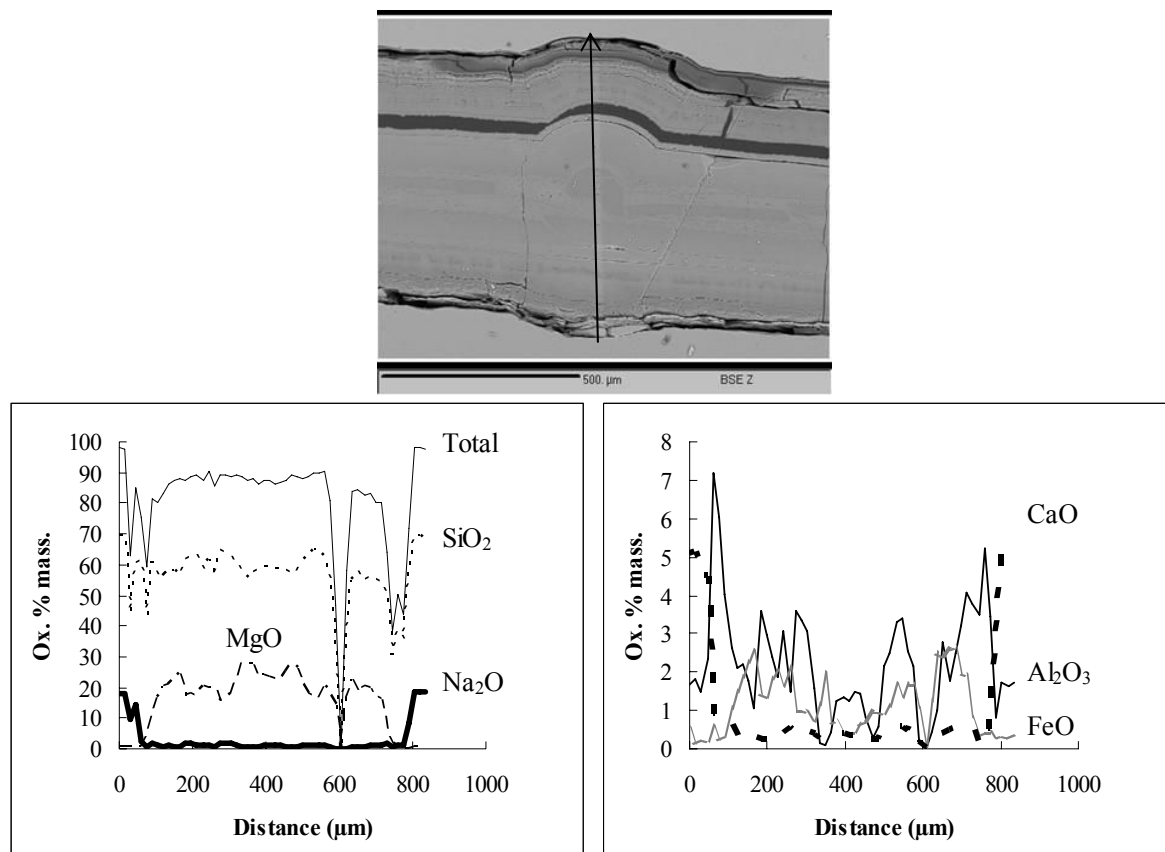
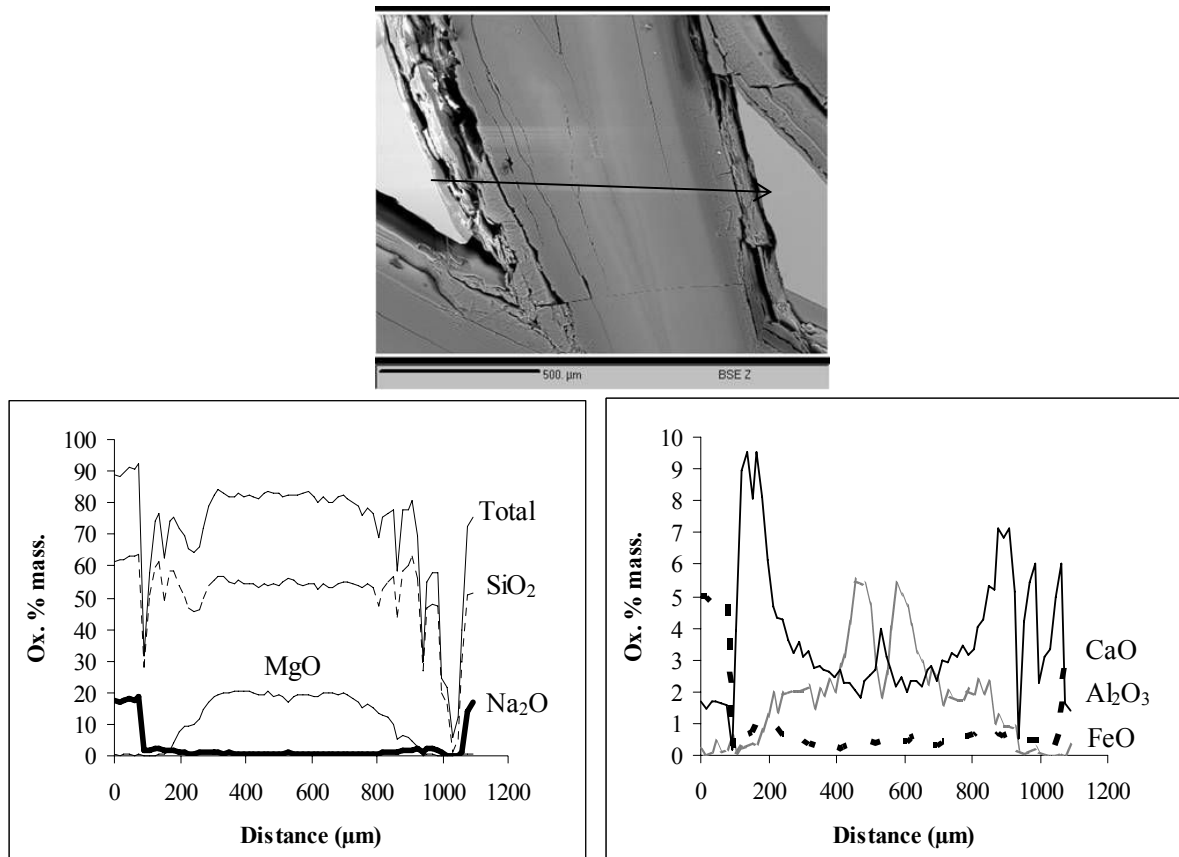


Figure 26 : Microphotographie et profils EPMA d'une grosse fissure (1B2-p14). La distance entre chaque point d'analyse est de 15  $\mu\text{m}$ .



**Figure 27 : Microphotographie et profils EPMA d'une grosse fissure (2Ab3-p3). La distance entre chaque point d'analyse est de 15 μm.**

L'enrichissement en aluminium dans les produits d'altération à l'interface avec le verre sain pourrait révéler des conditions de pH évoluant au cours de l'altération. A pH proche de la neutralité, l'aluminium est relativement insoluble (le minimum de solubilité étant autour de pH 6 à 15°C), alors que le magnésium est très soluble. Lorsque le pH augmente, l'aluminium (sous forme  $AlO_2^-$ ) devient plus soluble et le magnésium moins soluble (précipitation sous forme de brucite). Ainsi les phases secondaires peuvent être plus riches en magnésium et plus pauvres en aluminium. Les phases présentes à l'interface sont les dernières à s'être formées, alors que la fissure est de plus en plus colmatée. Il est probable que le pH évoluant au cours de l'altération, le magnésium soit moins disponible, contrairement à l'aluminium

La composition des produits d'altération en bordure du bloc a également été déterminée (Figure 28). L'analyse se révèle difficile car les différentes lamines d'altération se détachent et sont très hydratées. La somme des éléments analysés se révèle donc faible. Mais les phases secondaires sont riches en silicium et fortement enrichies en aluminium, non en magnésium ou en fer, comme c'est le cas dans les fissures. Ces couches d'altération sont en contact direct avec les sédiments sur lesquels reposent les blocs ou sous lesquels ils sont partiellement enfouis. La composition des sédiments joue donc sur celle des produits d'altération à la surface des blocs, mais cette influence semble être négligeable dans les fissures.

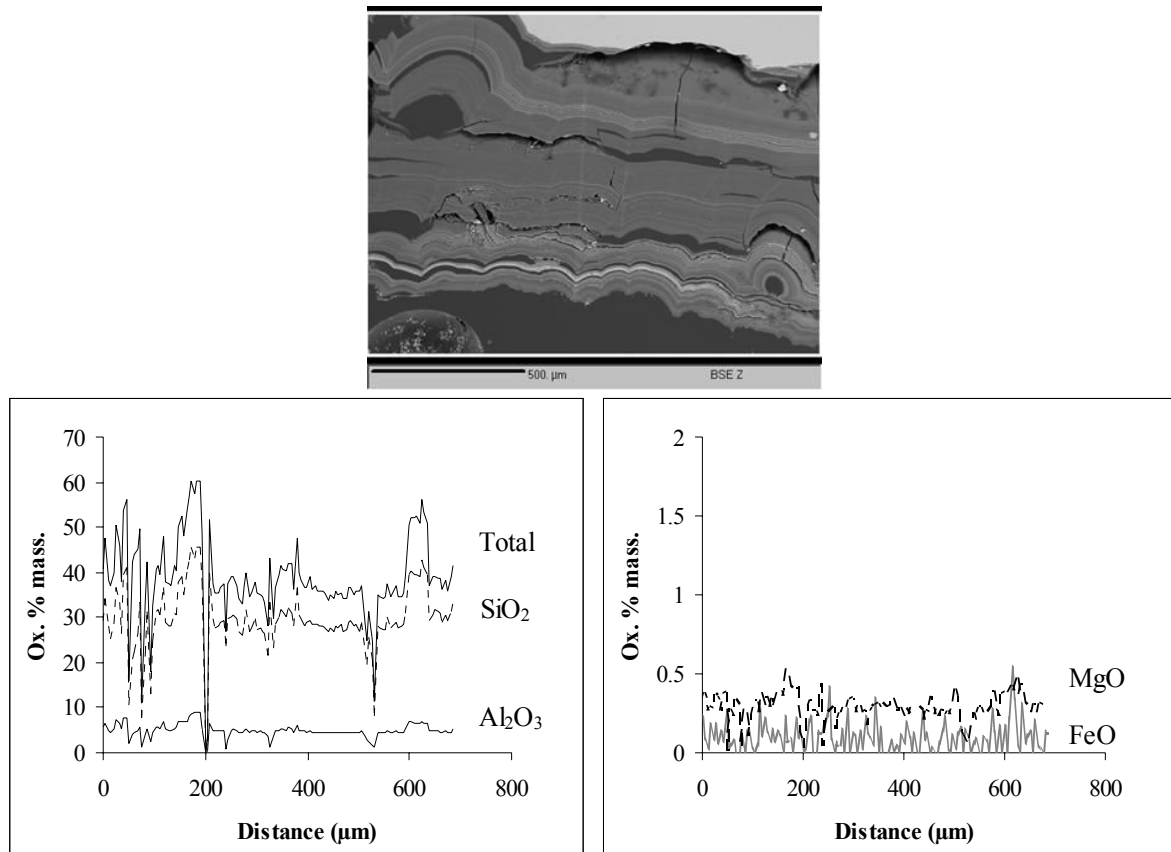
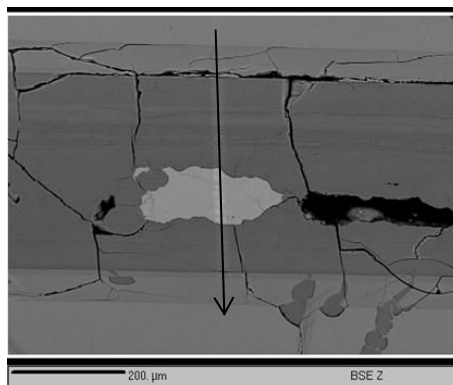


Figure 28 : Microphotographie et profils EPMA de la bordure du bloc (2Ab3-p1). La distance entre chaque point d'analyse est de 5 μm.

**b. Les fissures comportant trois couches d'altération distinctes (zone B Figure 24)**

Certaines fissures, plus rares, présentent trois couches d'altération, comme l'indique la Figure 29. En effet, à l'interface avec le verre sain, on trouve une couche très appauvrie en calcium, enrichie en silicium et ayant une teneur constante en calcium et en aluminium. Sa composition est donc très proche de celle du verre sain dépourvu de sodium. Elle s'apparente à une couche de verre hydraté. La couche suivante présente les mêmes caractéristiques que les phases analysées sur les profils précédents. Elle est riche en silicium et en magnésium. Sa teneur en aluminium est variable. Au centre apparaît une zone blanche, très riche en calcium, qui correspond à un carbonate. Le carbone n'étant pas analysé, le total est très inférieur à 100 %.



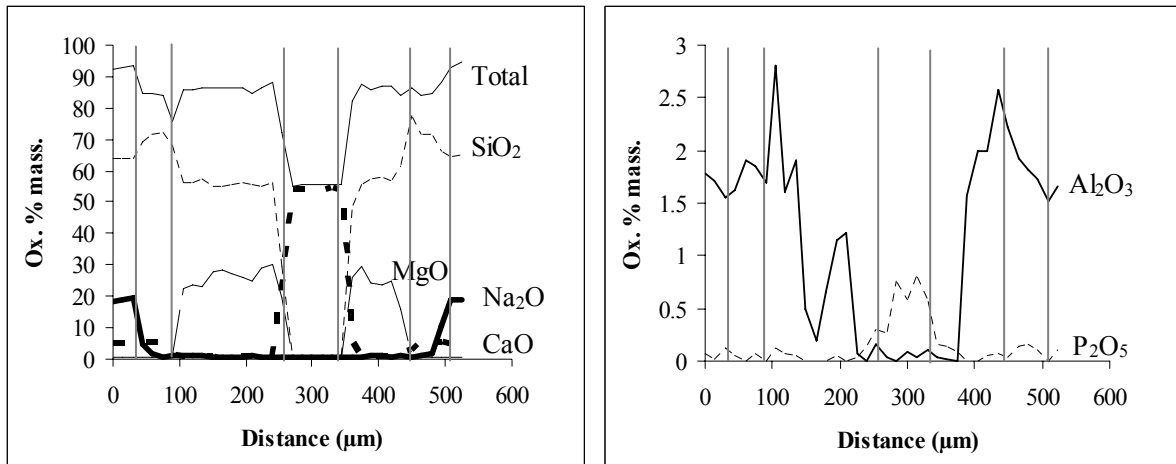


Figure 29 : Microphotographie BSE et profils EPMA d'une grosse fissure (1B1-p4). La distance entre chaque point d'analyse est de 15 µm.

Les fissures qui ont ce faciès (présence de carbonates) sont peu fréquentes. Elles ont généralement une épaisseur relativement grande (entre 100 et 400 µm) et se situent dans la zone interne du bloc.

**c. Les fissures comportant deux couches d'altération distinctes (zone B Figure 24)**

La majorité des fissures internes font apparaître deux couches d'altération : une couche de verre hydraté et une couche de phases secondaires riches en silicium et magnésium (Figure 30). Elles ont en général des épaisseurs beaucoup plus fines (< 100 µm). La couche de verre hydraté est riche en silicium et dépourvue de sodium. Les phases secondaires sont marquées par un enrichissement en magnésium.

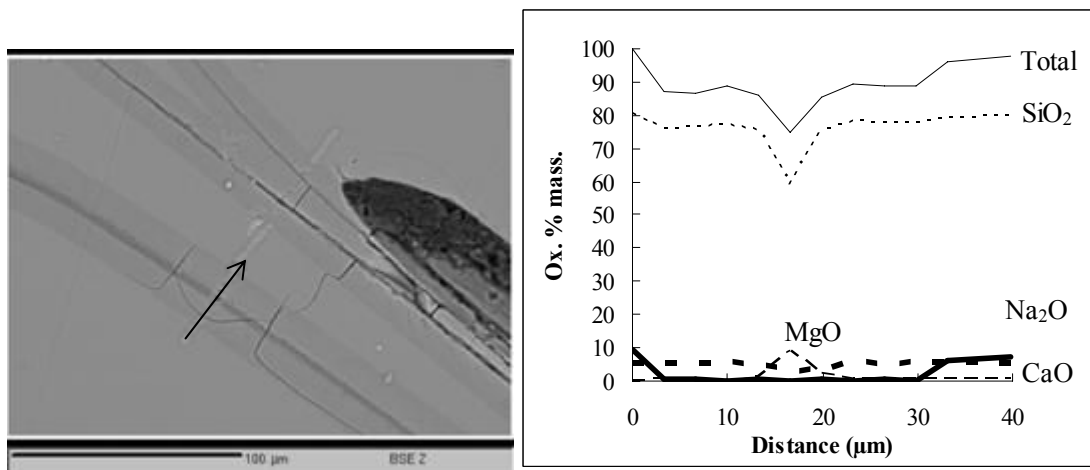


Figure 30 : Microphotographie et profils EPMA d'une petite fissure (4p4). La distance entre chaque point d'analyse est de 3,5 µm.

Une petite fissure a également été cartographiée au NanoSIMS. Les résultats représentés en 3D (Figure 31) confirment les analyses à la microsonde. La chute de la teneur en sodium marque nettement la couche de verre hydraté, alors que le magnésium et l'aluminium tracent les phases secondaires.

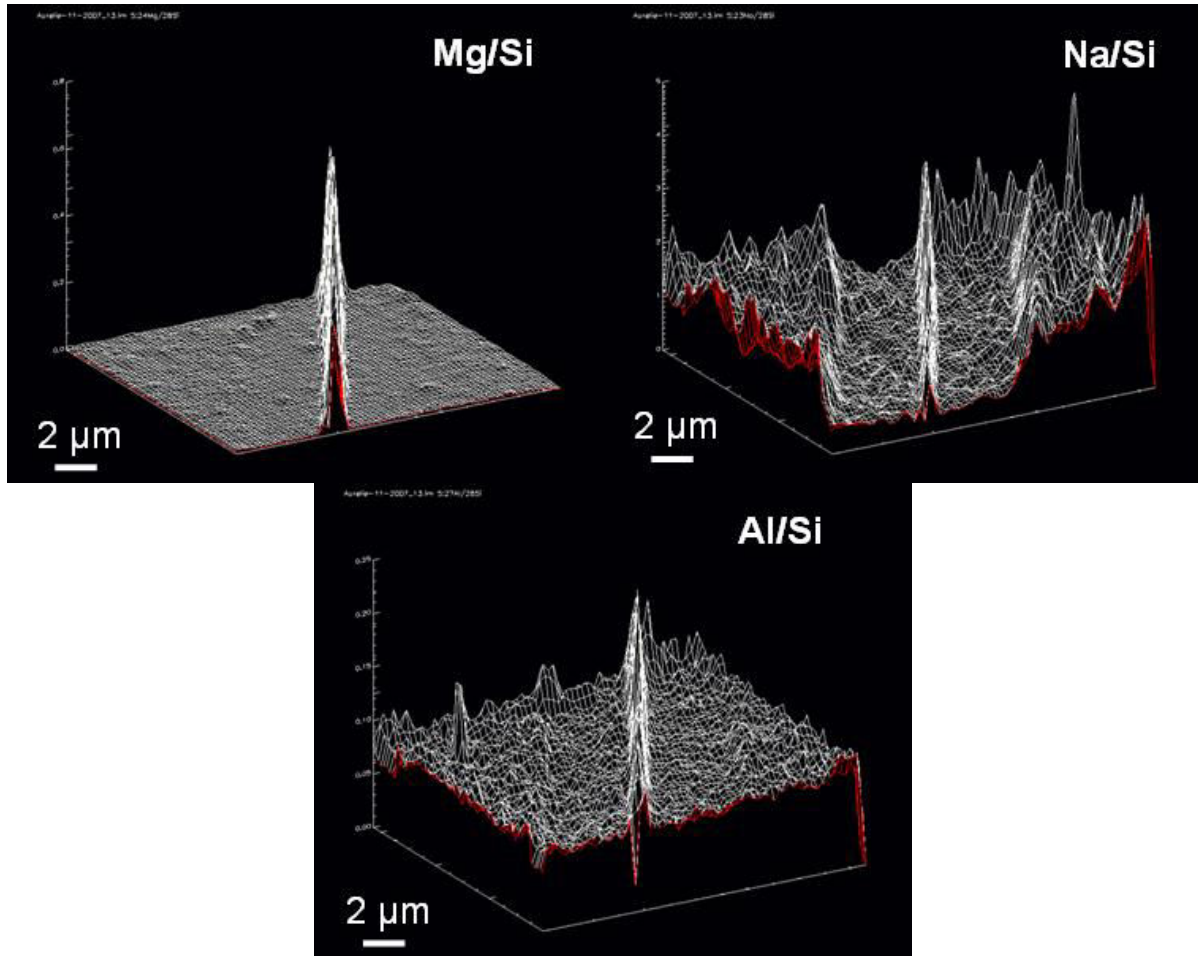


Figure 31 : Cartographies élémentaires d'une petite fissure réalisées au NanoSIMS.

## 2. Les différents types de produits d'altération et leurs mécanismes de formation

Toutes les fissures analysées montrent la présence de trois produits d'altération en proportion relative variable.

### a. Le verre hydraté

Cette couche est présente sur toutes les fissures mais elle est difficile à observer pour les grosses fissures périphériques ou radiales parce qu'elle est fine ou masquée par le séchage des échantillons (cf. deux exemples Figure 90). Elle a été analysée dans 4 profils différents : une fissure fine dans la zone externe, deux fissures intermédiaires avec ou sans carbonates et une fine fissure interne. Les données (Tableau 19) ne sont pas normalisées car ces couches sont supposées hydratées. La composition chimique semble homogène. Elle est proche de celle du verre très appauvri en sodium. La concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  chute de 20 % massique dans le verre sain à moins de 1,25 %. Cette diminution du sodium conduit à un léger enrichissement relatif des autres éléments, visible pour la silice, qui est le composant principal du verre. Seul le potassium a un comportement particulier. Il présente une concentration variable et tend à être enrichi par rapport au verre sain. Les diffractogrammes indiquent que cette couche est amorphe.

La composition chimique ne permet pas à elle seule de déterminer la nature de la couche d'altération, en particulier si celle-ci a subi des réorganisations structurales, et de faire des hypothèses sur le mécanisme de formation. De plus, alors que les concentrations en Na

relâchées par le verre sont proches, les pourcentages totaux d'éléments analysés sont plus variables. En supposant que le manque provient des molécules d'eau non analysées, les rapports molaires H/Na calculés sont compris entre 2,2 et 4,9. Cette variabilité ne permet pas non plus de répondre sur la nature des espèces hydrogénées qui participent aux réactions d'échange.

Réf.	VH1	VH2	VH3	VH4
Points	30	4	5	14
SiO <sub>2</sub>	63,44 ± 1,49	71,84 ± 0,29	69,41 ± 0,26	77,21 ± 1,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,68 ± 0,13	1,88 ± 0,05	1,70 ± 0,26	2,16 ± 0,31
Na <sub>2</sub> O	0,52 ± 0,24	1,25 ± 0,42	1,09 ± 0,23	0,36 ± 0,27
CaO	5,05 ± 0,43	5,56 ± 0,13	5,22 ± 0,06	5,39 ± 0,26
MgO	0,38 ± 0,04	0,43 ± 0,07	0,40 ± 0,08	0,32 ± 0,23
K <sub>2</sub> O	0,63 ± 0,10	0,51 ± 0,05	1,07 ± 0,35	0,22 ± 0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26 ± 0,15	0,29 ± 0,07	0,19 ± 0,10	0,34 ± 0,05
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83 ± 0,06	0,73 ± 0,06	0,84 ± 0,07	0,87 ± 0,08
Cl	1,32 ± 0,36	1,47 ± 0,08	1,44 ± 0,04	0,98 ± 0,22
SO <sub>3</sub>	0,25 ± 0,08	0,29 ± 0,15	0,31 ± 0,06	0,37 ± 0,07
Total	74,36 ± 1,25	84,25 ± 0,47	81,67 ± 0,87	88,21 ± 1,84

**Tableau 19 : Composition chimique des couches de verre hydraté analysées par EPMA (en % massique d'oxydes).**

- Analyse de la structure chimique par microRaman

Le verre sain et la couche de verre hydraté présents dans une fissure ont été analysés par spectroscopie Raman. Leur comparaison permet d'obtenir des informations sur les modifications structurales engendrées par l'altération du verre.

L'incorporation de cations dans le verre crée des oxygènes non pontants dans la structure silicatée. On adopte ainsi la notation Q<sup>n</sup> où n désigne le nombre d'oxygènes non pontants. L'introduction d'alcalins dans un verre silicaté conduit majoritairement à la formation d'espèces Q<sup>3</sup> (par rapport aux espèces Q<sup>2</sup> et Q<sup>4</sup>) [Matson et al., 1983 ; Bunker, 1994 ; Robinet et al., 2006]. Les alcalins sont donc préférentiellement liés à des oxygènes non pontants d'espèces Q<sup>3</sup>, alors que les alcalino-terreux le sont aux oxygènes non pontants des espèces Q<sup>2</sup> [Mysen et Richet, 2005]. L'examen du spectre du verre sain permet d'en identifier les caractéristiques structurales (Figure 32). Les pics à 1100 cm<sup>-1</sup> et 550 cm<sup>-1</sup> correspondent respectivement au « stretching » des liaisons Si-O et à la déformation des liaisons Si-O-Si des espèces Q<sup>3</sup> [Mysen et Frantz, 1992, 1993, 1994 ; Matson et al., 1983 ; Robinet et al., 2007]. Leur intensité indique que le verre est riche en Q<sup>3</sup> et donc en alcalins (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>). Les pics associés à la vibrations des espèces Q<sup>2</sup> se trouvent autour de 900-1000 cm<sup>-1</sup> [Mysen et Frantz, 1992, 1993, 1994 ; Robinet et al., 2007]. Le pic à 800 cm<sup>-1</sup> correspond à l'angle des liaisons Si-O-Si [Brawer et White, 1977 ; Matson et al., 1983].

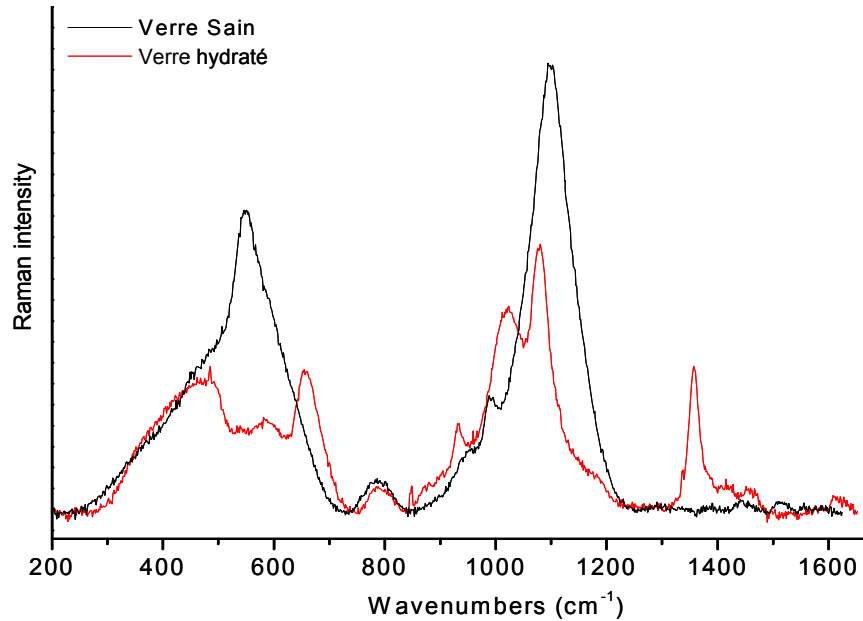


Figure 32 : Comparaison des spectres Raman du verre sain et du verre hydraté sur la gamme 200 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Cette région est associée aux vibrations de la structure des silicates. La zone entre 300 et 600  $\text{cm}^{-1}$  correspond en majorité à la zone des vibrations de déformation (« bending ») des liaisons inter-tétraédriques et la zone entre 900 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  à celle des vibrations d'élongation (« stretching ») des espèces silicatées non polymérisées.

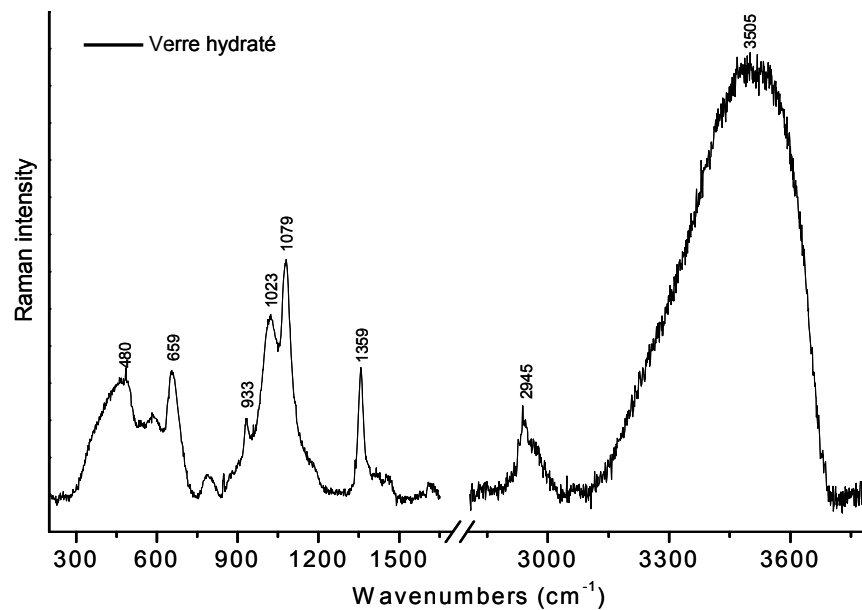


Figure 33 : Spectre Raman du verre hydraté sur la gamme 200-1600  $\text{cm}^{-1}$  et 2800-3800  $\text{cm}^{-1}$  (zone de l'hydratation et des liaisons O-H).

La comparaison des spectres du verre sain et du verre hydraté montre une forte diminution des espèces  $Q^3$ , correspondant à la lixiviation des alcalins. Ce changement est en accord avec une réaction d'interdiffusion qui a lieu dans la couche de verre hydraté. Le départ des alcalins peut engendrer une déstabilisation du réseau vitreux, lorsqu'ils sont compensateurs de charge, car les espèces hydrogénées ne semblent pas pouvoir jouer ce rôle [Geneste et al., 2006]. Mais dans le cas du verre archéologique, le sodium est majoritairement lié à des oxygènes non pontants car les teneurs en aluminium et en fer sont faibles ( $\sim 1,8\%$  massique d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $0,3\%$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Les réactions d'échange ont donc pu ne pas déstabiliser le réseau. Les espèces



$Q^2$  (potentiellement stabilisées par les ions  $Ca^{2+}$ ) semblent quant à elles retenues dans cette couche, ce que confirment les analyses élémentaires. Le léger décalage du pic à  $800\text{ cm}^{-1}$  vers les plus hautes fréquences correspond à une augmentation de l'angle de Si-O-Si, liée à la diminution des cations [Brawer et White, 1977]. De plus, deux nouveaux pics apparaissent dans le verre hydraté. Il s'agit des pics à  $1023$  et  $1079\text{ cm}^{-1}$ . Selon la composition des verres, ils peuvent être légèrement décalés [Robinet et al., 2007]. Le premier peut résulter de différentes bandes, dont celle des silanols à  $970\text{ cm}^{-1}$  et le second est attribué au « stretching » des liaisons pontantes Si-O dans les verres hydratés [McMillan et Remmele, 1986 ; Holtz et al., 1996].

Dans le cas du verre hydraté, une large bande apparaît dans la région  $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$  (Figure 33), qui correspond à la région de l'hydratation et des liaisons O-H. Ce profil est associé à la vibration des liaisons O-H de l'eau moléculaire (de  $3200$  à  $3500\text{ cm}^{-1}$ ) et des groupes hydroxyles des silanols (de  $3500$  à  $3700\text{ cm}^{-1}$ ) [Mysen et Virgo, 1986 ; Holtz et al., 1996]. Cette région confirme la nature hydratée de la couche d'altération.

Certains pics ne sont pas clairement identifiés ( $1359$  et  $2945\text{ cm}^{-1}$ ). Ils pourraient correspondre au « stretching » symétrique des liaisons C-O et C-H, donc à la présence de composés organiques.

En Raman, l'acquisition de spectres sur la silice amorphe permet d'identifier les bandes spécifiques du réseau silicaté [Robinet et al., 2006]. Des pics surviennent dans la région  $300\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  (déformation des nouvelles liaisons Si-O-Si) et  $490\text{ cm}^{-1}$  (anneaux de silicates tétracoordonnés) [Matson et al., 1983 ; Robinet et al., 2007]. La comparaison du verre sain et du verre hydraté et désalcalinisé laisse apparaître peu de différences dans la zone  $300\text{-}490\text{ cm}^{-1}$ . Cependant Robinet et al. (2007) observent également un pic à  $670$  ou  $683\text{ cm}^{-1}$ , selon la composition du verre, mais seulement en condition d'altération en milieu basique (où l'hydrolyse est favorisée). Les auteurs interprètent ce pic comme résultant de la vibration de déformation des groupes Si-O-Si dans les unités dépolymérisées. Ce pic est également observé à  $659\text{ cm}^{-1}$  dans la couche de verre hydraté des verres des Embiez. Ces résultats contradictoires rendent difficile la mise en évidence de tels phénomènes de réorganisation du réseau.

La réorganisation structurale du réseau silicaté se manifeste par une repolymérisation du réseau et donc une augmentation du nombre d'espèces  $Q^4$ . Sur les verres borosilicatés, ces changements apparaissent clairement lors de l'analyse de couche de gel par RMN [Ledieu et al., 2004]. Pour ce type de verres, la pellicule d'altération est appelée gel en raison de l'importance des réactions d'hydrolyse / condensation et de leurs conséquences sur la texture poreuse de cette couche. Cette étude par spectrométrie Raman ne permet pas de démontrer aussi nettement ces réorganisations. Nous garderons donc par la suite la terminologie de verre hydraté pour désigner la couche d'altération à l'interface entre le verre sain et les produits d'altération cristallisés.

- Analyse de la texture par MET

Les observations au MET ont pour objet de déceler une éventuelle porosité de la couche hydratée. Une coupe ultramince a été préparée par FIB dans cette couche (Figure 34). La cartographie MEB (Figure 35) permet d'en confirmer la nature chimique, puisqu'on observe un appauvrissement en sodium et un léger enrichissement en silicium. Le magnésium marque le début des phases secondaires.



Figure 34 : Microphotographie de la zone de prélèvement des lames FIB.

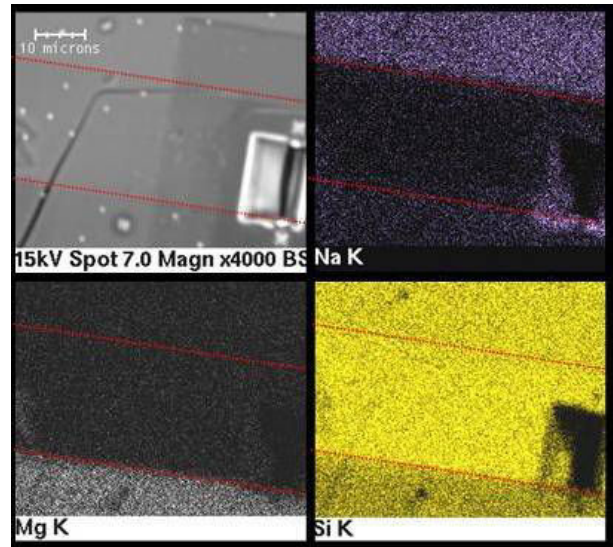


Figure 35 : Cartographie MEB de la zone de prélèvement des lames FIB (verre hydraté).

La Figure 36 qui correspond à une image à fort grandissement (échelle de 20 nm) de la zone de verre hydraté ne permet pas d'observer de porosité, supérieure à quelques nanomètres, dans cette couche. Ces observations convergent vers l'hypothèse d'un verre appauvri en sodium qui n'a subi que peu de modifications structurales.

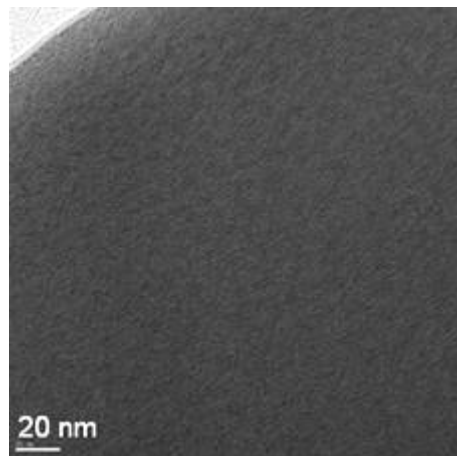


Figure 36 : Microphotographie MET de la zone de verre hydraté.

Les notions de verre hydraté et de gel ne sont pas seulement des subtilités terminologiques si on leur associe des mécanismes sous-jacents. Le gel est formé par des réactions d'hydrolyse / condensation [Valle, 2001] qui conduisent à une repolymérisation du réseau et à la création de porosité [Ledieu et al., 2004]. Le verre hydraté se distingue du gel, dans la mesure où il correspond à un simple échange d'ions ( $\text{Na}^+$  / espèces hydrogénées) et ne modifie le réseau qu'à l'échelle de l'Angström. Les analyses Raman et MET semblent indiquer que la couche d'altération observée dans le cas des verres des Embiez correspond plutôt à du verre hydraté formé par échange d'ions. Les investigations actuelles ne permettent pas de conclure que le départ des alcalins engendre des modifications structurales et texturales de la couche d'altération.

### b. Les phases secondaires

#### ▪ Composition chimique et minéralogie

Les phases secondaires sont observées dans toutes les fissures en proportions différentes. Un grand nombre d'entre elles (14 profils, entre 2 et 27 points d'analyse chacun) ont été analysées par microsonde électronique (Tableau 20). Les données ne sont pas normalisées à 100 % à cause de la présence d'eau. Le fer est considéré comme étant sous forme 3+ [e.g. [Le Gal, 1999](#)]. En dépit des légères variations en Al et Fe dans un même profil, les compositions moyennes ont été calculées. La composition moyenne de tous les profils est également donnée. Cette phase est riche en silice (50,25 % masse) et en MgO (19,80 %). Les teneurs en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont faibles (2,09 % et 2,05 %, respectivement). Celles en CaO (0,41 %) et en alcalins (0,96 % Na<sub>2</sub>O et 0,51 % K<sub>2</sub>O) sont très basses.

Réf. Pts	2Ab3 p3 31	2Ab1 p19 4	2Ab1 p20 2	1b1-1 p4 13	1 p1 14	1 p3 7	1 p5 9	1 p6 8
SiO <sub>2</sub> ±	54,48 0,99	57,09 1,34	57,66 2,21	56,19 0,92	48,73 1,13	44,52 1,02	49,71 1,81	45,72 1,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ±	2,65 0,47	1,54 0,28	2,33 0,10	0,99 0,79	2,78 0,92	2,29 0,95	2,12 1,06	2,22 0,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ±	3,45 1,46	0,26 0,20	0,45 0,13	0,88 0,31	2,49 0,22	3,55 0,86	3,00 0,53	2,77 1,07
MgO ±	19,27 0,92	23,84 0,46	24,04 0,11	26,34 2,44	17,76 2,64	16,84 1,89	17,64 1,81	16,50 1,93
CaO ±	0,37 0,10	1,78 0,65	0,99 0,08	0,31 0,11	0,21 0,06	0,26 0,06	0,26 0,08	0,33 0,10
Na <sub>2</sub> O ±	0,73 0,19	1,82 0,16	1,36 0,02	0,76 0,19	1,02 0,17	0,35 0,13	1,06 0,87	0,48 0,24
K <sub>2</sub> O ±	0,54 0,07	0,60 0,01	0,56 0,07	0,32 0,07	0,66 0,11	0,40 0,09	0,47 0,09	0,47 0,11
<b>Total</b> ±	81,92 1,33	87,59 0,78	88,14 1,50	86,55 0,79	74,27 2,68	68,56 2,27	74,49 2,29	68,70 2,06

Réf. Pts	1 p7 13	3 p1 15	3 p2 24	3 p6 21	4 p1 12	4 p5 8	Moy.
SiO <sub>2</sub> ±	47,67 2,06	50,67 2,40	49,71 1,81	45,72 1,27	47,67 2,06	48,79 3,12	50,25 4,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ±	1,91 1,07	2,60 0,72	2,12 1,06	2,22 0,80	1,91 1,07	1,83 0,55	2,05 0,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ±	2,05 0,70	1,02 0,27	3,00 0,53	2,77 1,07	2,05 0,70	1,76 0,70	2,09 1,07
MgO ±	18,36 2,18	17,45 2,14	17,64 1,81	16,50 1,93	18,36 2,18	20,38 1,83	19,80 3,01
CaO ±	0,25 0,06	0,16 0,03	0,26 0,08	0,33 0,10	0,25 0,06	0,33 0,10	0,41 0,37
Na <sub>2</sub> O ±	0,92 0,48	2,18 1,52	1,06 0,87	0,48 0,24	0,92 0,48	0,36 0,14	0,96 0,60
K <sub>2</sub> O ±	0,59 0,11	0,50 0,05	0,47 0,09	0,47 0,11	0,59 0,11	0,67 0,05	0,51 0,10
<b>Total</b> ±	72,11 3,89	75,04 4,42	74,49 2,29	68,70 2,06	72,11 3,89	74,51 4,25	76,50 6,92

Tableau 20 : Composition chimique des phases secondaires analysées par EPMA (en % massique).

Ref.	2Ab3 p3	2Ab1 p19	2Ab1 p20	1b1-1 p4	1 p1	1 p3	1 p5	1 p6	1 p7
<b>Couche tétraédrique</b>									
Si4+	4,06	4,01	4,00	3,97	4,02	3,98	4,07	4,05	4,04
Al3+	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
$\Sigma$ tet	4,06	4,01	4,00	4,00	4,02	4,00	4,07	4,05	4,04
<b>Couche octaédrique</b>									
Al3+	0,23	0,13	0,19	0,05	0,27	0,22	0,20	0,23	0,19
Fe3+	0,19	0,01	0,02	0,05	0,15	0,24	0,18	0,18	0,13
Mg2+	2,14	2,49	2,49	2,77	2,19	2,24	2,15	2,18	2,32
$\Sigma$ oct	2,57	2,63	2,70	2,87	2,61	2,70	2,54	2,59	2,64
<b>Cations interfoliaires</b>									
Ca2+	0,03	0,13	0,07	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
Na+	0,11	0,25	0,18	0,10	0,16	0,06	0,17	0,08	0,15
K+	0,05	0,05	0,05	0,03	0,07	0,05	0,05	0,05	0,06
$\Sigma$ cat	0,19	0,44	0,31	0,16	0,25	0,13	0,24	0,17	0,24
$\Sigma$ (IV)	0,00	0,00	0,00	-0,03	0,00	-0,02	0,00	0,00	0,00
$\Sigma$ (VI)	-0,44	-0,59	-0,38	-0,15	-0,35	-0,14	-0,53	-0,40	-0,40
$\Sigma$	-0,44	-0,59	-0,38	-0,18	-0,35	-0,16	-0,53	-0,40	-0,40
$\Sigma$ c	0,22	0,57	0,38	0,18	0,27	0,16	0,26	0,20	0,26

Ref.	1 p7	3 p1	3 p2	3 p6	4 p1	4 p5	Moy.
<b>Couche tétraédrique</b>							
Si4+	4,04	4,11	4,07	4,05	4,04	4,00	4,01 ± 0,03
Al3+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00 ± 0,00
$\Sigma$ tet	4,04	4,11	4,07	4,05	4,04	4,00	4,01 ± 0,02
<b>Couche octaédrique</b>							
Al3+	0,19	0,25	0,20	0,23	0,19	0,17	0,19 ± 0,06
Fe3+	0,13	0,06	0,18	0,18	0,13	0,11	0,13 ± 0,07
Mg2+	2,32	2,11	2,15	2,18	2,32	2,49	2,35 ± 0,18
$\Sigma$ oct	2,64	2,42	2,54	2,59	2,64	2,77	2,67 ± 0,09
<b>Cations interfoliaires</b>							
Ca2+	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03 ± 0,03
Na+	0,15	0,34	0,17	0,08	0,15	0,06	0,15 ± 0,09
K+	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,07	0,05 ± 0,01
$\Sigma$ cat	0,24	0,41	0,24	0,17	0,24	0,16	0,23 ± 0,10
$\Sigma$ (IV)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00 ± 0,00
$\Sigma$ (VI)	-0,40	-0,85	-0,53	-0,40	-0,40	-0,18	-0,34 ± 0,15
$\Sigma$	-0,40	-0,85	-0,53	-0,40	-0,40	-0,18	-0,34 ± 0,15
$\Sigma$ c	0,26	0,42	0,26	0,20	0,26	0,18	0,27 ± 0,11

**Tableau 21 : Formule structurale normalisée sur la base de  $[O_{10}(OH)_2]$  des phases secondaires des 14 profils analysés par microsonde (en % molaire).**

Les données de microsonde ont été normalisées pour déterminer la stoechiométrie de la phase (Tableau 21). L'abondance des cations a été calculée sur la base de 10 oxygènes et 2 hydroxyles (22 charges cationiques par unité). Les résultats indiquent que cette phase est relativement homogène. La formule obtenue est :



La couche tétraédrique est purement siliceuse. La couche octaédrique est composée principalement de magnésium et d'un peu de fer et d'aluminium. La somme des cations est inférieure à 6. Cette composition, peut correspondre à une stevensite. La saponite, très proche de la stevensite, présente en général des substitutions Si/Al dans le feuillet tétraédrique.

Ces phases ont été analysées *in situ* par  $\mu$ DRX dans trois fissures différentes et dans 4 zones au sein d'une des fissures. Les six diffractogrammes révèlent une phase identique appartenant à la famille des smectites (Figure 37). La valeur de  $d(060)$  est de 1,52 -1,53 Å, donc proche des smectites trioctaédriques (1,52-1,54 Å), ce qui est cohérent avec l'identification d'une phase de stevensite. En revanche, les analyses réalisées dans des fissures plus internes et plus petites révèlent des phases amorphes, qui ont pourtant la même composition (analyses microsonde).

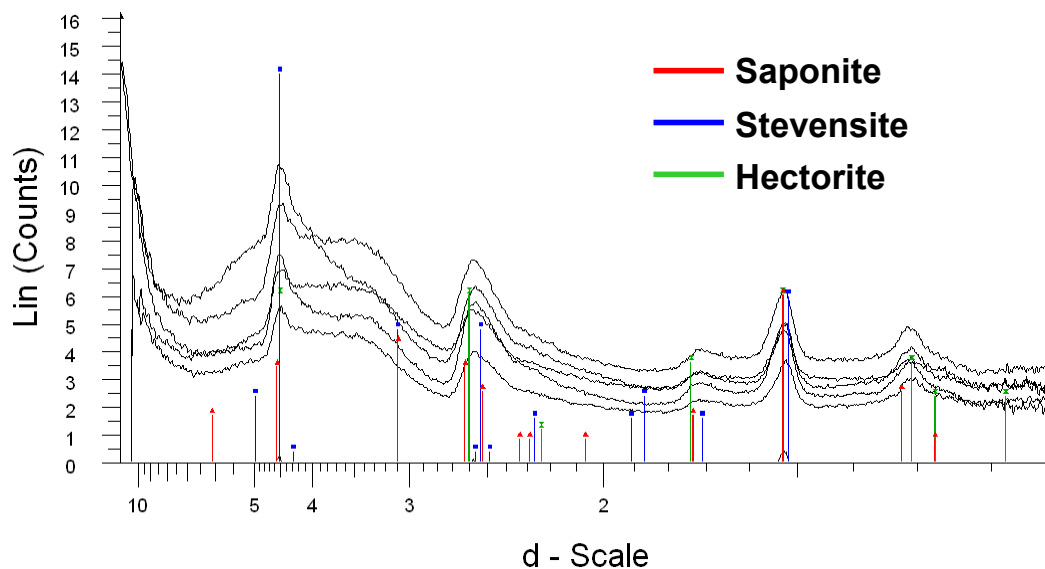


Figure 37 : Diffractogrammes des phases secondaires.

Il est difficile d'identifier précisément par DRX le type de smectite en présence car les phases de cette famille autorisent de nombreuses substitutions (Si/Al dans les couches T et Al/Fe/Mg dans les couches O). L'analyse chimique conduit à proposer la stevensite, de formule générale  $(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na})_{0,33}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3(\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2, n\text{H}_2\text{O}$ . Notons que cette phase a déjà été identifiée comme produit d'altération sur des verres nucléaires (Savannah River Laboratory SRL231) lixiviés à 200°C pendant 14 jours [Bates et al., 1982].

- Précipitation sous forme de lamines

Dans les grosses fissures, les phases secondaires se trouvent sous forme de lamines (Figure 38). Ce phénomène a déjà été observé, notamment pour les verres archéologiques altérés en eau de mer [Cox et Ford, 1989 ; Barbana et al., 2004 ; Longinelli et al., 2004 ; Dal Bianco et al., 2004 et 2005 ; Silvestri et al., 2005]. Elles semblent correspondre à une précipitation séquentielle dans les fissures ou à une réorganisation vers des structures de plus en plus cristallisées. Cette hypothèse est cohérente avec le constat que les phases secondaires dans les petites fissures internes ne sont pas bien cristallisées.



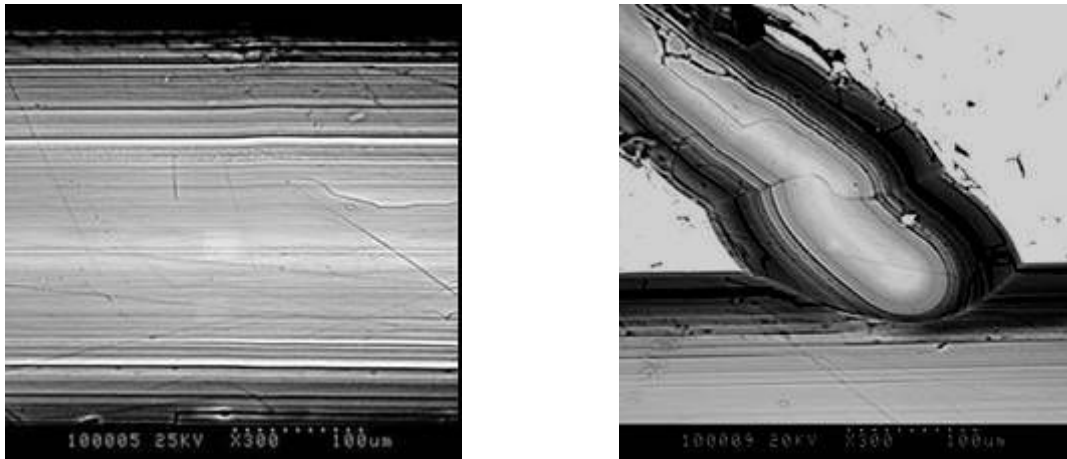


Figure 38 : Microphotographies des lamines de phases secondaires dans les fissures.

Afin d'expliquer ce phénomène, nous nous sommes attachés à vérifier si les différentes lamines correspondaient à de légères variations chimiques, pouvant par exemple dépendre de flux d'éléments variant au cours du temps (le silicium et l'aluminium venant du verre et le magnésium de la solution).

Une cartographie NanoSIMS a été réalisée dans une fissure remplie de phases secondaires laminées. Les images élémentaires du magnésium et de l'aluminium ne permettent pas de détecter de variations chimiques significatives (Figure 39). Un profil a été extrait suivant la droite en pointillé. Il met en évidence deux zones légèrement enrichies en aluminium mais ces variations ont lieu à l'échelle du micron (Figure 40).

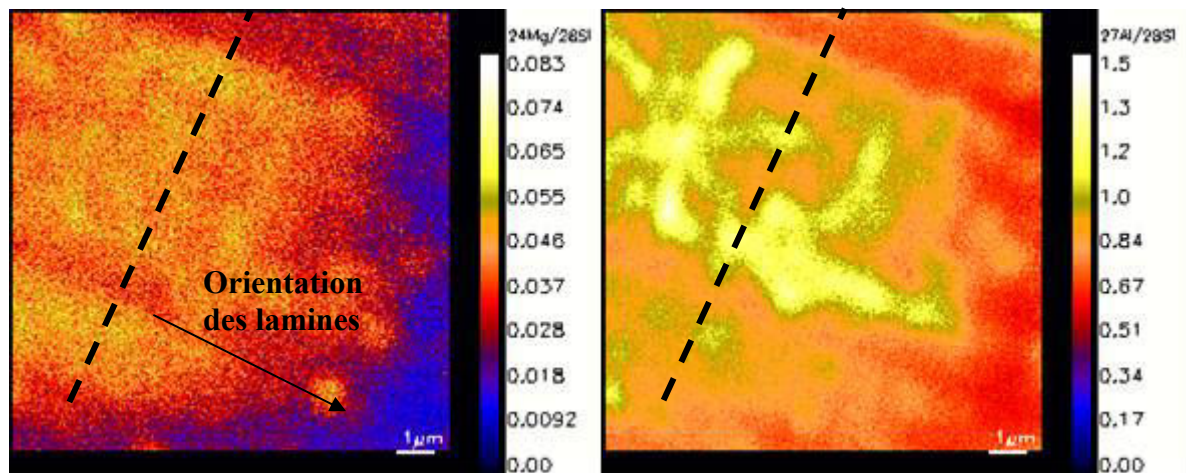


Figure 39 : Cartographies élémentaires du magnésium et de l'aluminium (normalisés par rapport au silicium) des phases secondaires présentes dans une fissure, obtenues au NanoSIMS. La droite en pointillé correspond au profil chimique extrait.

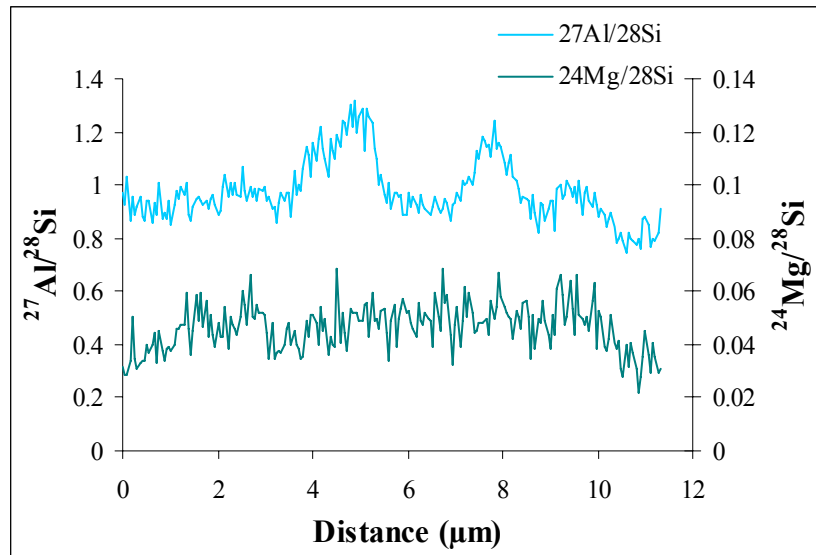


Figure 40 : Profil chimique des rapports  $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$  et  $^{24}\text{Mg}/^{28}\text{Si}$  réalisé perpendiculairement aux lamines de phases secondaires.

Pour approfondir l'observation des lamines, plusieurs lames ont été préparées par FIB dans la zone des smectites (Figure 41, Figure 43 et Figure 44a). La Figure 42b montre l'alternance de bandes sombres et claires au sein des argiles qui ont une largeur d'environ 500 nm. Les analyses EDS réalisées dans les différentes zones ne permettent pas non plus de distinguer de variations chimiques significatives. Les Figure 42a et Figure 44b révèlent que l'organisation sous forme de lamines se retrouve à l'échelle de la dizaine de nanomètres et certainement à l'échelle du feuillet argileux. La structure laminée semble donc plutôt résulter d'une cristallisation progressive des phases amorphes vers des structures plus organisées.

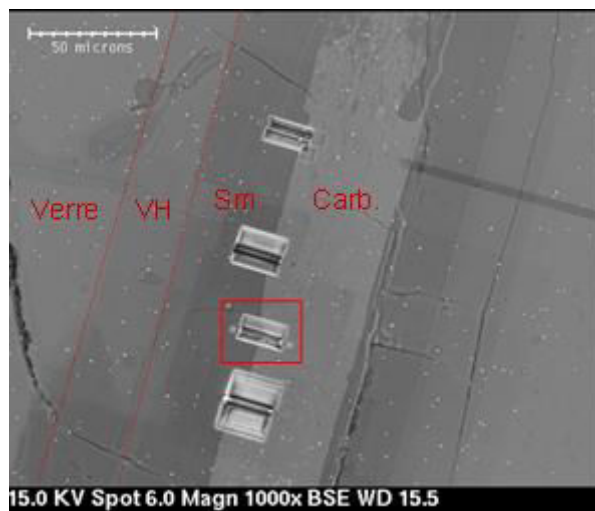


Figure 41 : Microphotographie MEB de la lame préparée par FIB à l'interface smectites (Sm.) / carbonates (Carb.). VH correspond au verre hydraté.

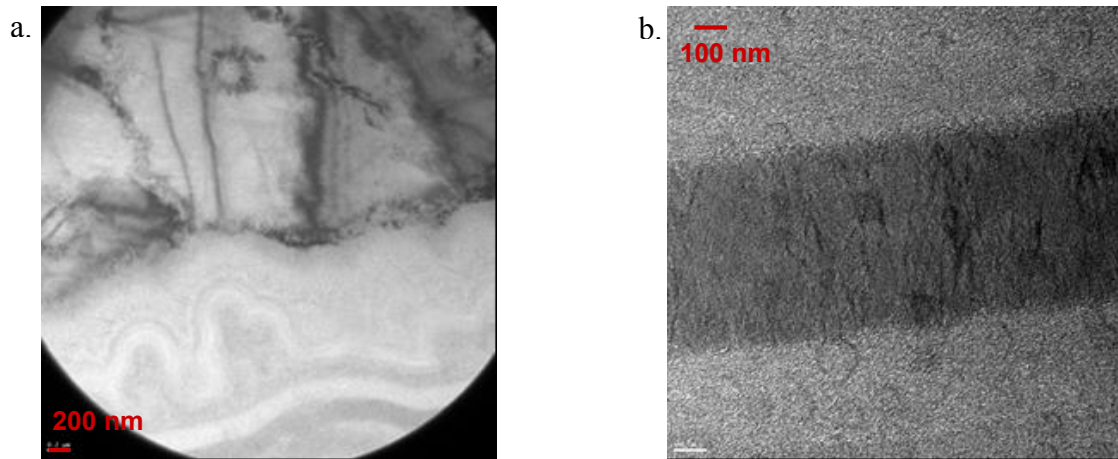


Figure 42 : Microphotographies MET a. interface smectites (en bas) / carbonates (en haut) - b. smectites

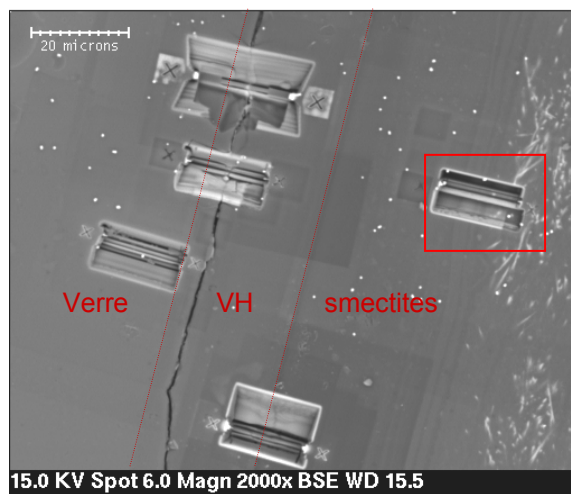


Figure 43 : Microphotographie MEB-BSE de la lame préparée par FIB dans la zone des smectites.

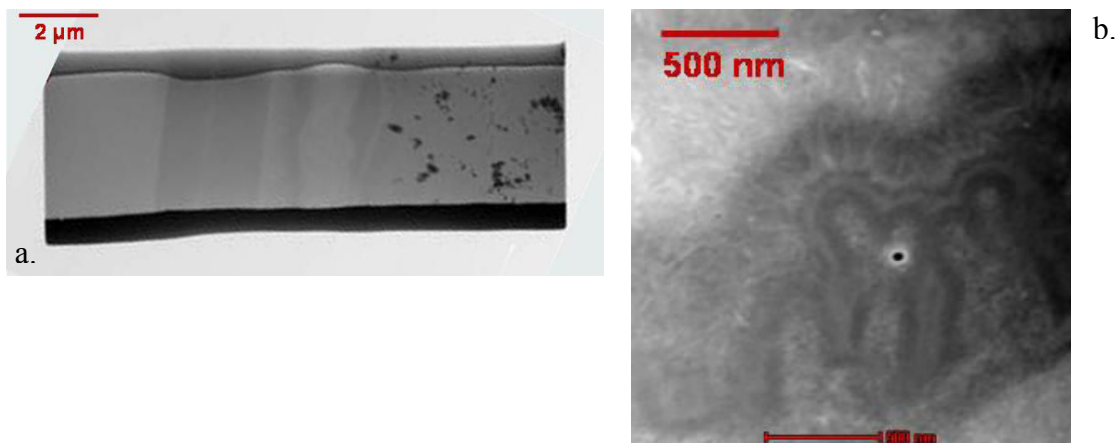


Figure 44 : Microphotographies MET a. de la lame (vue d'ensemble) - b. des smectites.

▪ Mécanisme de formation

La formation des phases secondaires se fait par un mécanisme de dissolution / précipitation, semblable à celui décrit au chapitre 2 et commun à l'ensemble des verres silicatés. Les éléments dissous les moins solubles du verre, notamment le silicium et l'aluminium, ainsi que certains éléments contenus dans l'eau de mer (le magnésium) précipitent conjointement sous forme de minéraux secondaires argileux, de type smectite, caractéristiques de l'altération des verres silicatés.



### c. Les carbonates de calcium

Les carbonates de calcium ne sont présents qu'au sein de certaines fissures, qui ont comme caractéristiques communes d'être d'épaisseur relativement élevée et de se situer en zone interne.

- Composition chimique et minéralogie

	C1	C2
<b>Points</b>	<b>6</b>	<b>1</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,01 ± 0,01	0,04
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,05 ± 0,04	0,05
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,48 ± 0,07	0,27
<b>CaO</b>	53,80 ± 0,29	49,25
<b>MgO</b>	0,05 ± 0,04	5,01
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,60 ± 0,21	0,78
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,28 ± 0,04	0,56
<b>Total analysé</b>	55,42 ± 0,29	56,13
<b>CO<sub>2</sub> eq.</b>	42,27	44,16
<b>Total</b>	97,69	100,29

Tableau 22 : Composition chimique des carbonates analysés par EPMA (en % massique d'oxydes).

Les phases présentes au sein de certaines fissures, sont composées de calcium et sont plus ou moins riches en magnésium (jusqu'à 5 % massique de MgO) (Tableau 22). Le CO<sub>2</sub> n'étant pas analysé par microsonde, nous avons calculé la quantité nécessaire à associer à CaO et MgO pour former CaCO<sub>3</sub> et MgCO<sub>3</sub>. Le total des éléments est alors proche de 100 %.

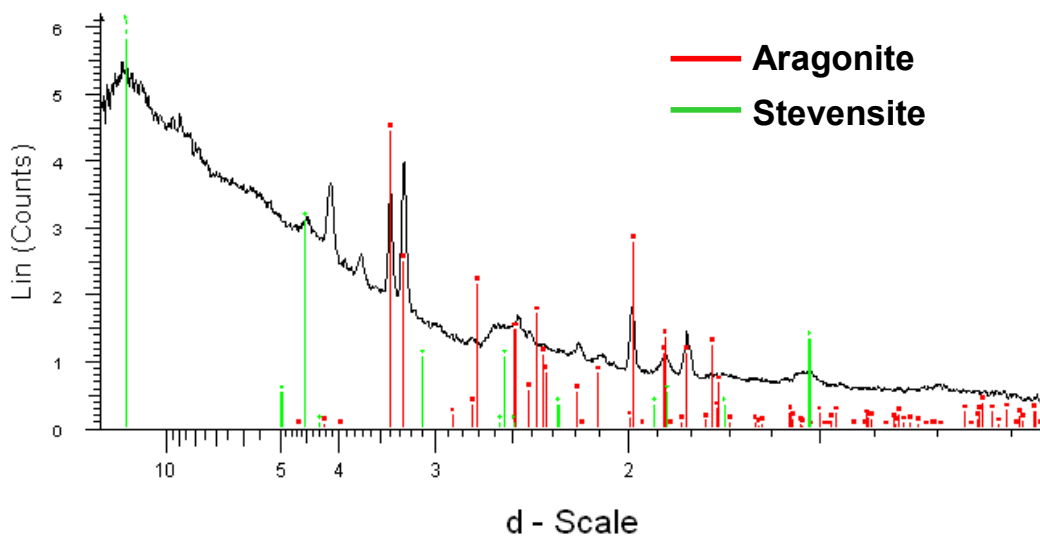
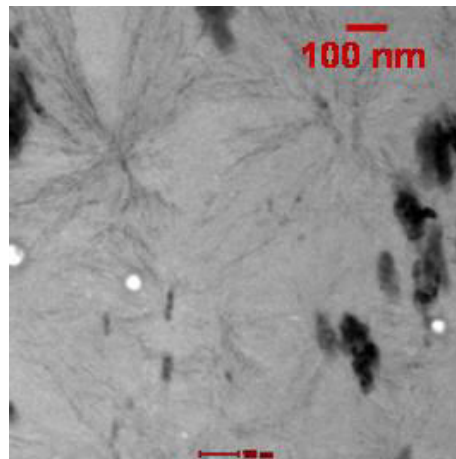


Figure 45 : Diffractogramme des carbonates et des phases secondaires.

Les diffractogrammes de rayons X confirment la présence de carbonates. L'aragonite a été identifiée lors de l'analyse par  $\mu$ DRX *in situ* (Figure 45) et la calcite lors de l'analyse globale (récupération des produits d'altération présents dans les fissures et broyage) par DRX.

Les carbonates ont été observés au MET (Figure 42a). Ils se développent sur le substrat argileux. Les investigations ont également révélé la présence d'autres phases associées. Les petits cristaux visibles sur la Figure 44a et la Figure 46 ont été analysés par EDS et sont riches en baryum, soufre et contiennent un peu de strontium. Il s'agit probablement de baryte strontienne (sulfate de baryum), de celestite (sulfates de strontium) [Rushdi et al., 2000] ou de carbonates de baryum (withérite).



**Figure 46 : Microphotographies MET des cristaux présents au sein de la couche des smectites.**

- Mécanisme de formation

Les carbonates de calcium se trouvent systématiquement en position centrale dans la fissure. Ils apparaissent fréquemment sur les échantillons naturels (Tableau 9). Ils précipitent tardivement dans la séquence paragenétique [e.g. Jercinovic et al., 1990 ; Yatabe et al., 2000]. L'aragonite est thermodynamiquement instable dans les conditions standards de température et de pression et tend à être convertie en calcite. Pourtant, dans certaines conditions, l'aragonite se forme à la place de la calcite. La teneur en magnésium et la force ionique de la solution sont des facteurs importants, dans la mesure où la présence de Mg dissous favorise la précipitation d'aragonite à la place de calcite [Simkiss, 1964]. D'autres travaux rapportent que la recristallisation d'aragonite en calcite est inhibée même pour des très faibles rapports de Mg/Ca en solution [e.g. Taft, 1967].

Les carbonates de calcium ne sont pas présents dans toutes les fissures. Ils résultent donc de conditions chimiques particulières. De manière générale, ils sont favorisés par une concentration élevée en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et en carbonates dissous et/ou par une élévation du pH. Leur présence dans certaines fissures, d'épaisseur relativement grande et en position interne, semble indiquer un équilibre entre un flux de calcium venant du verre suffisant (épaisseur d'altération importante) et un renouvellement de la solution, qui permet de maintenir une teneur en carbonates dissous élevée. On pourrait attendre que si le pH augmente dans les fissures (à cause de l'interdiffusion et du faible renouvellement de la solution), il s'élève d'autant plus que la fissure est fine. Or, les minéraux carbonatés étant absents des fissures les plus fines, une augmentation du pH ne permet pas a priori d'en expliquer la précipitation.

Kralj et Vdović (2000) étudient expérimentalement la précipitation de carbonates dans une solution proche de l'eau de mer en fonction de l'ajout de particules minérales en suspension (quartz, kaolinite et montmorillonite de calcium). La calcite ne précipite qu'en présence de montmorillonite, qui constitue un substrat adéquat pour la croissance de ce polymorphe. La

kaolinite est une argile T-O et ne permet pas l'introduction de carbonates dans sa structure. Ces résultats soutiennent qualitativement l'idée que la présence d'une épaisseur suffisante de smectites puisse permettre la précipitation de carbonates.

Les phases de type barite ou célestite, associées aux carbonates de calcium ne sont pas dépendantes du pH. Elles ne nous renseignent donc pas sur d'éventuelles conditions particulières de pH au sein des fissures. Leur formation est liée aux activités des ions en solution et à l'état de sursaturation de la solution. Le baryum et le strontium sont présents dans l'eau de mer (~ 0,03 ppm [[Sternberg et al., 2008](#)] et ~ 7,9 ppm [[Copin-Montégut, 1996](#)], respectivement). Le soufre est apporté par l'eau de mer et le verre.

## F. Caractérisation du réseau de fissures et contribution à l'altération globale

### 1. Typologie des différentes zones fracturées

L'observation générale du bloc permet de distinguer trois zones :

- une zone externe, composée de grosses fissures, dont les produits d'altération présentent une couleur marron,
- une zone interne, plus densément microfissurée, dont les produits d'altération présentent une couleur blanche,
- un cœur de verre sain non fracturé.

Les deux zones fracturées restent cependant bien connectées entre elles.

Les microphotographies MEB permettent de visualiser l'allure générale du réseau de fissures dans la zone externe (Figure 47) et dans la zone interne (Figure 48).

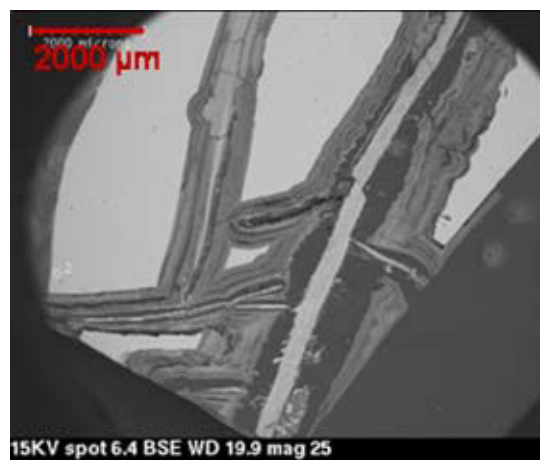
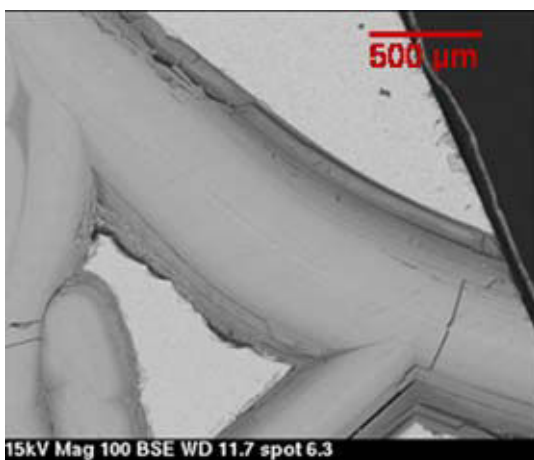


Figure 47 : Microphotographies du réseau de fissures dans la zone externe.

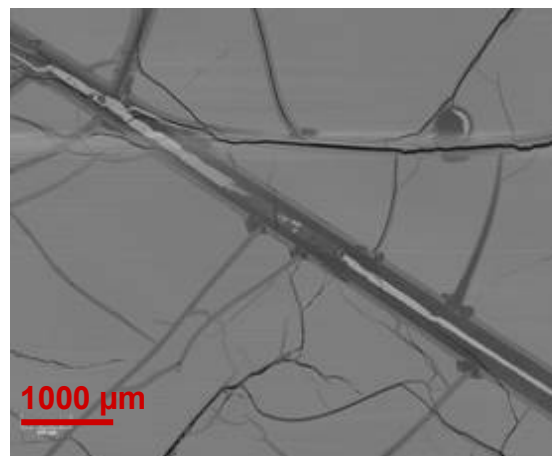
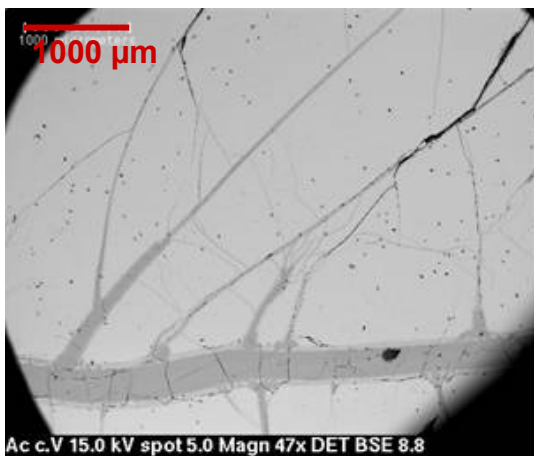


Figure 48 : Microphotographies du réseau de fissures dans la zone interne.

Les résultats du comptage au MEB permettent de caractériser ces différentes zones d'un point de vue géométrique (densité et longueurs des fissures) et leur état d'altération (épaisseurs d'altération, pourcentage de verre altéré).

**a. Paramètres géométriques 2D**

▪ Densité de fissures

La zone externe caractérisée a une surface de 3 cm<sup>2</sup>, alors que celle de la zone interne est de 6 cm<sup>2</sup>. La surface de l'échantillon observée fait apparaître des traces, qui correspondent aux intersections du plan de coupe et des plans de fissures. Le nombre de fissures rapporté à la surface permet de calculer la densité surfacique. Les résultats obtenus pour les deux zones sont donnés dans le Tableau 23.

	<b>Zone externe</b>	<b>Zone interne</b>
<b>Densité surfacique de traces <math>\Sigma_i</math> en fissures·m<sup>-2</sup></b>	$(7,03 \pm 0,35) \cdot 10^5$	$(2,98 \pm 0,15) \cdot 10^6$

**Tableau 23 : Densité surfacique de fissures dans les deux zones fracturées du bloc.**

La zone interne est plus de 4 fois plus densément fissurée que la zone externe.

▪ Distribution des longueurs de fissures

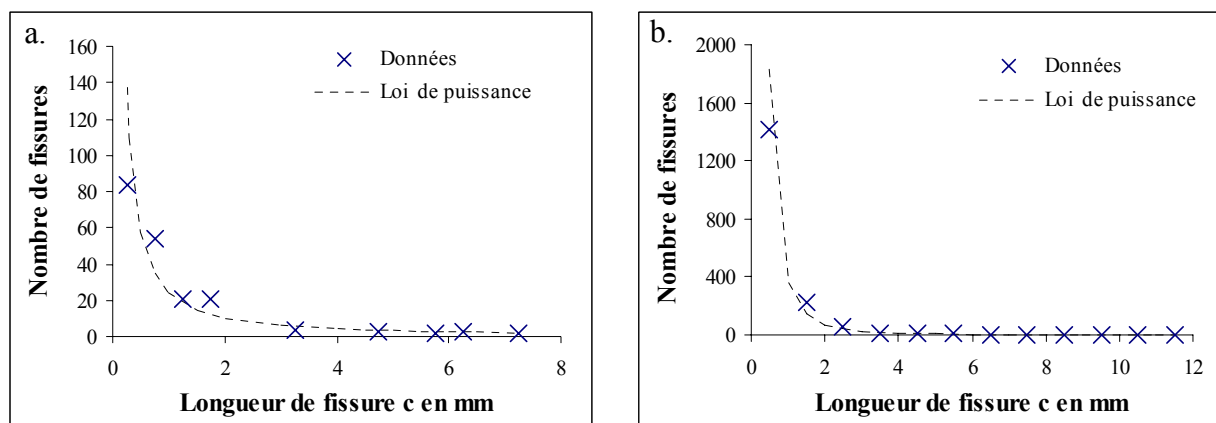
Les distributions  $g(c)$  des longueurs de fissures ( $c$ ) dans les deux zones (Figure 49) sont bien ajustées avec une loi de puissance :

$$g(c) = k c^{-a} \quad (69)$$

dont les paramètres sont  $k_e = 24,3$  et  $a_e = 1,25$  pour la zone externe ( $R^2 = 0,94$ ),

$k_i = 363,1$  et  $a_i = 2,33$  pour la zone interne ( $R^2 = 0,97$ ).

La loi de puissance est en général la plus pertinente pour décrire les réseaux de fissures [Berkowitz et Adler, 1998 ; Bonnet et al., 2001]. Elle indique une invariance d'échelle. Nos résultats sont cohérents avec les données de la littérature (failles, joints, veines, ... à différentes échelles, du cm à la centaine de kms) [cf. revue exhaustive de Bonnet et al., 2001], où l'exposant  $a$  (en 2D) est compris dans la gamme 0,8 – 3,5 et dans la majorité des cas très proche de 2.



**Figure 49 : Distributions du nombre de fissures en fonction de leur longueur. Les données expérimentales sont ajustées à l'aide d'une loi de puissance. a. zone externe – b. zone interne.**

La longueur moyenne d'une trace est donnée dans le Tableau 24. En moyenne, les longueurs des fissures sont plus élevées dans la zone externe que dans la zone interne, mais restent relativement proches (facteur 1,5).

	Zone externe	Zone interne
Longueur moyenne d'une trace $\langle c \rangle$ en mm	1,08 ± 0,11	0,72 ± 0,07

Tableau 24 : Longueur moyenne d'une fissure dans les deux zones fracturées du bloc.

**b. Etat d'altération**

▪ Épaisseurs d'altération

Les deux zones se distinguent très nettement par leur distribution des épaisseurs d'altération. La Figure 50 indique que la zone externe est principalement composée de larges épaisseurs d'altération (> 100 µm), contrairement à la zone interne qui comporte un grand nombre de fines fissures (86 % entre 5 et 30 µm).

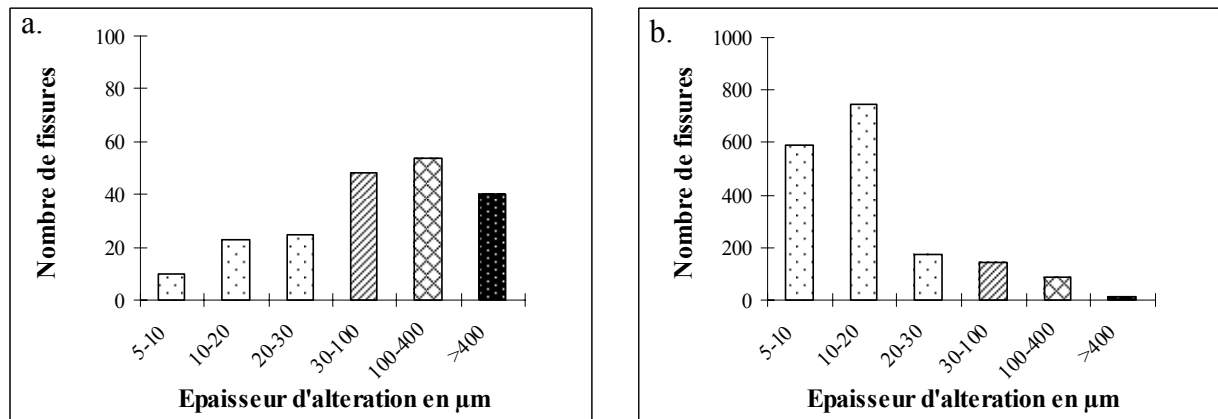


Figure 50 : Distributions du nombre de fissures en fonction de leur épaisseur d'altération. a. zone externe – b. zone interne.

L'épaisseur d'altération a été calculée pour les deux zones (Tableau 25).

	Zone externe	Zone interne
Épaisseur d'altération moyenne d'une trace $\langle e \rangle$ en µm	238 ± 24	29 ± 3

Tableau 25 : Épaisseur d'altération moyenne d'une fissure dans les deux zones fracturées du bloc.

Il existe un facteur 10 de différence entre l'épaisseur moyenne d'altération d'une fissure dans la zone externe et dans la zone interne.

▪ Pourcentage surfacique de verre altéré

Comme les épaisseurs d'altération et les longueurs des fissures ont été mesurées, la surface altérée a pu être calculée pour chaque fissure et chaque type de fissures. La surface totale altérée représente 35 % de la surface totale de la zone externe et 13 % de la zone interne. Les deux zones se distinguent donc aussi par leur degré de surface altérée. Malgré une densité de fissures inférieure, les épaisseurs d'altération élevées conduisent à un pourcentage surfacique de verre altéré de la zone externe, presque trois fois plus grand que celui de la zone interne.

▪ Contribution des différentes catégories de fissures à l'altération dans chaque zone

En regardant la contribution de chaque catégorie de fissures, les grosses fissures (> 400 µm) représentent 85,7 % de l'altération globale dans la zone externe (Figure 51a). Au contraire, dans la zone interne, bien que les fissures de faible épaisseur soient en grand nombre (86 %

entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ ), elles ne contribuent qu'à 15,7 % de l'altération globale de la zone (Figure 51b). L'altération est principalement due aux quelques fissures d'épaisseur moyenne.

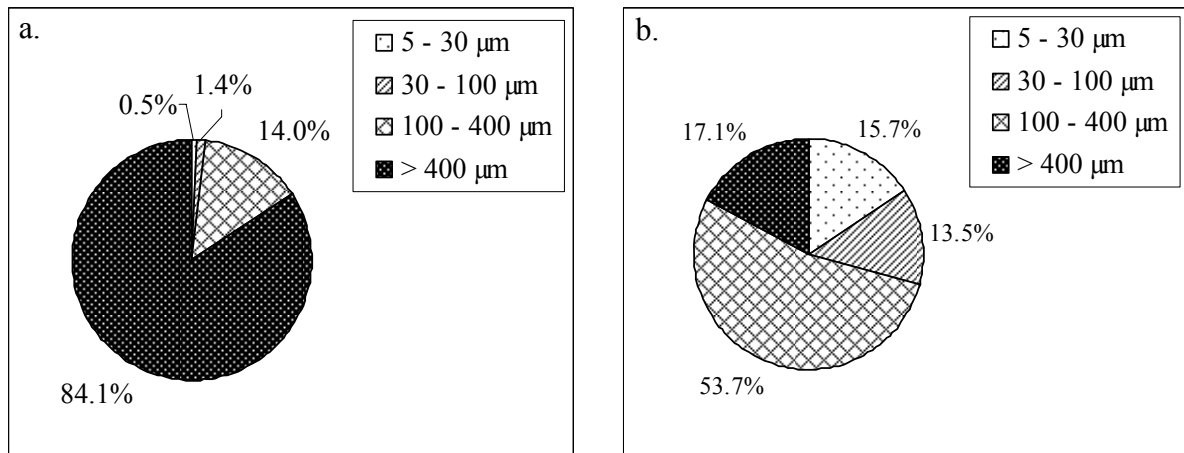


Figure 51 : Contribution des différentes catégories de fissures, définies selon leur épaisseur, à l'altération totale de la zone. a. zone externe – b. zone interne.

### c. Paramètres géométriques 3D (extrapolation à l'aide de relations stéréologiques)

Plusieurs paramètres géométriques du réseau de fissures ont été déduits du comptage en 2D du réseau de fissures. Des paramètres 3D peuvent être obtenus par l'extrapolation des mesures en 2D basées sur les techniques de stéréologie.

[Berkowitz et Adler \(1998\)](#) ont déterminé des relations analytiques stéréologiques pour des disques plans. Ces relations ont été étendues par [Thovert et Adler \(2004\)](#) pour des objets convexes plats et orientés aléatoirement. Les fissures sont ici représentées par des disques plans de rayon  $R$  et d'épaisseur  $e$ . L'observation optique des échantillons indique que les fissures se présentent effectivement sous forme de plans (et non de tubes). Le choix de disques constitue l'hypothèse la plus simple sur la forme de ces objets. L'utilisation de rectangles, par exemple, nécessite de faire des suppositions supplémentaires sur le rapport longueur / largeur.

Ces relations sont basées sur le concept de volume exclu, défini comme le volume dans lequel le centre d'un autre objet ne doit pas entrer si l'on veut éviter que les deux objets ne se chevauchent [[Balberg et al., 1984](#)]. Ces relations sont valides pour les réseaux polydisperses. Elles supposent que les fractures sont orientées de manière isotrope et aléatoire.

Pour vérifier ces hypothèses, les densités 1D et 2D ont été mesurées dans la zone interne. Des données ont été collectées le long de 18 lignes de différentes orientations. La densité 1D est de  $1347 \pm 438$  fissures $\cdot\text{m}^{-1}$ , ce qui représente une variation de 33 %. Ensuite, le nombre de fissures a été compté dans des zones de tailles différentes ( $1,3 \times 1,3$  mm<sup>2</sup>,  $4,8 \times 4,8$  mm<sup>2</sup>,  $9,7 \times 9,7$  mm<sup>2</sup>, surface de l'échantillon, surface totale de tous les échantillons). La Figure 52 montre une hétérogénéité spatiale à petite échelle qui décroît au fur et à mesure que l'échelle augmente. Cela semble prouver que la zone échantillonnée est représentative à l'échelle du bloc.

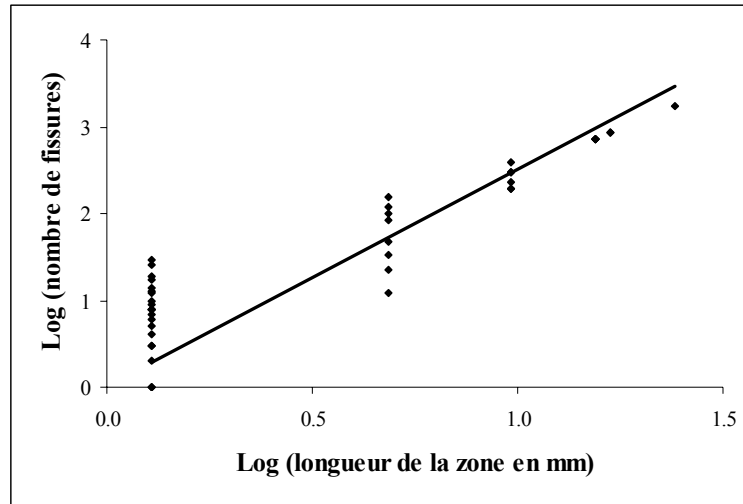


Figure 52 : Représentation Log-Log du nombre de fissures en fonction de la taille du côté de la zone observée.

D'autres modèles prennent en considération la corrélation spatiale des fractures à travers un modèle fractal [cf. Bonnet et al., 2001 et références citées] et dérivent des règles stéréologiques pour les réseaux de fractures fractals [e.g. Darcel et al., 2003]. Dans cette étude, il n'est pas possible de déterminer une dimension fractale précise, du fait de l'hétérogénéité à faible échelle (Figure 52). De plus, la densité de surface de la zone échantillonnée semble être représentative.

Les relations stéréologiques permettent de calculer la densité volumique  $\rho$  et le rayon moyen  $\langle R \rangle$  des fissures. D'après Thovet et Adler (2004), la densité  $\rho$  est liée à la densité 2D notée  $\Sigma_t$  par la relation:

$$\rho = 4\Sigma_t / \langle P \rangle \quad (70)$$

et la longueur moyenne de trace  $\langle c \rangle$  est donnée par :

$$\langle c \rangle = \pi \langle A \rangle / \langle P \rangle \quad (71)$$

où  $\langle A \rangle$  est la surface moyenne et  $\langle P \rangle$  le périmètre moyen de l'objet fissure.

Un facteur de forme de cet objet peut être défini :

$$\eta = \langle A \rangle / \langle P \rangle^2 \quad (72)$$

Les fissures sont considérées comme des disques plans de rayon R. Le facteur de forme s'exprime donc :

$$\eta = \pi R^2 / (2\pi R)^2 = 1/(4\pi) \quad (73)$$

En combinant les équations (70), (71) et (73), la densité volumique de fissures devient :



$$\rho = \Sigma_i / \langle c \rangle \quad (74)$$

et le rayon moyen des fissures  $\langle R \rangle$  :

$$\langle R \rangle = 2\langle c \rangle / \pi \quad (75)$$

Thovert et Adler (2004) expriment également le nombre d'intersections le long d'une ligne ( $n_l$ ) :

$$\langle n_l \rangle = \rho \langle A \rangle / 2 \quad (76)$$

En substituant les équations (73) et (74) dans (76),  $n_l$  devient :

$$\langle n_l \rangle = 2\Sigma_i^2 / \pi\rho \quad (77)$$

Les différents paramètres pour les deux zones du bloc sont présentés dans le Tableau 26. La densité volumique est 6 fois plus élevée dans la zone interne que dans la zone externe. A l'échelle du bloc, la densité est de  $2,8 \cdot 10^9$  fissures·m<sup>-3</sup>.

	<b>Zone externe</b>	<b>Zone interne</b>
<b>Densité volumique de fissures <math>\rho</math> en fissures·m<sup>-3</sup></b>	$(6,5 \pm 0,7) \cdot 10^8$	$(4,1 \pm 0,5) \cdot 10^9$
<b>Rayon moyen d'une fissure <math>\langle R \rangle</math> en mm</b>	$0,69 \pm 0,07$	$0,46 \pm 0,05$
<b>Densité linéaire de fissures <math>\langle n_l \rangle</math> en fissures·m<sup>-1</sup></b>	$483 \pm 62$	$1366 \pm 193$

**Tableau 26 : Paramètres 3D déterminés à partir de relations stéréologiques pour les deux zones fissurées du bloc.**

Les valeurs de  $n_l$  calculées montrent qu'il y a un bon accord entre les valeurs extrapolées des données 2D et les valeurs déterminées par le comptage dans la zone interne ( $1366 \pm 193$  et  $1347 \pm 438$ , respectivement). Ces résultats contribuent à valider la pertinence de l'hypothèse de l'orientation isotrope et aléatoire des fissures.

#### **d. Types de fissures**

En plus de se distinguer par plusieurs paramètres géométriques (densité, longueurs de fissures), les deux zones présentent non seulement des épaisseurs moyennes d'altération très différentes (facteur 10 en moyenne), mais également une contribution relative des produits d'altération au sein des fissures qui n'est pas la même. En effet, la majorité de la zone externe est composée de grosses fissures remplies de smectites (dont les caractéristiques ont été décrites précédemment), alors que dans la zone interne, les fissures font apparaître une couche de verre hydraté et des smectites, éventuellement des carbonates. Plus les épaisseurs totales sont petites, plus la part relative de la couche de verre hydraté semble élevée (Figure 53).

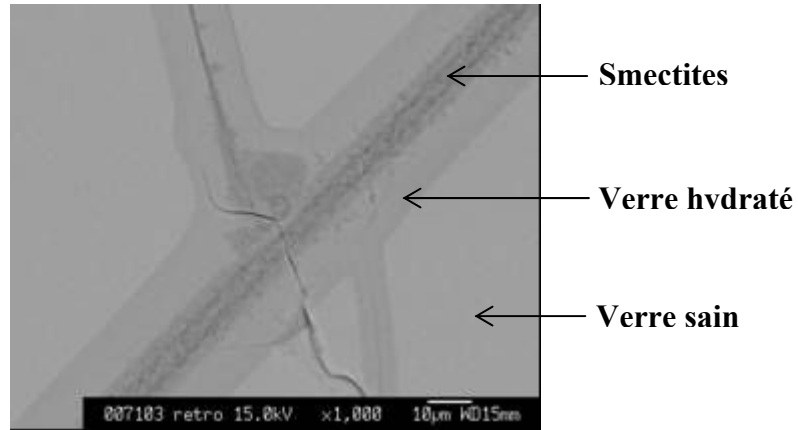


Figure 53 : Microphotographie de fissures situées en zone interne.

## 2. Contribution des fissures à l'altération globale

Les paramètres 2D déterminés grâce au comptage, ainsi que les valeurs extrapolées en 3D à l'aide de relations stéréologiques permettent de caractériser le réseau de fissures par son taux de fracturation, et son altération globale par le pourcentage volumique de verre altéré.

### a. Détermination du taux de fracturation

Le taux de fracturation ( $TF$ ) est le rapport entre la surface réactive développée par les parois des fissures (considérées comme des disques) et la surface externe du bloc  $S_{bloc}$ . Il a été estimé, en considérant un rayon moyen  $\langle R \rangle$  de toutes les fissures et un nombre de fissures dans chaque zone. Le nombre de fissures correspond au produit de la densité de fissures  $\rho$  par le volume  $V$ . Les indices e et i se rapportent respectivement à la zone externe et interne.

$$TF = \left( 2 \cdot \pi \cdot \langle R_e \rangle^2 \cdot \rho_e \cdot V_e + 2 \cdot \pi \cdot \langle R_i \rangle^2 \cdot \rho_i \cdot V_i \right) / S_{bloc} \quad (78)$$

La valeur obtenue de l'équation (78) est  $86 \pm 27$ . L'incertitude est calculée à partir de la loi de propagation des incertitudes avec une erreur relative de 10 % sur les longueurs de traces, les épaisseurs d'altération, le volume et la surface du bloc, et de 5 % sur la densité de traces. Un taux de fracturation de 86 signifie que la surface réactive est 86 fois plus grande que la surface externe du bloc.

### b. Pourcentage de verre altéré

Le volume de verre altéré total correspond à la somme pour chaque zone du produit de la surface totale développée par les fissures par l'épaisseur moyenne altérée  $\langle e \rangle$ .

$$V_{verre\ altéré} = \pi \cdot \langle R_e \rangle^2 \cdot \langle e_e \rangle \cdot \rho_e \cdot V_e + \pi \cdot \langle R_i \rangle^2 \cdot \langle e_i \rangle \cdot \rho_i \cdot V_i \quad (79)$$

D'après l'équation (79), le volume de verre altéré est de  $(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , ce qui représente  $12,2 \pm 4,1 \%$  du volume total du bloc. Les résultats mettent en évidence que la contribution des deux zones à l'altération globale est différente :  $23,0 \pm 5,8 \%$  pour la zone externe et  $7,9 \pm 2,0 \%$  pour la zone interne.

Un petit volume ( $0,65 \text{ cm}^3$ ) d'échantillon analysé par microtomographie X indique que le pourcentage d'altération est de 14,4 %. La résolution de la technique est de  $5,4 \mu\text{m}/\text{pixel}$ . Mais les observations au MEB montrent que épaisseurs des fissures inférieures à  $5 \mu\text{m}$  sont

très rarement observées. Ainsi, les résultats de microtomographie peuvent être comparés aux calculs. Bien que des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer ces résultats, on peut tout de même noter une bonne cohérence avec nos estimations. L'échantillon a été prélevé à l'interface entre les deux zones fracturées en proportion égale, ce qui conduit à un pourcentage moyen de 15,5. La Figure 52 montre qu'à cette échelle (~ 1 x 1 cm<sup>2</sup>), les densités de fissures sont relativement reproductibles.

### c. Cohérence avec les analyses ICP-AES / MS

Cinq échantillons, un de verre sain et quatre dans les zones fracturées et altérées du bloc (Figure 54), ont été prélevés. Leur localisation et leurs masses respectives sont données dans le Tableau 27.

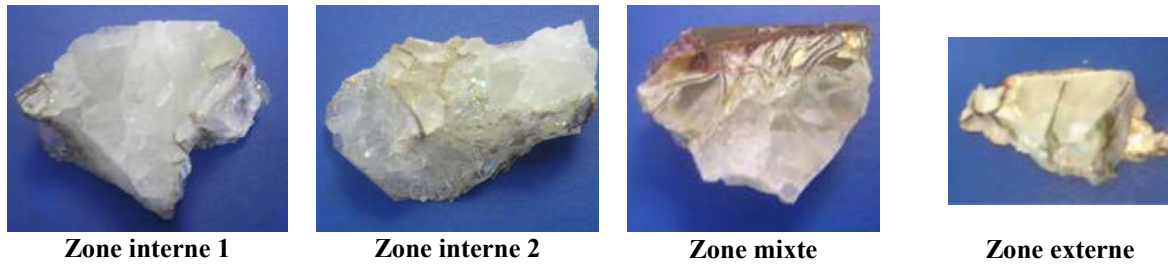


Figure 54 : Photographies des échantillons analysés par ICP-AES / MS.

Ils ont été analysés de manière globale par ICP-AES (pour les éléments majeurs) et MS (pour l'antimoine et les éléments traces). Seuls les résultats concernant les éléments majeurs et l'antimoine sont présentés car leur présence ou non dans les différentes couches d'altération a été étudiée précédemment (Tableau 27). Des éléments comme le chrome, le molybdène, le nickel, le plomb et le strontium présentent de légères variations suivant les zones.

	M (g)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PF	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
Verre sain	10,9	70,25	1,76	0,33	0,40	5,31	18,19	0,38	0,86	0,4965	97,98
Zone interne 1	5,94	68,82	1,79	0,37	1,54	5,02	15,4	0,43	3,44	0,4725	97,28
Zone interne 2	3,0	69,25	1,81	0,36	1,48	4,95	15,09	0,4	3,61	0,4772	97,43
Zone mixte	2,39	67,33	1,83	0,42	2,13	4,73	14,84	0,41	5,84	0,4939	98,02
Zone externe	0,35	55,79	2,09	0,61	2,80	3,55	13,37	0,44	18,82	0,4761	98,03

Tableau 27 : Résultats des analyses ICP-AES et MS pour les différentes zones du bloc.

Le sodium est un élément traceur de l'altération totale car le verre hydraté et les argiles en sont presque totalement dépourvus (< 1 %). Le magnésium, présent dans les smectites, et le calcium, qui reste en teneur constante dans le verre hydraté, sont plutôt traceurs des phases secondaires. Grâce aux concentrations analysées et aux concentrations connues dans le verre sain et dans la couche d'altération, il est possible de remonter aux pourcentages volumiques de verre altéré. En posant :

$$C_{tot} = C_{VS} \cdot \%V_{VS} + C_{alt} \cdot \%V_{alt} \quad (80)$$

avec  $C$  les concentrations en élément ( $C_{tot}$  : concentration totale analysée,  $C_{VS}$  : dans le verre sain,  $C_{alt}$  : dans les produits d'altération) et  $V$  les pourcentages volumiques de verre sain ( $\%V_{VS}$ ) et de produits d'altération ( $\%V_{alt}$ ).

La somme des pourcentages volumiques est égale à 100 % :

$$\%V_{VS} + \%V_{alt} = 100\% \quad (81).$$

On obtient donc :

$$\%V_{alt} = \frac{C_{VS} - C}{C_{VS} - C_{alt}} \quad (82).$$

Les concentrations en sodium sont considérées comme nulles dans le verre hydraté et les argiles. Celles en calcium le sont aussi dans les argiles. La teneur en oxyde de magnésium dans les argiles, d'après les analyses par microsonde électronique, est en moyenne de 19,8 %.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 28.

	% de verre altéré	% de phases secondaires D'après CaO	% de phases secondaires D'après MgO
Zone interne 1	15	5	6
Zone interne 2	17	7	6
Zone mixte	18	11	9
Zone externe	26	33	12

**Tableau 28 : Pourcentages d'altération totale et de phases secondaires dans les différentes zones du bloc.**

Pour la zone externe, le pourcentage d'altération totale (26 %) est en bon accord avec les résultats du comptage 2D et des extrapolations 3D ( $23,0 \pm 5,8$  %). En revanche, ils sont un peu élevés pour la zone interne (16 % en moyenne par ICP-AES contre  $7,9 \pm 2,0$  %). Mais les analyses du sodium peuvent être légèrement sous-estimées, comme le montre l'analyse du verre sain. Par ailleurs, ces résultats sont proches de ceux de la zone mixte, qui contient pourtant une partie externe.

Les pourcentages de phases secondaires sont deux à trois fois inférieurs à ceux de l'altération totale dans la zone interne, ce qui met à nouveau en évidence une forte contribution du verre hydraté et du mécanisme d'interdiffusion dans cette zone. Les valeurs déduites du calcium et du magnésium sont en très bon accord pour les zones internes et la zone mixte. En revanche, il existe un écart important, dans la zone externe, qui peut s'expliquer par le fait que certaines phases secondaires sont riches en aluminium, plutôt qu'en magnésium. Les valeurs obtenues par le calcium sont donc plus pertinentes. Elles sont relativement proches des pourcentages d'altération totale, ce qui met en évidence une très forte contribution des couches de phases secondaires aux épaisseurs d'altération dans la zone externe.

Ces analyses montrent d'ores et déjà une relativement bonne cohérence des résultats avec les pourcentages de verre altéré obtenus par le comptage.

#### **d. Bilan**

La périphérie du bloc et les grosses fissures de la zone externe sont les plus altérées. Les plus grandes épaisseurs d'altération au sein d'une fissure sont de 400 – 500  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire 200 – 250  $\mu\text{m}$  sur chaque paroi de fissure. Par conséquent, la vitesse apparente d'altération est de 0,1  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ . On peut raisonnablement supposer que cette vitesse est proche de la vitesse initiale d'altération (valeur confirmée par les expériences au laboratoire au chapitre 4), en considérant une altération isovolumique, dans la mesure où ces zones sont en contact avec un milieu renouvelé en permanence. Si toutes les fissures du bloc étaient altérées à cette vitesse de 0,1  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ , on obtiendrait un volume total altéré de  $1,16\cdot 10^{-3}$   $\text{m}^3$ , soit 88,4 vol% du bloc. Pourtant, le pourcentage mesuré de verre altéré est seulement de 12,2 %. Si le bloc n'était pas fracturé, seule la surface géométrique se serait altérée et ce pourcentage serait de 1 % environ.

Ce calcul simple montre que malgré une surface réactive 86 fois plus grande que celle d'un bloc non fracturé, le pourcentage d'altération n'est pas celui attendu (88,4 vol%). **Même si les fissures internes sont très nombreuses, leurs couches d'altération sont plus fines qu'en périphérie. Leur contribution à l'altération globale est donc faible.**

**Le réseau de fissures du bloc de verre archéologique a été caractérisé de manière représentative grâce à des observations au MEB et des extrapolations 3D à l'aide de relations stéréologiques, ainsi qu'une analyse microtomographique. Il se compose d'une zone externe et d'une zone interne, qui se distinguent par leurs paramètres géométriques, principalement la densité volumique de fissures, 6 fois plus élevée dans la zone interne que dans la zone externe, et par leur épaisseur moyenne d'altération ( $29 \pm 3 \mu\text{m}$  pour la première et  $238 \pm 24 \mu\text{m}$  pour la seconde). Le taux de fracturation global est de  $86 \pm 27$ , soit une valeur relativement proche de celle déterminée pour les blocs de verre SON68.**

**L'altération du réseau de fissures représente un volume qui vaut  $12,2 \pm 4,1$  % du volume total du bloc avec une contribution de la zone externe ( $23,0 \pm 5,8$  %) plus élevée que celle de la zone interne ( $7,9 \pm 2,0$  %). Ce volume total altéré est beaucoup plus faible que celui théoriquement attendu dans le cas où toutes les fissures se seraient altérées à la vitesse maximale observée ( $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ ) du fait de la faible participation des fissures internes à l'altération.**

## G. Propriétés hydrauliques du réseau de fissures et colmatage

Les mesures des propriétés hydrauliques ont deux objectifs :

- vérifier la cohérence des résultats avec les paramètres géométriques du réseau,
- détecter un éventuel effet de colmatage des fissures.

Le deuxième objectif doit faire face à la difficulté de comparaison avec un état initial du réseau de fissures, qui est malheureusement inconnu.

### 1. Résultats des mesures de porosité et de perméabilité

Trois carottes (de 25 mm de diamètre et de 10 à 20 mm de haut) ont été prélevées dans la zone interne (Figure 55).

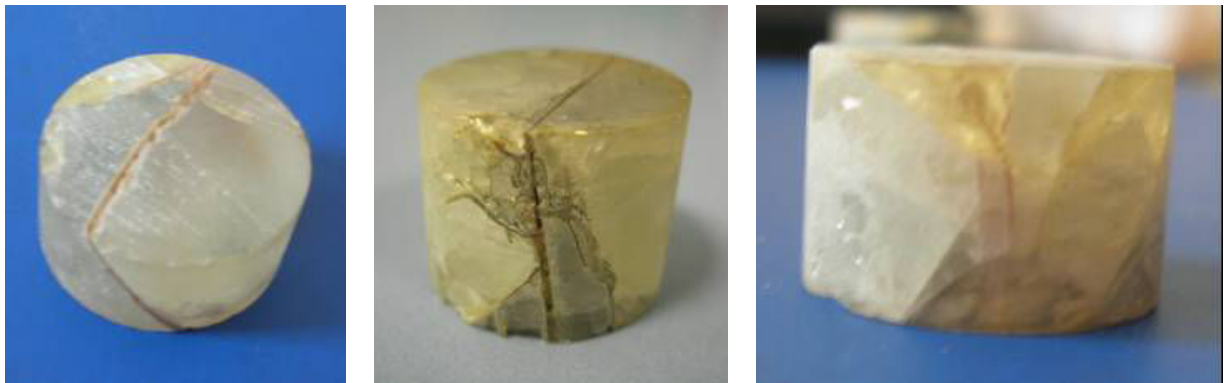


Figure 55 : Photographies des carottes S1, S2 et S3 prélevées dans la zone interne.

Leur porosité et leur perméabilité ont été déterminées (Tableau 29). La conductivité hydraulique s'exprime :

$$K = k \rho g / \mu \quad (83)$$

avec  $\rho$  la densité de l'eau ( $\rho = 997,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  à  $25^\circ\text{C}$ ),  $g$  l'accélération gravitationnelle ( $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ) et  $\mu$  la viscosité dynamique ( $\mu = 0,89\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Elle correspond à la perméabilité mais tient compte des propriétés du fluide utilisé pour la déterminer.

	Diamètre m	Hauteur M	Porosité $\phi$	Perméabilité k $\text{m}^2$	Conductivité hydraulique K $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
S1	$2,504\cdot 10^{-2}$	$1,16\cdot 10^{-2}$	0,026	$5,2\cdot 10^{-17}$	$5,1\cdot 10^{-10}$
S2	$2,508\cdot 10^{-2}$	$1,63\cdot 10^{-2}$	0,024	$2,9\cdot 10^{-15}$	$2,8\cdot 10^{-8}$
S3	$2,500\cdot 10^{-2}$	$1,15\cdot 10^{-2}$	0,030	$4,4\cdot 10^{-17}$	$4,3\cdot 10^{-10}$

Tableau 29 : Propriétés hydrauliques des carottes.

L'échantillon S1 (Figure 55a) comporte trois grosses fissures remplies de smectites et quelques fissures fines. En mesurant l'épaisseur de la couche de smectites de ces grosses fissures par microscopie optique et électronique, il a été possible d'estimer grossièrement le volume occupé par les argiles. Le rapport entre ce volume ( $4,1 \pm 0,4$ ) $\cdot 10^{-7} \text{ m}^3$  et le volume de l'échantillon ( $5,7 \pm 0,1$ ) $\cdot 10^{-6} \text{ m}^3$  est de 0,072. La porosité de ce même échantillon est 0,026. Il est donc possible de calculer la porosité des smectites dans les fissures (principalement les

grosses fissures), en divisant la porosité de l'échantillon par le ratio des smectites présentes dans l'échantillon. Cela donne  $\phi_{smectite} = 0,37 \pm 0,04$ .

L'échantillon S2 donne une valeur de perméabilité supérieure à celle des autres échantillons, mais les observations au MEB révèlent que des fissures ouvertes dues à la préparation de l'échantillon sont apparues. La perméabilité des deux autres échantillons est similaire ( $\sim 5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ ) et correspond à la conductivité hydraulique ( $5 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) caractéristique d'argiles faiblement compactés [e.g. [Aertsens et al., 2004](#) ; [Bildstein et al., 2006](#)].

## 2. Cohérence des résultats avec la caractérisation du réseau de fissures

Les mesures de perméabilité ont été effectuées pour vérifier la cohérence des résultats de caractérisation du réseau de fissures. La densité volumique est connue. En utilisant le concept de volume exclu  $V_{ex}$ , il est possible de calculer la densité de fracture sans dimension  $\rho'$  [[Mourzenko et al., 2005](#)]:

$$\rho' = \rho \cdot V_{ex} \quad (84)$$

avec  $V_{ex} = \frac{1}{2} \langle A \rangle \cdot \langle P \rangle$  [[Berkowitz et Adler, 1998](#)] (dans le cas de disques plans,  $V_{ex} = \pi^2 \cdot \langle R \rangle^3$ ).

Cette valeur correspond au nombre de fissures par volume exclu, mais également au nombre moyen d'intersections d'une fracture avec d'autres fractures dans le réseau (connectivité). Les valeurs sont données dans le Tableau 30.

	Zone externe	Zone interne
Densité de fissures $\rho'$ adimensionnelle	2,1	3,9

Tableau 30 : Densité de fissures adimensionnelle pour les deux zones fissurées du bloc.

La théorie de la percolation définit le seuil de percolation  $\rho_c'$ , en dessous duquel la perméabilité est nulle. Pour les réseaux polydisperses et les fissures représentées par des disques plans, le seuil de percolation est toujours constant :  $\rho' = 2,4 \pm 0,1$  [[Mourzenko et al., 2005](#)]. Dans notre cas, la densité sans dimension de la zone interne est de 3,9. Elle est plus grande que  $\rho_c'$ , le réseau est donc supposé percoler.

Un modèle de fissures a été défini par [Guéguen et Dienes \(1989\)](#) pour décrire la corrélation entre les paramètres du réseau et l'écoulement des fluides. La perméabilité  $k$  est donnée par :

$$k = 4\pi / 15 f \langle R \rangle^2 \langle \omega \rangle^3 \rho \quad (85)$$

où  $f$  est la fraction de fissures connectées (d'après les observations au MEB,  $f = 1$ ) et  $\langle \omega \rangle$  la demi-ouverture moyenne d'une fissure.

Nous considérons que l'eau s'écoule principalement à travers les argiles, non à travers la couche de verre appauvri en sodium, ni à travers les carbonates qui ne sont présents que très ponctuellement. La demi-ouverture moyenne des fissures correspond donc à la porosité de la couche de smectite :

$$\langle \omega \rangle = \langle e_{smectite} / 2 \rangle \cdot \phi_{smectite} \quad (86)$$

On rappelle que l'épaisseur moyenne totale altérée d'une fissure dans la zone interne est de 29  $\mu\text{m}$  (Tableau 25). Mais l'épaisseur totale altérée est constituée d'une couche de verre appauvri en sodium et d'une couche de smectite. D'après les observations au MEB d'une cinquantaine de fissures, une épaisseur totale altérée de 29  $\mu\text{m}$  correspond à une épaisseur de couche de smectite  $\langle e_{smectite} \rangle$  d'environ 2  $\mu\text{m}$ . La porosité estimée des smectites dans les fissures est de  $0,37 \pm 0,04$ .

Le calcul de la perméabilité dans la zone interne déduite du modèle de Guéguen et Dienes est de  $(3,8 \pm 3,4) \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ . Dans cette estimation, l'incertitude est grande à cause de l'erreur relative élevée sur  $\omega$  (50%) et  $\phi_{smectite}$  (10 %). Ce résultat reste cependant cohérent avec les valeurs expérimentales et augmente la confiance des résultats de caractérisation du réseau.

### 3. Effet du colmatage

#### a. Sur les propriétés hydrauliques

Sans précipitation de smectites dans les fissures, l'ouverture serait d'environ 2  $\mu\text{m}$  ( $\langle \omega \rangle$  d'environ 1  $\mu\text{m}$ ) et la perméabilité de  $(7,4 \pm 6,6) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ . Par conséquent, le remplacement du verre et le remplissage des fissures par les produits d'altération conduit à un colmatage des fissures du réseau, puisqu'il réduit la perméabilité d'un facteur 20. La compréhension de l'effet des réactions chimiques sur les propriétés hydrauliques des milieux géologiques est importante dans les systèmes naturels. Ces résultats confirment la réduction de perméabilité observée sur les verres basaltiques (expériences de laboratoire) à cause de la précipitation des argiles [Serra et al., 1998].

#### b. Sur la diffusion

Le transport au sein des fissures du bloc immergé dans l'eau de mer est principalement diffusif, en l'absence de moteurs convectifs, tels que des gradients de pression ou de température.

A cause de la taille des blocs, les espèces dissoutes restent à l'intérieur des fissures. Par exemple, dans une fissure située à 6 cm de la bordure, en considérant un coefficient de diffusion de l'acide silicique de  $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 15°C [d'après Guy et Schott, 1989] et en utilisant la seconde loi de Fick, le temps moyen pour atteindre la solution externe est de 78 jours.

Les effets des argiles sur la diffusion des espèces aqueuses n'ont pas été étudiés dans ce travail. Pourtant, on peut s'attendre à ce que la présence de ces minéraux diminue le coefficient de diffusion de l'eau et des espèces réactives par rapport à la diffusion ionique dans l'eau libre (1 à 2 ordres de grandeur), comme cela est reporté dans la littérature [Aertsens et al., 2004 ; Gaucher et al., 2004 ; Malikova et al., 2005]. A titre d'exemple, pour un coefficient de diffusion de l'acide silicique de  $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , le temps nécessaire pour parcourir 6 cm serait alors d'environ 9 ans.



## H. Bilan de l'altération dans les fissures

### 1. Analogie avec le verre nucléaire et les verres naturels

#### a. Du point de vue des mécanismes et des produits d'altération

L'altération des verres archéologiques des Embiez est sur de nombreux plans commune à l'altération des verres silicatés. Elle met en jeu les mêmes produits d'altération et les mêmes mécanismes décrits au chapitre 2 pour les autres types de verres (nucléaires, naturels et archéologiques). La Figure 56 récapitule les différentes couches d'altération qui ont pu être observées dans les fissures. La couche de verre hydraté, vraisemblablement formée par interdiffusion, ressemble à la perlite. La forte contribution de ce mécanisme par rapport aux verres nucléaires et basaltiques implique cependant des cinétiques sensiblement différentes. Les phases secondaires sont majoritairement des smectites semblables à celles observées sur les autres verres. Les minéraux analysés semblent correspondre à une stevensite, alors que ce sont généralement des saponites ou des nontronites qui sont identifiées pour les verres nucléaires et basaltiques. Ces dernières sont plus riches en aluminium ou en fer, mais ces éléments sont en teneur importante dans ces verres. Le verre archéologique relativement pauvre en aluminium (~ 1,8 % massique d'oxyde) et quasiment dépourvu de fer (< 0,4 % massique d'oxyde) ne permet pas de former ces phases, d'autant que la solution d'altération, hormis lorsque le verre est en contact direct avec les sédiments sur lesquels il repose, ne fournit pas non plus ces éléments. Ces phases appartiennent tout de même à la même famille et leur composition est très proche. Elles se sont formées par un mécanisme de dissolution / précipitation. L'absence de zéolites peut s'expliquer par les échelles de temps, car celles-ci précipitent à fort progrès de réaction, mais également par les faibles teneurs en aluminium dans le verre et la solution, celui-ci étant un élément constitutif majeur des zéolites. Les carbonates et même la baryte sont également observés sur les échantillons naturels altérés sur de longues périodes de temps (Tableau 9). Les verres archéologiques présentent donc une phénoménologie commune à l'ensemble des verres silicatés. L'objectif expérimental sera de confirmer ces mécanismes et d'en déterminer les cinétiques, afin de pouvoir les comparer aux verres nucléaires et aux autres verres.

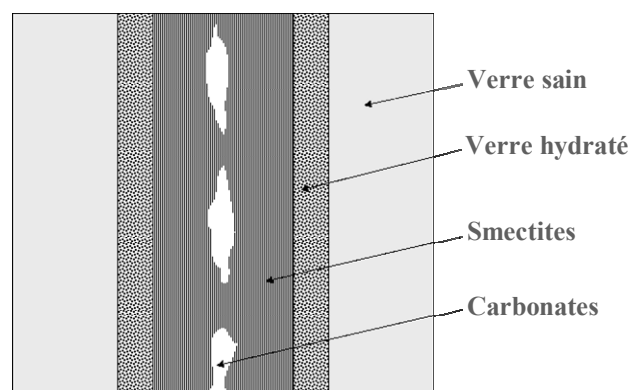


Figure 56 : Couches d'altération rencontrées dans les fissures : verre hydraté, phases secondaires (smectites) et carbonates. Leur épaisseur d'altération est variable.

#### b. Du point de vue des cinétiques d'altération

Les études sur des verres archéologiques altérés en milieu marin sont rares. Il nous faut mentionner les études des fragments de verre provenant de l'épave *Julia Felix* retrouvée en 1987 au large de Grado en Italie [Barbana et al., 2004 ; Longinelli et al., 2004 ; Dal Bianco et al., 2004 et 2005 ; Silvestri et al., 2005] et ceux de deux épaves : *Drottengin af Sverige (DS)*

qui a coulé au large des îles Shetland en 1745 et *Amsterdam (AMS)* qui a coulé au large d'Hastings (sud de l'Angleterre) en 1749 [Cox et Ford, 1989]. Ces travaux nous permettent de comparer nos résultats en termes de cinétiques apparentes d'altération.

Les verres archéologiques des Embiez et de l'épave *Julia Felix* ont la même composition et sont datés de la même époque que ceux des Embiez. Ils ont été collectés à une profondeur plus faible (15 m) mais à une température de 15°C soumise à de légères variations saisonnières (1-2°C) [Longinelli et al., 2004]. Les épaisseurs d'altération observées varient entre 200 et 900  $\mu\text{m}$  [Longinelli et al., 2004], soit une vitesse apparente de 0,1 à 0,5  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ , très proche de celle des verres des Embiez ( $\sim 0,1 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ ).

Les verres des épaves *AMS* et *DS* ont une composition différente des verres romains (*AMS* : 55 % mass.  $\text{SiO}_2$  ; 20 %  $\text{CaO}$  ; 7,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 3 %  $\text{Na}_2\text{O}$  ; 4 %  $\text{K}_2\text{O}$  et *DS* : 62 %  $\text{SiO}_2$  ; 22 %  $\text{CaO}$  ; 3,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 3,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$  ; 3 %  $\text{K}_2\text{O}$ ). Ils se sont altérés pendant 240 ans environ. Les couches d'altération ont une épaisseur comprise entre 200 et 500  $\mu\text{m}$ , soit une vitesse apparente de 0,8 à 2,1  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  [Cox et Ford, 1989]. Ces résultats sont plus élevés que pour les verres romains, ce qui peut s'expliquer par des différences de composition. On peut en effet corréliser ces valeurs de vitesse initiale d'altération à la composition du verre et notamment à la fraction d'oxygènes non pontants (NBO) (cf. éq. 111 et calculs du Tableau 49). Les verres des épaves *AMS* et *DS* ont un NBO plus élevé (0,172 et 0,183) que celui des verres des Embiez et de *Julia Felix* (0,144). Ils sont donc plus dépolymérisés et sont soumis à une vitesse d'altération plus importante.

Cette comparaison permet d'une part de confirmer les vitesses initiales apparentes d'altération des verres des Embiez par des valeurs très similaires pour les verres de l'épave *Julia Felix*, mais également de mettre en évidence un effet de la composition du verre sur la vitesse d'altération.

Les vitesses apparentes d'altération au sein des fissures peuvent également être comparées à celles établies sur les verres basaltiques. Les épaisseurs de phases secondaires varient entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  dans les fissures les plus fines. En faisant l'hypothèse de leur caractère isovolumique, cela conduit à des vitesses de 0,5 à 5  $\mu\text{m}\cdot 1000\text{ans}^{-1}$ . Ces vitesses correspondent à celles observées pour les verres basaltiques les plus altérés en milieu océanique (Figure 16). Cela s'explique par le fait que les verres des Embiez sont beaucoup plus jeunes. La chute de vitesse apparente est donc moins élevée (1 à 2 ordres de grandeur).

### c. Du point de vue du réseau de fissures et de son état d'altération

La méthodologie mise en œuvre pour la caractérisation du réseau de fissures des blocs de verre a initié un travail similaire sur les verres SON68, afin d'avoir des points de comparaison. Cette étude a été réalisée par Zhang Hua dans le cadre d'une collaboration avec le CAEA (China Atomic Energy Authority).

La caractérisation a porté sur un bloc de verre SON68 (H95CV07) altéré en conditions statiques à 90°C pendant 1147 jours (de 1996 à 1999). Ce bloc a ensuite été découpé suivant la Figure 57. Le morceau sélectionné a été tronçonné en deux parties (Figure 58).

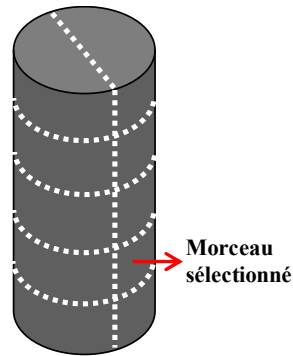


Figure 57 : Schéma de découpe du bloc de verre SON68 H95CV07

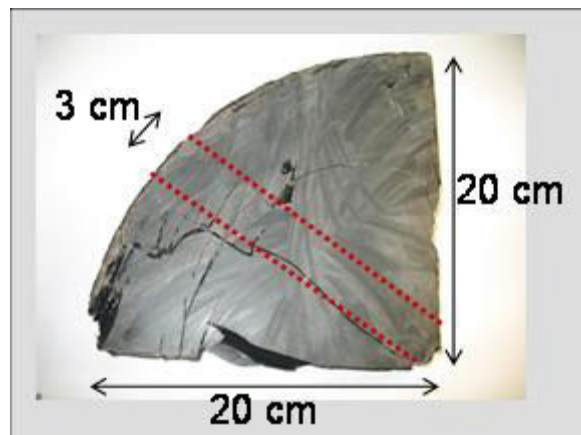


Figure 58 : Photographie du morceau du bloc H95CV07 sélectionné et de la zone comptée (à l'intérieur des lignes en pointillés).

Les fissures du bloc ont une orientation caractéristique cohérente avec l'existence d'un gradient thermique. On peut distinguer deux grands types de fissures :

- les fissures radiales, qui vont du centre jusqu'à l'extérieur
- les fissures concentriques, parallèles à la bordure.

La zone comptabilisée correspond à une tranche d'une des parties (Figure 58). Elle est représentative du bloc dans la mesure où elle contient une grosse fissure radiale (on peut en compter 1 ou 2 par quart de coupe) et plusieurs fissures concentriques qui se poursuivent sur l'ensemble de la surface.

Le comptage au microscope optique et au MEB a donc consisté à caractériser chaque fissure par sa longueur, son ouverture et son épaisseur d'altération. Les ouvertures étant larges (en moyenne 31  $\mu\text{m}$  et pouvant aller jusqu'à 2,2 mm) et les épaisseurs totales (gel + phases secondaires) étant fines (inférieures à 10  $\mu\text{m}$ ) et non colmatantes, on peut considérer que l'ouverture observée correspond à l'état initial. Au total, plus de 200 fissures ont été comptées.

La distribution des fissures n'étant pas isotrope (orientation préférentielle), nous n'avons pas pu faire les mêmes hypothèses que dans le cas du verre archéologique. L'extrapolation des données s'est faite à partir de considérations très simples :

- la zone comptabilisée est représentative de la surface totale du 1/5<sup>ème</sup> de bloc découpé,
- les plans de fissures observés sur la coupe se poursuivent sur l'ensemble de la hauteur du bloc.

La deuxième hypothèse est approximative car le bloc est coulé en deux fois. Des gradients thermiques s'établissent donc sur deux zones. Mais l'on peut considérer que ces deux parties sont relativement identiques.

Ainsi, la surface réactive correspond au produit de la somme des longueurs de fissures  $\Sigma L$  (multipliée par 2 à cause des 2 parois de fissures), du rapport  $r$  de la surface de la coupe transversale sur la surface de l'échantillon ( $r = S_{coupe} / S_{éch.}$ ) et de la hauteur du bloc  $H_{bloc}$  :

$$S_{réactive} = 2 \times \Sigma L \times r \times H_{bloc} \quad (87)$$

avec  $H_{bloc} = 1,1 \text{ m}$ .

Le taux de fracturation, défini comme le rapport de la surface réactive sur la surface géométrique, s'écrit donc :

$$TF = \frac{2 \times \Sigma L \times r \times H_{bloc}}{S_{géom.}} \quad (88)$$

avec  $S_{géom.} = 1,7 \text{ m}^2$ .

Le taux de fracturation ainsi calculé est de  $27 \pm 8$ . Les taux déduits des expériences de lixiviation en conditions statiques et pris en compte dans les modèles de comportement à long terme sont compris entre 25 et 65 [Minet et Godon, 1999 ; Aouri et Jollivet, 1996 ; Sené et al., 1999 ; Minet et Godon, 2003 ; Gin et al., 2005]. Ces deux valeurs sont donc relativement proches.

Le taux de fracturation du verre archéologique qui est de  $86 \pm 27$  est donc supérieur d'un facteur 2 à 3 à celui du verre SON68. Les valeurs sont néanmoins du même ordre de grandeur et relativement comparables.

Dans ce travail sur le verre nucléaire, le volume de verre altéré a également pu être calculé, en multipliant la surface réactive par l'épaisseur moyenne d'altération  $e$ .

$$V_{alt} = 2 \times \Sigma L \times r \times H_{bloc} \times e \quad (89)$$

Ce volume est  $(2,74 \pm 0,63) \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , soit 0,02 % du volume total. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs déterminées d'après les analyses de solutions. Les concentrations en éléments traceurs de l'altération totale (bore, sodium, lithium) correspondent à une masse de verre altéré de 800 g, soit un volume de  $(2,93 \pm 0,29) \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ . La cohérence des données augmente la confiance du traitement des résultats du comptage.

**Les verres archéologiques des Embiez constituent des bons analogues du verre nucléaire du point de vue des mécanismes et des produits d'altération, mais aussi du point de vue morphologique puisque leurs taux de fracturation sont relativement proches.**

## 2. Couplage chimie – transport dans les fissures

La caractérisation des blocs de verre archéologique a permis de mettre en évidence plusieurs résultats importants :

- Les épaisseurs d'altération sont très variables (entre 5 et 500  $\mu\text{m}$ ).
- Les épaisseurs les plus fines sont situées dans la zone interne du bloc et les grosses fissures, dont l'épaisseur est comparable à la bordure du bloc, dans la zone externe. Cette corrélation entre la localisation des fissures et leur épaisseur met en évidence un couplage de la chimie et du transport des éléments en solution (essentiellement diffusif au sein des fissures). Le colmatage des fissures renforce le caractère diffusif du transport.
- La caractérisation des produits d'altération indique que la contribution des différents mécanismes d'altération - l'échange d'ions et la dissolution du réseau silicaté - varie également selon la position des fissures. Cette variabilité souligne à nouveau l'influence des paramètres géométriques (degré de confinement) et hydrauliques (transport diffusif / convectif) sur l'altération.
- Les faibles épaisseurs d'altération totale des fissures internes, de surcroît majoritairement constituées de verre hydraté, conduisent à une faible contribution du réseau de fissures à l'altération globale. La surface externe, ainsi que les grosses fissures périphériques qui débouchent directement sur l'extérieur participent à l'essentiel de l'altération.

Deux grandes hypothèses peuvent être avancées pour rendre compte de ces résultats, pour expliquer notamment la variabilité et les plus faibles épaisseurs d'altération dans les fissures internes.

- Le couplage chimie – transport

La périphérie du bloc est en contact direct avec l'eau de mer. La solution altérante est renouvelée rapidement et les espèces dissoutes sont diluées dans le milieu. En revanche, au sein des fissures internes, le renouvellement se fait uniquement par diffusion, en l'absence de gradients de pression et de température pouvant induire un transport convectif.

Une autre différence entre les fissures internes et externes est la différence de rapport surface de verre sur volume de solution. La détermination de ce rapport n'est pas pertinente pour la zone externe car il est infinitésimal dans la mesure où le volume d'eau de mer en contact avec le bloc est très grand et renouvelé. Au contraire, dans les fissures internes, où le transport est supposé majoritairement diffusif, ce rapport peut être calculé. Par exemple, pour une fissure représentée par deux plans parallèles et d'ouverture 1  $\mu\text{m}$ , le rapport S/V est égal à  $2/a$  (a étant l'ouverture) et vaut donc  $2 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ . Dans les fissures internes, des rapports S/V associés à un faible renouvellement par diffusion favorisent l'atteinte d'état de saturation en silicium (e.g. [Grambow \(1985\)](#) et la majorité des lois cinétiques sur les verres nucléaires et basaltiques) et de chute de la vitesse de dissolution. Ces considérations permettent d'expliquer les faibles épaisseurs de dissolution/précipitation dans les fissures internes.

L'épaisseur des couches de verre hydraté est variable (entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ ). Le mécanisme d'échange d'ions ou d'interdiffusion est responsable d'une augmentation de pH à cause de la consommation des protons en solution. Les coefficients de diffusion des protons et des alcalins sont eux-mêmes dépendants du pH [[Bunker, 1987, 1994](#)]. Plus le pH est élevé, plus le coefficient de diffusion est faible. De ce fait, la faible mobilité des éléments en solution dans les fissures internes peut modifier les conditions d'altération et contrôler l'épaisseur d'interdiffusion.

- L'évolution du réseau de fissures au cours du temps

Les connaissances archéologiques sur les conditions d'élaboration, ainsi que les données sur la fabrication des verres industriels nous permettent d'affirmer que les verres archéologiques étaient fracturés dès leur production. En revanche, nous ne connaissons pas l'état initial du réseau de fissures.

Il faut se rappeler que la fracturation est causée par les contraintes thermiques au cours du refroidissement des blocs et éventuellement pour des raisons mécaniques lors du débitage de la dalle de verre en blocs. Soit toutes les contraintes sont relâchées lors du refroidissement et le réseau n'évolue plus au cours du temps, soit le réseau évolue au cours de l'altération du fait de la persistance de contraintes résiduelles. Dans ce cas, l'eau joue un rôle d'agent de contrainte. Le processus de fissuration est alors gouverné par des réactions chimiques favorisées par les contraintes. Ce phénomène est connu sous le nom de croissance de fissures sous-critique. Une bibliographie plus exhaustive sur ce phénomène est donnée en annexe 5. Les deux mécanismes responsables de l'altération du verre, la dissolution et l'échange d'ions, peuvent avoir une influence sur la croissance de fissures. La dissolution du réseau vitreux peut en effet être amplifiée sous la contrainte en fond de fissure [Orowan, 1944 ; Wiederhorn et al., 1982 ; Michalske et Freiman, 1983]. Les déformations des liaisons siloxanes favorisent la réactivité chimique [Michalske et Bunker, 1993]. D'autres études mettent en évidence le rôle de l'échange d'ions [Wiederhorn et Bolz, 1970; Wiederhorn et Johnson, 1973] qui induit des changements de pH. De plus, les différences de taille des ions échangés durant la réaction vont augmenter les contraintes résiduelles dans le verre [Fett et al., 2005].

Si l'on suppose que la propagation de fissures existantes ou la création de nouvelles fissures se sont produites au cours de l'altération du bloc, il est alors possible d'expliquer la variabilité des épaisseurs de fissures et de les corrélérer à l'âge des fissures.

Il est certain qu'un réseau de fissures existait initialement. Des phénomènes de croissance sous-critique ont pu avoir lieu mais ils ne remettent pas en cause le couplage entre la chimie de l'altération et les paramètres géométriques et hydrauliques de l'environnement d'altération. De plus, même si la fracturation crée de nouvelles fissures internes, il n'en demeure pas moins que leur contribution à l'altération globale représente une part mineure, celle-ci étant majoritairement causée par les fissures externes.

### 3. Objectifs de l'étude expérimentale et de la modélisation

Après l'examen des hypothèses pouvant expliquer la variabilité et les fines épaisseurs d'altération au sein des fissures, les enjeux de l'étude expérimentale et de la modélisation se dessinent clairement.

Tout d'abord, il est nécessaire d'étudier les cinétiques des différents mécanismes (échange d'ions, dissolution, précipitation des phases secondaires) et l'influence de différents paramètres (pH, rapport S/V, taux de renouvellement). Si ces données extrapolées sur 1800 ans permettent de rendre compte des épaisseurs observées, alors le couplage chimie – transport est suffisant pour justifier de l'état d'altération du réseau. Si les valeurs extrapolées sont en revanche beaucoup trop élevées, la création tardive de fissures peut expliquer que les épaisseurs soient moindres.

Par ailleurs, il nous faut connaître les conditions chimiques dans les fissures (composition, pH). Elles résultent du terme-source du verre et du renouvellement de la solution et ce sont elles qui vont influencer les cinétiques d'altération. La modélisation devra donc simuler correctement ces conditions afin de rendre compte du couplage chimie – transport.

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES MÉCANISMES ET DES CINÉTIQUES D'ALTÉRATION

### A. Protocoles expérimentaux et techniques d'analyse

#### 1. Préparation du verre archéologique sain (VA)

Les blocs de verre contiennent un cœur de verre sain. Un échantillon monolithique non fissuré et non altéré d'environ 70 g a été prélevé sur un des blocs. La surface a été grattée à l'aide d'une petite meule pour enlever les éventuelles parties altérées. Ce morceau a ensuite été broyé. Les poudres obtenues ont été tamisées pour obtenir les fractions 40-63  $\mu\text{m}$  et 100-125  $\mu\text{m}$ , puis lavées à l'acétone, afin d'éliminer les fines de broyage.

#### 2. Elaboration du verre synthétique (VS)

Pour mener les études expérimentales, un verre de composition identique au verre archéologique sain a été synthétisé afin de disposer des quantités nécessaires à nos expériences et pour nous donner la possibilité de doper le verre en éléments traceurs.

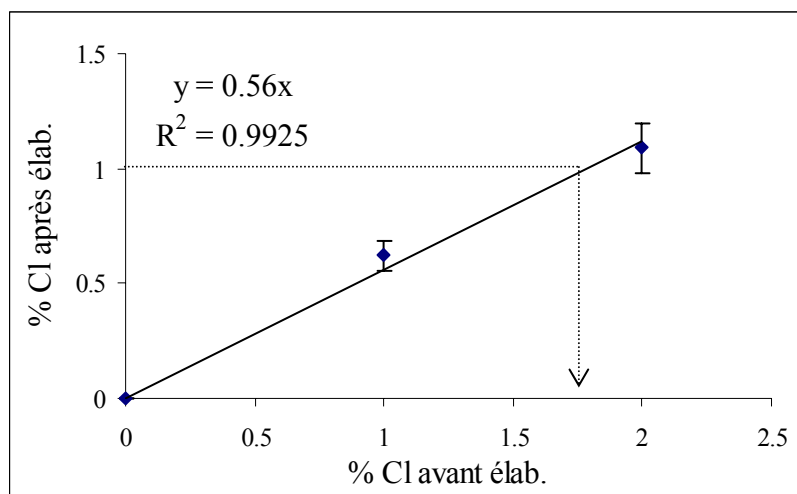
Au préalable plusieurs tests ont été réalisés pour évaluer la volatilité du **chlore** lors de l'élaboration des verres et déterminer la quantité initiale devant être introduite pour obtenir le pourcentage final voulu.

Deux lots de 100 g de verre (VS2a et VS2b), avec respectivement 1 et 2 % massique de chlore, ont été préparés à partir d'un mélange de différentes poudres (oxydes, carbonates, sulfates, chlorures, nitrates, borates), fondu à 1400°C dans un creuset platine et en four à moufle. Ils ont ensuite été recuits à 557°C (température de transition vitreuse du verre archéologique + 20°C) pendant trois heures et coulés sous forme de barreaux dans un creuset graphite. Les compositions analysées par fluorescence X après élaboration ont pu être comparées aux teneurs initialement incorporées (Tableau 31).

%	Composition verre archéologique	Avant élaboration		Après élaboration	
		Composition théorique VS2a	Composition théorique VS2b	Composition VS2a	Composition VS2b
SiO <sub>2</sub>	70,68 ± 3,54	69,27	68,59	69,91 ± 3,50	70,12 ± 3,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,74 ± 0,09	1,76	1,75	1,95 ± 0,10	1,98 ± 0,10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07 ± 0,01	0,99	0,98	0,88 ± 0,05	0,88 ± 0,05
Na <sub>2</sub> O	19,40 ± 0,97	19,93	19,74	19,70 ± 0,99	19,19 ± 0,96
CaO	4,98 ± 0,25	4,90	4,85	4,80 ± 0,24	4,79 ± 0,24
SO <sub>3</sub>	0,28 ± 0,02	0,25	0,25	0,22 ± 0,01	0,17 ± 0,01
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86 ± 0,04	0,88	0,87	0,98 ± 0,05	0,96 ± 0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31 ± 0,02	0,30	0,29	0,32 ± 0,02	0,30 ± 0,02
MgO	0,42 ± 0,02	0,34	0,33	0,38 ± 0,02	0,42 ± 0,02
K <sub>2</sub> O	0,37 ± 0,02	0,39	0,38	0,37 ± 0,02	0,34 ± 0,02
Cl	0,95 ± 0,05	0,99	1,96	0,62 ± 0,03	1,09 ± 0,06
Somme	100,06	100,00	100,00	100,13	100,24

Tableau 31 : Composition chimique des verres avant (théorique) et après élaboration (analyses par fluorescence X).





**Figure 59: Corrélation entre les pourcentages de chlore initialement introduits et finaux.**

En supposant une relation linéaire entre le pourcentage de chlore avant et après élaboration, soit un pourcentage de perte constant, pour des conditions d'élaboration identiques, la quantité de chlore à introduire initialement pour obtenir une composition effective de 1 % est de 1,78 % (Figure 59).

Par ailleurs, le sodium, non retenu dans la couche d'altération, est le seul élément traceur de l'altération du verre archéologique. Or, il est en quantité très importante dans l'eau de mer, ce qui peut gêner son analyse. Il était donc nécessaire d'ajouter d'autres **éléments traceurs comme le lithium ou le bore** sans toutefois modifier les propriétés physiques et chimiques du verre. Le verre VS3 a été élaboré en ajoutant 1 % massique de  $\text{Li}_2\text{O}$  et 0,5 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$  afin de mesurer les propriétés thermiques du verre. La température de transition vitreuse, déterminée par Analyse thermique différentielle, est de  $492^\circ\text{C}$ . L'ajout de lithium engendre une baisse importante de la température de transition vitreuse ( $\sim 45^\circ\text{C}$ ). Le verre a donc été recuit à une température de  $512^\circ\text{C}$ , afin d'éviter tout risque de cristallisation. Le bore a été introduit en quantité suffisamment petite pour pouvoir être dosé mais ne pas induire de modification significative de pH.

A la suite de ces ajustements, le verre VS4 (100 g) a été élaboré en four à moufle, à  $1400^\circ\text{C}$  dans un creuset platine. Il a été recuit pendant 3 heures à  $512^\circ\text{C}$  et coulé sur plaque. Le verre broyé sous forme de poudre a servi à conduire des expériences de suivi de pH en solution pour comparer le comportement des verres archéologique et synthétique dans des conditions identiques. L'évolution similaire du pH au cours du temps valide l'utilisation d'un verre synthétique dopé au lithium et au bore pour simuler le verre archéologique sain. Une plus grande quantité (800 g) de verre (VS5) a donc été préparée en four Saint-Gobain suivant le même protocole. Le verre recuit a été coulé sous forme de barreaux parallélépipédiques (25 x 25 x 80 mm) dans un creuset graphite et sur plaque. Les concentrations analysées par fluorescence X des deux verres synthétiques sont données dans le Tableau 32. Le chlore s'est légèrement volatilisé, surtout dans le verre VS4, mais les compositions sont très proches de celle du verre archéologique.

Les barreaux ont été tronçonnés en pastilles. Celles-ci ont été polies à l'aide de papiers SiC (grades 220-1200) et de suspensions diamantées (9-3-1  $\mu\text{m}$ ). Le verre coulé sur plaque a été broyé en poudres de différentes granulométries (10-20  $\mu\text{m}$  ; 20-63  $\mu\text{m}$  ; 63-100  $\mu\text{m}$  ; 100-125  $\mu\text{m}$ ), qui ont été lavées par sédimentation à l'acétone.



%	VS4	VS5
<b>SiO<sub>2</sub></b>	70,00 ± 3,50	69,48 ± 3,48
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,94 ± 0,10	1,90 ± 0,10
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,37 ± 0,02	0,52 ± 0,03
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	19,44 ± 0,97	19,65 ± 0,98
<b>CaO</b>	4,80 ± 0,24	4,74 ± 0,24
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,14 ± 0,01	0,20 ± 0,01
<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,10 ± 0,06	1,18 ± 0,06
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,30 ± 0,02	0,34 ± 0,02
<b>MgO</b>	0,42 ± 0,02	0,42 ± 0,02
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,35 ± 0,02	0,37 ± 0,02
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	1,00 ± 0,05	1,00 ± 0,05
<b>Cl</b>	0,40 ± 0,02	0,85 ± 0,04
<b>Somme</b>	100,26 ± 3,67	100,65 ± 3,67

**Tableau 32 : Composition chimique des verres synthétiques VS4 et VS5 analysée par fluorescence X.**

### 3. Protocoles d'altération

La plupart des expériences sont réalisées à des températures supérieures à 15°C (température de l'eau de mer). Les cinétiques étant thermiquement favorisées, nous avons choisi d'accélérer les réactions, en travaillant à des températures raisonnablement proches, généralement de 30 ou 50°C. Plusieurs expériences ont également été effectuées en conditions proches du milieu réel à 12°C (température du réfrigérateur)

Deux dispositifs sont dédiés à la mesure de la vitesse initiale, grâce à un renouvellement continu de la solution qui permet d'assurer et de maintenir ce régime de vitesse, en s'affranchissant des rétroactions possibles des éléments du verre en solution.

Le "**test colonne**" permet d'altérer des poudres en contrôlant plusieurs paramètres : le débit, la composition et le pH de la solution, ainsi que la température.

La poudre (quelques centaines de mg) est maintenue dans un tube (de diamètre 3 mm et de hauteur environ égale à 40 mm) et soumise à un flux ascendant de solution. Elle est placée dans une étuve contrôlée en température (précision ± 1°C). La circulation de la solution est assurée par une pompe péristaltique et le lixiviat est collecté en sortie (Figure 60).

Le test se déroule en 3 étapes. La première vise à s'assurer de l'atteinte du régime stationnaire de vitesse (de l'ordre de 2 heures), grâce à des mesures de conductivité. Celle-ci traduit la capacité d'une solution aqueuse à conduire le courant électrique et s'exprime en  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cette mesure est directement proportionnelle à la concentration en ions dissous en solution. Lorsque la conductivité est stable, cela signifie que la concentration l'est aussi et que le régime stationnaire est atteint. La deuxième étape consiste à déterminer le débit pour lequel la vitesse est maximale. Un renouvellement insuffisant de la solution peut induire une chute de la vitesse, alors qu'un débit trop élevé engendre des effets de dilution importants.

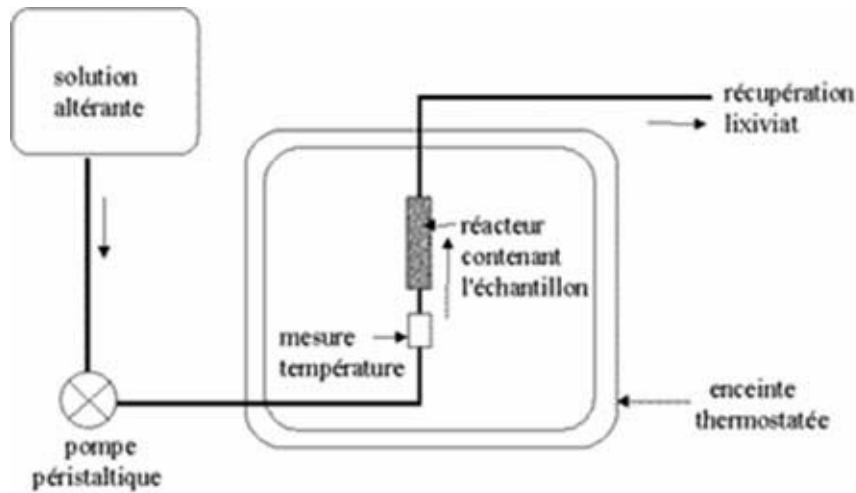


Figure 60 : Schéma de principe du test colonne.

Une fois les conditions appropriées obtenues, la vitesse peut alors être mesurée à différentes températures. Plusieurs prélèvements sont effectués à des échéances régulières (5' environ) et les concentrations en silicium sont analysées par spectrométrie UV. La vitesse peut ainsi être calculée à partir du bilan de masse :

$$V_0 \times S \times x_i = C_i \times Q \quad (90)$$

avec  $V_0$  la vitesse initiale en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ,  $S$  la surface réactive de verre en  $\text{m}^2$ ,  $x_i$  la fraction de l'élément  $i$  dans le verre,  $C_i$  la concentration de l'élément en solution en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $Q$  le débit en  $\text{m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ .

Les vitesses initiales sont mesurées pour des solutions de composition identiques à différentes températures. La dépendance de la vitesse à la température suit généralement une loi d'Arrhenius, qui donne accès à l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse (cf. équation (30)).

Le soxhlet est un autre dispositif permettant de mesurer la vitesse initiale d'altération en eau pure (Figure 61). Le chauffe-ballon permet de produire de la vapeur d'eau, qui se condense ensuite dans la colonne réfrigérée. Cette eau distillée peut soit retomber dans la nacelle placée dans le bouilleur (**soxhlet**) soit emprunter un circuit de dérivation (**soxhlet dérivé**). L'échantillon, sous forme de poudre ou de monolithe, est immergé dans un volume réduit de solution, de manière à minimiser le temps de renouvellement du lixiviat. Dans le cas du soxhlet dérivé, le réacteur est placé dans une étuve à la température de consigne ( $< 100^\circ\text{C}$ ).

Le soxhlet assure à la fois une très forte dilution au niveau de l'échantillon - condition requise pour mesurer la vitesse initiale - et une concentration des éléments dissous en aval du réacteur, facilitant leur dosage. Contrairement aux tests colonnes, les expériences en soxhlet dérivé peuvent durer plusieurs semaines ou mois et rendent possible l'analyse des éléments autres que le silicium.

Une canne de prélèvement plongeant dans le bouilleur permet de réaliser des prises d'essai à différents temps et de suivre l'évolution des concentrations et du pH en solution. Ces échantillons sont traités de la même manière que dans les expériences en statique (§ suivant).

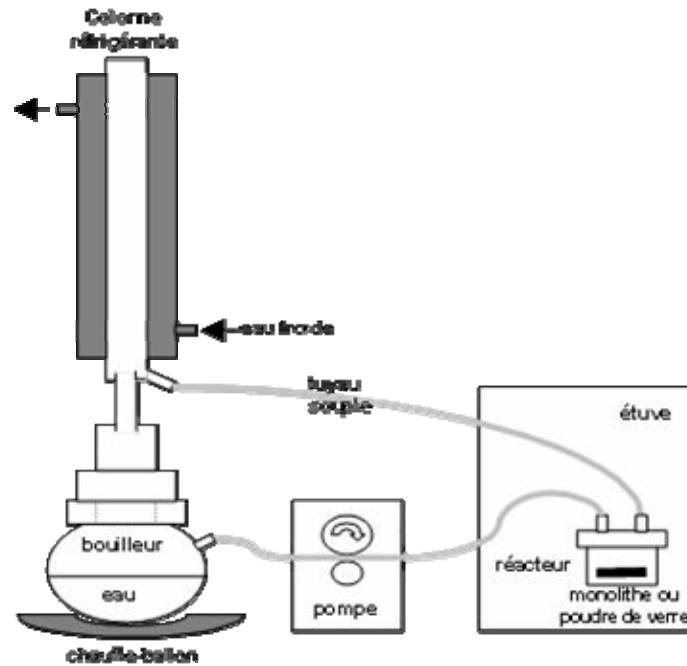


Figure 61 : Schéma de principe du dispositif soxhlet dérivé.

Les **tests en conditions statiques** sont effectués dans des réacteurs en téflon SavilleX®. Les paramètres importants de ces expériences sont le rapport S/V, la température de l'étuve, la composition et le pH de la solution. La mesure du pH par un pH-mètre Metrohm® équipé d'une électrode Orion ROSS® (précision 0,01 unité pH), ainsi que des prélèvements de solution (1-2 ml) ont lieu à différentes échéances. Ils sont ultrafiltrés par centrifugation à l'aide de cellules spécifiques (seuil de coupure de 10 000 D) et acidifiés avec HNO<sub>3</sub> 0,5 N afin d'éviter la formation de colloïdes.

Les concentrations  $c_i$  en solution doivent donc être corrigées du facteur de dilution ( $f_d$ ) lié à l'ajout de HNO<sub>3</sub>, pour obtenir les concentrations réelles  $C_i$  :

$$C_i = c_i \times f_d \quad (91).$$

Les concentrations  $C_i$  (en g·ℓ<sup>-1</sup>) permettent de calculer les **pertes de masse normalisées** du verre  $NL_i$  (en g·m<sup>-2</sup>) suivant la formule :

$$NL_i = \frac{C_i \times V}{S \times x_i} \quad (92)$$

avec  $V$  le volume de solution en ℓ,  $S$  la surface réactive en m<sup>2</sup> et  $x_i$  la fraction massique de l'élément dans le verre.

Le volume de solution évoluant au cours du temps (prélèvements, évaporation), le calcul des  $NL_i$  se fait de manière itérative :

$$(NL_i)_t = (NL_i)_{t-1} + \frac{(C_i^t - C_i^{t-1}) \times V}{S \times x_i} \quad (93).$$

Il est alors possible de déduire le **pourcentage de verre altéré** qui correspond au rapport de la masse d'éléments en solution sur sa masse initiale dans le verre :

$$\%VA(i) = \frac{C_i \times V}{m_{\text{verre}} \times x_i} \times 100 \quad (94).$$

Ce pourcentage est généralement calculé à partir du bore (formateur traceur de l'altération) ou du sodium (élément mobile).

Les **épaisseurs d'altération** peuvent aussi être déterminées. Dans le cas de pastilles et donc de surfaces planes, l'épaisseur  $e(i)$  correspond à la perte de masse normalisée de l'élément traceur de l'altération choisi rapportée à la masse volumique du verre  $\rho$  :

$$e(i) = \frac{NL_i}{\rho} \quad (95).$$

En revanche, dans le cas de grains de forme sphérique, l'épaisseur s'exprime comme la différence entre le rayon initial  $r_0$  et le rayon au temps  $t$   $r_t$ . Le rayon initial est la moyenne géométrique de la plage granulométrique considérée :

$$r_0 = \frac{(d_{\text{max}} \times d_{\text{min}})^{0,5}}{2} \quad (96)$$

avec  $d_{\text{max}}$  et  $d_{\text{min}}$  les diamètres maximum et minimum des grains.

Le rayon  $r_t$  peut s'exprimer en fonction de la fraction de verre altéré ( $f_{VA}$ ), qui correspond à  $f_{VA} = \%VA \times 100$ , d'un grain :

$$f_{VA} = \frac{V_0 - V_t}{V_0} = \frac{r_0^3 - r_t^3}{r_0^3} = 1 - \frac{r_t^3}{r_0^3} \quad (97).$$

D'où :

$$r_t = r_0 (1 - f_{VA})^{1/3} \quad (98)$$

L'épaisseur vaut donc :

$$e = r_0 - r_t = r_0 (1 - (1 - f_{VA})^{1/3}) \quad (99).$$

La vitesse d'altération est calculée à partir des pertes de masse normalisées en bore suivant la formule :

$$v = \frac{dNL(B)}{dt} = \frac{NL(B)_t - NL(B)_{t-1}}{t - t_{-1}} \quad (100).$$

#### 4. Préparation des solutions d'altération

Certaines expériences ont été réalisées en milieu tamponné dans le tris-hydroxyméthyl-aminométhane (**Tris**) de formule  $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$  car le pKa du couple  $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2 / (\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_3^+$  noté Tris / Tris- $\text{H}^+$  est identique au pH de l'eau de mer (8,2 à 25°C). Le Tris permet de maintenir la solution d'altération à un pH équivalent tout en s'affranchissant des fortes concentrations d'éléments présents dans l'eau de mer et donc de déconvoluer les deux effets ou de faciliter les analyses de solution. Les concentrations utilisées sont généralement de  $0,2 \text{ mol}\cdot\ell^{-1}$  ( $0,1 \text{ mol}\cdot\ell^{-1}$  dans quelques cas).

L'eau de mer a été préparée suivant le protocole de Crovisier (1985), basé sur le mélange des sels préconisés par Kester et al. (1967). Pour éviter la précipitation de carbonates pendant la préparation, il faut préparer deux solutions distinctes, dont les compositions sont données dans le Tableau 33.

Solution 1			Solution 2		
NaCl	23.9 g	100 ml H <sub>2</sub> O	MgCl <sub>2</sub>	5 g	25 ml H <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.0 g	100 ml H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	1 g	25 ml H <sub>2</sub> O
KCl	0.6 g	25 ml H <sub>2</sub> O	+ 200 ml H <sub>2</sub> O		
NaHCO <sub>3</sub>	0.2 g	25 ml H <sub>2</sub> O			
KBr	0.1 g	25 ml H <sub>2</sub> O			
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.03 g	25 ml H <sub>2</sub> O			
+ 450 ml H <sub>2</sub> O					

Tableau 33 : Composition chimique des solutions à mélanger pour fabriquer 1 l d'eau de mer synthétique.

La composition théorique de l'eau de mer en  $\text{mol}\cdot\ell^{-1}$  est reportée dans le Tableau 34.

Eau de mer	
Na	0,46767
Cl	0,54007
S	0,02816
K	0,00889
C	0,00238
Br	0,00084
B	0,00049
Mg	0,05252
Ca	0,00901

Tableau 34 : Composition chimique théorique en  $\text{mol}\cdot\ell^{-1}$  de l'eau de mer synthétique.

Comme le suggèrent Berner et al. (1978), nous avons rajouté  $1 \mu\text{mol}\cdot\ell^{-1}$  de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  pour éviter la précipitation d'aragonite.

D'autres solutions contenant NaCl, MgCl<sub>2</sub> ou KCl ont également été obtenues en dissolvant ces sels dans de l'eau pure ou des solutions initiales de Tris.

#### 5. Calculs d'incertitude

Les incertitudes sur les valeurs calculées sont déterminées à partir de la loi de propagation des incertitudes :

$$u^2(y) = \sum \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (101)$$

avec  $u$  l'incertitude absolue.

Pour une fonction produit du type  $y = x_1 \times x_2 \times \dots$

$$u^2(y) = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)^2 u^2(x_1) + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)^2 u^2(x_2) + \dots = x_2^2 \cdot u^2(x_1) + x_1^2 \cdot u^2(x_2) + \dots \quad (102)$$

$$\frac{u^2(y)}{y^2} = \frac{u^2(x_1)}{x_1^2} + \frac{u^2(x_2)}{x_2^2} + \dots \quad (103)$$

Pour une fonction somme du type  $y = x_1 + x_2 + \dots$

$$u^2(y) = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)^2 u^2(x_1) + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)^2 u^2(x_2) + \dots = u^2(x_1) + u^2(x_2) + \dots \quad (104)$$

Les incertitudes des différentes grandeurs utilisées dans les calculs sont données ci-dessous (Tableau 35). Ces valeurs permettent de calculer l'incertitude relative sur la vitesse initiale mesurée par tests colonnes (9 %). L'incertitude sur les pertes de masse normalisées issues des dispositifs soxhlet et soxhlet dérivé est de 22 %. Cette valeur relativement élevée est induite par l'incertitude sur le volume présent dans le bouilleur, car une partie de la solution circule dans le montage ou se trouve sous forme vapeur. Dans les tests statiques, cette incertitude est plus faible car le volume de solution est directement pesé. L'incertitude globale sur les pertes de masse normalisées est de 10 %.

Les valeurs qui proviennent de régression linéaire sont ajustées par la méthode des moindres carrés grâce à une loi du  $\chi^2$ , qui tient compte des erreurs de mesure en chaque point.

$$\chi^2(a, b) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - ax_i - b}{\sigma_i} \right)^2 \quad (105)$$

avec  $\sigma_i$  l'incertitude connue sur chaque point de mesure  $y_i(x_i)$ .

Cette loi permet de déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite d'ajustement et les incertitudes associées à ces paramètres.

Paramètres	Formule de calcul du paramètre	Incertainces
Surface réactive $S$	$S = S_S \times m$ $S_S$ : surface spécifique $m$ : masse de verre	<ul style="list-style-type: none"> <li>· <math>u(S_S)/S_S = 0,05</math> (BET)</li> <li>· <math>u(m) = 0,0005</math> (balance)</li> <li><math>m &gt; 0,125</math> g</li> <li><math>u(m)/m &lt; 0,004</math></li> <li>→ <b><math>u(S)/S \sim 0,05</math></b></li> </ul>
Débit $Q$	$Q = (\Delta m \cdot \rho) / \Delta t$	<ul style="list-style-type: none"> <li>· <math>u(\Delta m) = 1,4 \cdot u(m)</math></li> <li><math>u(m) = 0,05</math> (balance)</li> <li><math>m &gt; 10</math> g</li> <li><math>u(m)/m &lt; 0,005</math></li> <li>· <math>u(\rho)/\rho = 0,01</math> (pycnométrie)</li> <li>→ <b><math>u(Q)/Q \sim 0,02</math></b></li> </ul>

Concentration $c_i$	Analyses par colorimétrie Analyses par ICP-AES	→ $u(c_{Si})/c_{Si} = 0,05$ → $u(c_{Si})/c_{Si} = 0,05$
Facteur de dilution $f_d$	$f_d = \frac{(m_{B+S+A} - m_{B+S}) \cdot \rho_A + m_{B+S} - m_B}{m_{B+S} - m_B}$ $B$ : bouillotte $S$ : solution $A$ : acide HNO <sub>3</sub> 0,5N	· $u(\rho_A)/\rho_A \sim 0$ · $m \sim 2$ g $u(m)/m \sim 0,00025$ → $u(f_d)/f_d = 0,0006$
Fraction massique $x_i$	Analyses par fluorescence X	→ $u(x_i)/x_i = 0,05$
Volume $V$	Soxhlet et soxhlet dérivé : estimation (prélèvements + évaporation) Expériences en statique : pesée du savillex, approximation $m \approx V$	→ $u(V)/V = 0,20$ → $u(V)/V = 0,03$
Rayon initial grain $r_0$	$r_0 = \frac{(d_{\max} - d_{\min})^{0,5}}{2}$	· $u(d)/d = 0,1$ → $u(r_0)/r_0 = 0,07$

Tableau 35 : Incertitudes sur les grandeurs mesurées et calculées.

## 6. Traitement des expériences avec le code géochimique JCHESS

CHESS est un code de spéciation chimique, développé par l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris [van der Lee et De Windt, 2002] et utilisé pour la modélisation des systèmes aqueux complexes. Il est décrit plus en détail au chapitre 5. Il présente de multiples fonctionnalités (spéciation, précipitation et dissolution de phases minérales) et permet de calculer l'état de solutions aqueuses. JCHESS est son interface graphique. Lors de nos expériences, l'utilisation de ce code a permis d'une part de vérifier la cohérence des analyses chimiques et d'autre part de calculer les indices de saturation vis-à-vis de phases minérales.

Ce traitement permet, à partir des données de concentrations élémentaires, de recalculer le pH en supposant une balance ionique entre les cations et les ions OH<sup>-</sup>. La comparaison du pH donné par JCHESS et le pH mesuré permet d'évaluer si les concentrations analysées sont cohérentes. Dans le cas d'écarts, il est alors nécessaire de s'interroger sur les erreurs d'analyse, l'omission éventuelle d'éléments majeurs ou sur la possible intervention d'éléments extérieurs comme les carbonates dans les systèmes ouverts.

La seconde application consiste à interdire toute possibilité de précipitation de ces éléments sous forme de phases minérales, dans la mesure où elles n'apparaissent pas dans les bouillottes après acidification des échantillons et à déterminer les indices de saturation vis-à-vis de ces phases. L'indice de saturation ( $IS$ ) correspond au logarithme du rapport entre le produit des activités ioniques  $Q$  et la constante de solubilité  $K$  de la phase :

$$IS = \text{Log} \frac{Q}{K} \quad (106)$$

Si  $IS > 0$  (soit  $Q > K$ ), alors la solution est sursaturée. Dans le cas contraire, la solution est sous-saturée.

La base de données associée à ce modèle est la base chess (en grande partie issue de la base de données EQ3/6). Elle comporte un grand nombre d'espèces aqueuses et de phases minérales. Il nous a fallu effectuer des choix à la lumière des connaissances disponibles sur les minéraux observés expérimentalement et pertinents car certains d'entre eux, par exemple, ne se forment qu'à très haute température (cas de certains silicates de calcium hydratés).

Le couple acido-basique Tris / Tris-H<sup>+</sup> a été introduit dans la base de données ctdp. La base est définie en composants de base et est insérée dans les espèces rédox. Le logK est très faible

car cette espèce est majoritaire tant que  $\text{pH} < \text{pKa}$  (Tris / Tris- $\text{H}^+$ ). L'acide est défini à partir de la base dans les espèces aqueuses. Le  $\log K$  correspond au  $\text{pKa}$  du couple. Dans le formalisme CHESS, cela revient à écrire les lignes suivantes dans la base de données :

```

redox species {
  Tris(aq) {
    composition = 4 HCO3[-], 1 NH3(aq), 4 H[+], -4.5 O2(aq)
    logK = -250
  }
}

aqueous species {
  Tris-H[+] {
    composition = 1 Tris(aq), 1 H[+]
    logK = 8.32(20), 8.205 (25), 8.09(30), 7.63(50), 6.79(90)
  }
}

```

## 7. Techniques d'analyse et de caractérisation

### a. Mesure de la surface spécifique par BET krypton

Les surfaces spécifiques des poudres utilisées dans cette étude ont été déterminées par analyse BET krypton et sont référencées dans le Tableau 36.

Verre	Plage granulométrique $\mu\text{m}$	Surface spécifique $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
VA3	40-63	1140
VA3	100-125	610
VS5	100-125	555
VS5	63-100	885
VS5	20-63 (lot 1)	1550
VS5	20-63 (lot 2)	1635

Tableau 36 : Surface spécifique des poudres selon leur granulométrie, mesurée par BET krypton.

### b. Analyse des solutions par colorimétrie

La colorimétrie est une technique d'analyse chimique monoélémentaire basée sur l'utilisation d'un réactif qui forme un complexe spécifique coloré de l'ion à analyser. En se plaçant à la longueur d'onde d'absorbance maximale du complexe, spécifiée par le test, la concentration peut être déterminée grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (107)$$

avec  $A$  l'absorbance,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire (en  $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $l$  la longueur de la cuve (en cm) et  $C$  la concentration de l'espèce dosée (en  $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ ). Un étalonnage préalable est nécessaire afin d'établir une corrélation entre  $A$  et  $C$ .

La référence du spectrophotomètre utilisé est Cary 50 UV-Vis Varian®. Cette technique a été employée pour l'analyse du silicium lors des tests colonnes. Pour cet élément, deux gammes sont disponibles. Dans le cas de la première ( $5\text{-}500 \text{ mg} \cdot \ell^{-1}$ ), les ions silicates forment avec les ions molybdates en solution acide un complexe silico-molybdique jaune. La longueur d'onde optimale est de 410 nm. Les incertitudes sur l'analyse sont inférieures à 5 % pour des concentrations comprises entre 10 et  $500 \text{ mg} \cdot \ell^{-1}$  et de l'ordre de 25 % pour les concentrations inférieures. Dans la gamme ( $0,01\text{-}5 \text{ mg} \cdot \ell^{-1}$ ), le complexe silico-molybdique jaune est réduit en



bleu de silicomolybdène et analysé à 820 nm. Les incertitudes sont inférieures à 5 % pour la gamme 1-4 mg·ℓ<sup>-1</sup> et de l'ordre de 15 % pour la gamme 0,1-1 mg·ℓ<sup>-1</sup> [Coullomb, 2006].

### c. Analyse des solutions par ICP-AES

L'ICP-AES (Inductively coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) est une méthode d'analyse multi-élémentaire de type spectroscopie d'émission avec excitation par plasma. Le principe de la mesure repose sur l'ionisation de l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon. L'analyse se fait par l'intermédiaire de photomultiplicateurs disposés en arc de cercle afin de balayer une large gamme spectrale. L'intensité du rayonnement émis au sein du plasma est proportionnelle à la quantité d'éléments analysés.

Cette technique permet la détection d'éléments ayant des concentrations de l'ordre de la dizaine ou centaine de ppb. Les limites de quantification (LQ) sont de 20 ppb pour le bore, 50 ppb pour le silicium et le fer, 100 ppb pour le lithium et le magnésium, 200 ppb pour l'aluminium et le sodium et 500 ppb pour le calcium. L'incertitude sur la concentration en ions analysés varie en fonction de sa valeur (20 % pour la gamme 0,05-0,1 ppm, 10 % pour la gamme 0,10 à 2 ppm et 3 % pour les concentrations supérieures à 2 ppm) et des dilutions effectuées. Les analyses ont été réalisées par les laboratoires (CEA/LCLT et LMPA) ou par le Service central d'analyse du CNRS à Solaise.

### d. Caractérisation des poudres altérées

A la fin des expériences, les poudres altérées sont rincées à l'eau milliQ et séchées à l'air libre. Pour observer la surface des grains, quelques mg de verre altéré sont déposés sur un scotch carbone. Pour estimer les épaisseurs altérées, les grains sont enrobés dans de la résine Buehler® EpoThin®. L'enrobage est ensuite poli de quelques microns afin de commencer à abraser les grains et pouvoir les observer en coupe. Les échantillons sont métallisés et observés à l'aide d'un MEB Philips XL30 et d'un MEB JEOL JSM-6330F (cf. chapitre 3 – B.3.a.).

Les poudres sont également analysées par DRX à l'aide d'un diffractomètre (X'Pert de Philips®), utilisant la raie K $\alpha$ 1 du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les paramètres d'analyse sont 40 kV et 40 mA. La plage d'angle balayée va de 3 à 70° par pas de 0,01° et un temps d'acquisition de 45 s par degré. Les fichiers sont exploités à l'aide du logiciel de support EVA et de la base de données JCP2.

## B. Acquisition des paramètres cinétiques

### 1. Détermination de la vitesse initiale de dissolution

#### a. Dépendance de la vitesse initiale à la température

Les mesures de vitesse initiale proviennent de dispositifs de soxhlet (eau pure,  $T = 100^\circ\text{C}$ ), de soxhlet dérivés (eau pure,  $T < 100^\circ\text{C}$ ) et de tests colonnes (autres conditions) (Tableau 37). Pour chaque mesure, la vitesse a été déduite des concentrations en silicium, soit à l'état stationnaire dans le cas des tests colonnes, soit en suivant l'évolution au cours du temps pour les tests en soxhlet (régression linéaire).

Dispositif	Verre	Température °C	Solution	Force ionique	pH
Test colonne	VA	30 – 90	NaOH 0,044 M	0,044 M	11 (90°C)
Test colonne	VA	90	NaOH 0,0014 M + NaCl 0,043 M	0,0444 M	9,5 (90°C)
Test colonne	VA	50 – 90	Eau de mer*	~ 0,70 M	7,3 (90°C)
Soxhlet dérivé	VA	16 ; 30 ; 50	Eau pure	-	
Soxhlet	VA	100	Eau pure	-	

Tableau 37 : Conditions expérimentales des mesures de vitesse initiale. \* Eau de mer fournie par l'IFREMER.

Les résultats de vitesse initiale aux différentes températures sont présentés sur la Figure 62. A  $90^\circ\text{C}$ , on constate que plus le pH augmente, plus la vitesse initiale augmente, sauf pour les expériences en soxhlet dérivé où les valeurs de vitesse, théoriquement au pH de l'eau pure (6,2 à  $90^\circ\text{C}$ ), sont très proches de celles en eau de mer (7,3 à  $90^\circ\text{C}$ ). Des biais expérimentaux peuvent expliquer ces résultats. Dans les tests en soxhlet dérivé, un renouvellement trop lent de la solution dans le savilleux qui contient la poudre de verre, peut engendrer des augmentations locales de pH et donc de la vitesse de dissolution. Il peut également y avoir un plateau dans les courbes d'évolution de la vitesse initiale en fonction du pH quand celui-ci est proche de la neutralité, comme cela est observé dans le cas des verres nucléaires [Advocat et al., 1991 ; Guy et Schott, 1989]. Cependant, la vitesse déterminée en soxhlet est inférieure aux autres valeurs de soxhlet dérivés, ce qui suggère plutôt l'existence d'erreurs expérimentales. La pente des droites correspond à l'énergie d'activation du processus global de dissolution du verre (Tableau 38). Les valeurs sont identiques pour la série en eau de mer et celle en eau théoriquement pure. Cette énergie d'activation, de  $76,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , est légèrement plus faible à pH très basique (11 à  $90^\circ\text{C}$ ). Guy et Schott (1989) ont montré pour le verre basaltique (Figure 13) qu'à basse température ( $< 100^\circ\text{C}$ ) et  $\text{pH} \geq 11$ , les réactions étaient majoritairement contrôlées par le transport, ce qui abaisse l'énergie d'activation apparente de la dissolution. La légère baisse de l'énergie d'activation pour l'expérience à pH très basique peut donc s'expliquer par un contrôle du transport.

Les mesures de vitesse, à pH 9,5 ( $90^\circ\text{C}$ ) et en soxhlet (eau pure,  $T = 100^\circ\text{C}$ ) n'ont été réalisées qu'à une seule température. En supposant que l'énergie d'activation reste identique dans ces conditions, il est possible d'extrapoler les valeurs de vitesse à d'autres températures (en pointillé sur la Figure 62).

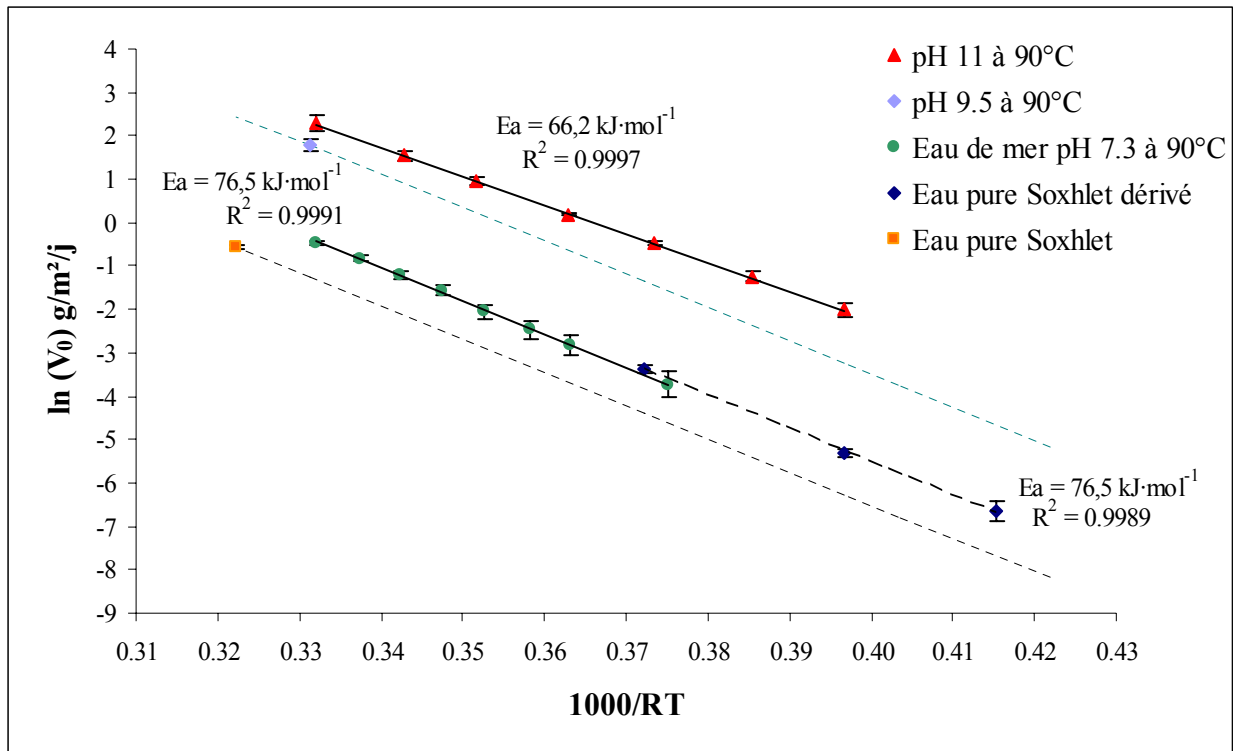


Figure 62 : Logarithme népérien de la vitesse de dissolution initiale (en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) en fonction de  $1000/\text{RT}$  (en  $\text{mol}\cdot\text{kJ}^{-1}$ ). L'opposé de la pente de la droite correspond à l'énergie d'activation  $E_a$  (loi d'Arrhenius) en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Solution - pH	$E_a$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Eau pure	$76,5 \pm 27,2^*$
Eau de mer	$76,5 \pm 9,5$
NaOH 0,044 M (pH 11 à 90°C)	$66,2 \pm 5,4$

Tableau 38 : Energies d'activation des réactions de dissolution à différents pH. \*L'incertitude est élevée du fait du faible nombre de mesures.

### b. Dépendance de la vitesse initiale au pH

La Figure 63 représente la vitesse d'altération en fonction du pH (mesures expérimentales et valeurs extrapolées). Elle permet de déterminer une loi empirique de dépendance au pH pour chaque température du type  $V_0 = k[H^+]^{-n}$  (Tableau 39).

Le coefficient  $n$  est indépendant de la température dans la gamme 15-90°C.

La présence de sodium en solution ne semble pas affecter la vitesse initiale dans la mesure où il est possible d'établir des corrélations entre  $V_0$  et le pH à partir de données d'expériences en solutions fortement concentrées ( $I = 0,044 \text{ M}$  et  $0,70 \text{ M}$ ) et en eau pure.

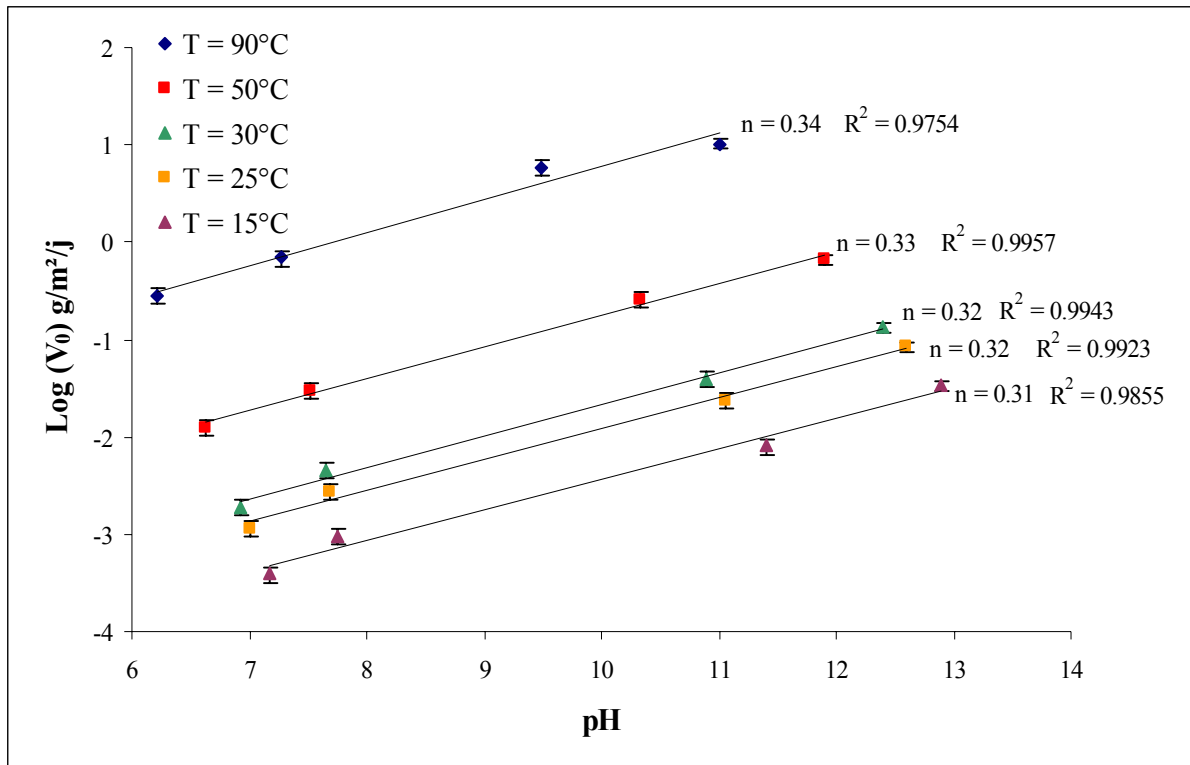


Figure 63 : Logarithme de la vitesse de dissolution initiale (en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) en fonction du pH pour différentes températures : 15, 25, 30, 50 et 90°C.

Température (°C)	$n$	$k_0$
15	$0,31 \pm 0,02$	$(2,69 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$
25	$0,32 \pm 0,02$	$(8,13 \pm 0,26) \cdot 10^{-6}$
30	$0,32 \pm 0,02$	$(1,29 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$
50	$0,33 \pm 0,02$	$(9,33 \pm 0,40) \cdot 10^{-5}$
90	$0,34 \pm 0,02$	$(2,45 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}$

Tableau 39 : Paramètres de la loi empirique de dépendance de la vitesse initiale au pH.

### c. Paramétrage de la loi de vitesse

Une régression multilinéaire sur les points expérimentaux  $V_0(\text{pH}, T)$  permet de déterminer une loi empirique générale de vitesse initiale valable pour le verre archéologique dans une gamme de pH 7 – 12,6 (à 25°C) et de température 15-100°C.

$$V_0 = e^{22,48} \cdot [H^+]^{-0,33} \cdot e^{-85200 / RT} \quad (108)$$

avec  $V_0$  en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ .

L'énergie d'activation est de  $85,2 \pm 1,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Elle est légèrement supérieure aux valeurs déterminées précédemment sans correction de pH, où la vitesse est mesurée dans une même solution, dont le pH décroît quand la température augmente. Dans la loi générale, on considère que pour une valeur de pH qui reste égale quelle que soit la température, l'énergie d'activation est de  $85,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La correction de pH nécessaire est d'autant plus importante que la température augmente, ce qui induit un écart de vitesse plus élevé à forte qu'à basse

température. La valeur absolue de la pente de la droite de régression sur la fonction  $\ln(V_0) = f(1000/RT)$ , qui correspond à l'énergie d'activation, est donc plus grande.

Le coefficient de dépendance en pH est de  $-0,33 \pm 0,01$  et identique aux valeurs trouvées précédemment car le pH n'affecte pas la température.

L'écart entre les valeurs calculées et mesurées est en moyenne de 17 % et atteint 30 à 45 % dans de rares cas. Cette loi permet donc de calculer avec une bonne précision les valeurs de vitesse de dissolution dans une large gamme de pH et de température.

#### d. Comportement des différents éléments du verre

Le soxhlet dérivé, en dépit des incertitudes, permet de suivre le relâchement de tous les éléments en solution sur des périodes de temps plus longues que les tests colonnes.

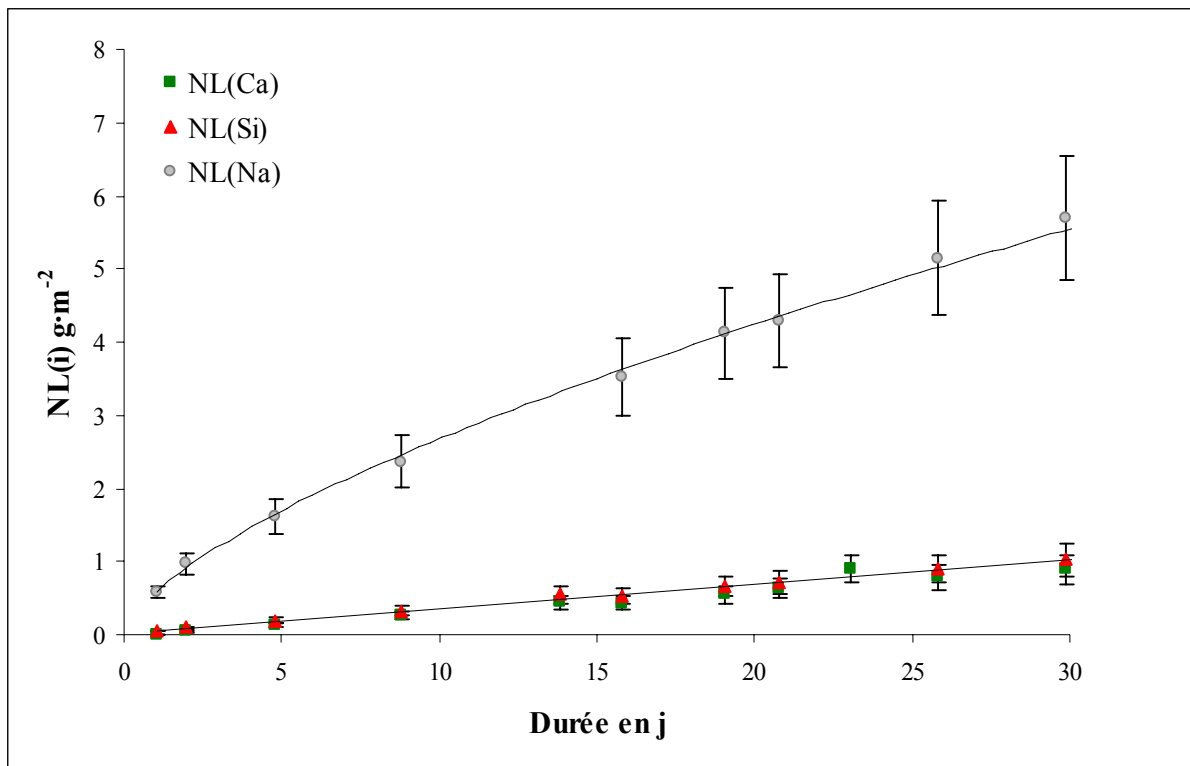


Figure 64 : Evolution des pertes de masse normalisées du verre calculées à partir du silicium, du sodium et du calcium au cours du temps lors d'une expérience de soxhlet dérivé à 50°C.

La Figure 64 montre que la dissolution est congruente pour le silicium et le calcium. En revanche, elle est sélective pour le sodium, largement supérieur aux autres éléments. Cet élément n'est donc pas relâché en solution uniquement par un mécanisme de dissolution du réseau vitreux. Cette forte sélectivité ainsi que l'allure parabolique de la courbe mettent en évidence la prédominance d'un mécanisme diffusif. Les résultats des expériences à 16, 30 et 100°C donnent lieu aux mêmes conclusions (cf. annexe 4).

#### 2. Mesure des coefficients de diffusion

L'objectif ici est de confirmer le comportement diffusif des alcalins et de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion en fonction de la température, du pH et de la composition de la solution.

### a. Conditions expérimentales

La mesure des coefficients de diffusion se fait dans différentes conditions expérimentales. Les dispositifs soxhlet permettent de dissocier les contributions respectives des mécanismes de dissolution, tracée par le silicium et de vitesse constante au cours du temps, et de diffusion, suivie par le sodium et dont l'évolution est parabolique. Une autre manière de procéder consiste à se placer dans des conditions où l'hydrolyse est minimale, soit dans une solution initialement saturée en silicium [McGrail et al., 2001a ; Ferrand et al., 2006 ; Chave et al., 2007] ou à fort rapport S/V afin d'atteindre rapidement cet état de saturation. En revanche, les tests soxhlet permettent de s'affranchir de la formation d'un gel pouvant potentiellement être protecteur, alors que les expériences statiques en solution saturée auraient plutôt tendance à favoriser la mise en place d'un gel agissant comme une barrière de diffusion.

Les conditions des différentes expériences (température, composition de la solution, force ionique initiale I, rapport S/V) sont présentées dans le Tableau 40. Le pH indiqué correspond à la gamme de points où le pH est relativement stable ( $\sigma \leq 0,2$ ) et pour laquelle le coefficient de diffusion a été mesuré. Ce pH peut évoluer dans la suite de l'expérience.

### b. Modèles d'ajustement et valeurs des coefficients de diffusion

Les expériences en soxhlet classique et dérivé permettent de suivre à la fois le relâchement du sodium, qui présente un caractère diffusif et la vitesse de dissolution initiale. Pour déterminer le coefficient de diffusion, il est donc possible d'utiliser la loi de Fick (régression linéaire sur  $NL_{alcalin} = f(\sqrt{t})$ ) (Figure 65), mais également le modèle de Boksay, qui tient compte du retrait constant de l'interface induit par la dissolution du réseau silicaté.

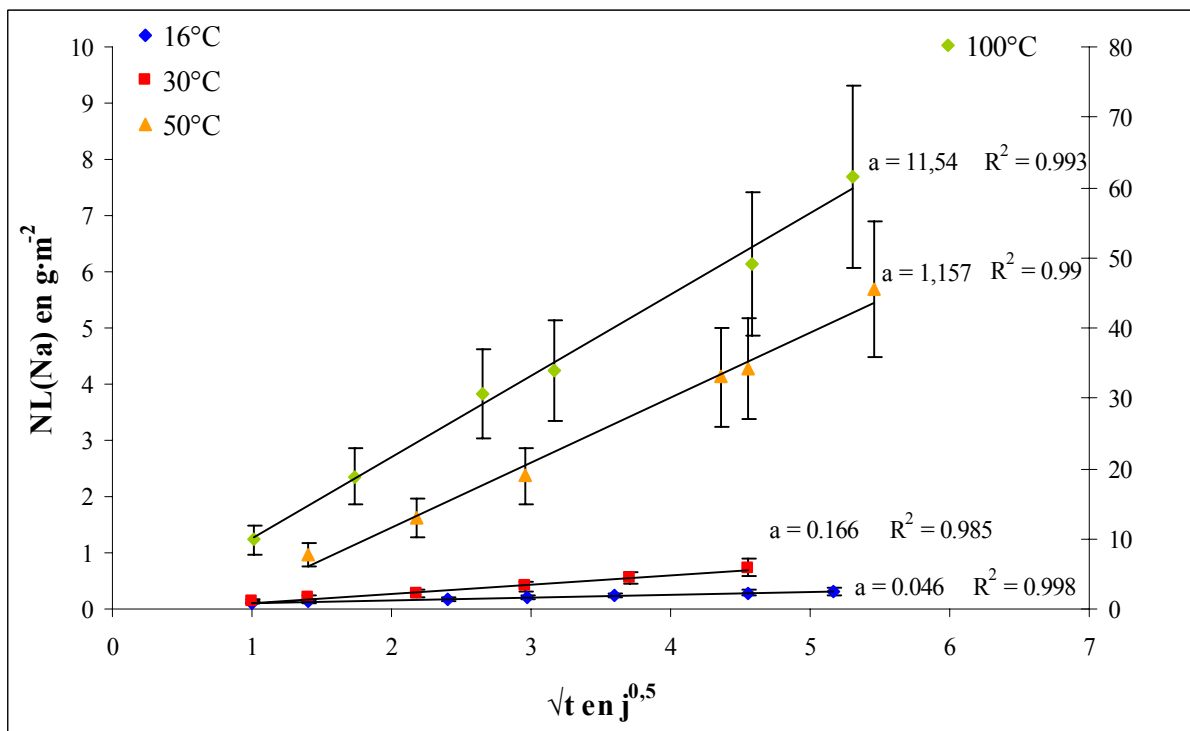


Figure 65 : Pertes de masse normalisées du verre calculées à partir du sodium en fonction de la racine carrée du temps au cours d'expériences de soxhlet dérivé à 16, 30 et 50°C (échelle des ordonnées de gauche) et de soxhlet à 100°C (échelle des ordonnées de droite).

Suivant ce modèle [Boksay et al., 1968], la vitesse de relâchement du sodium en fonction du temps suit la loi :

$$\frac{dQ}{dt} = ca \left[ 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erf}(s) \right] + c \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \exp(-s^2) \quad \text{avec } s = \frac{x - at}{\sqrt{4Dt}} \quad (109)$$

avec  $Q$  la perte de masse (non normalisée) de l'alcalin en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $c$  la concentration initiale de l'alcalin dans le verre  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $a$  la vitesse constante de retrait de l'interface verre dissous / verre hydraté en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $x$  l'épaisseur de verre hydraté qui correspond à la différence entre l'épaisseur totale et l'épaisseur de verre dissous ( $x = x' - at$ ). Les valeurs de  $x'$  se calculent à partir des pertes de masse normalisées en sodium et de la masse volumique du verre (cf. équations (95) et (99)).

La fonction  $Q = f(t)$  est ajustée par à une loi de puissance (de coefficient proche de 0,5 comme pour une loi parabolique) et ensuite dérivée pour obtenir  $dQ/dt$ . Ces données expérimentales sont alors ajustées par le modèle de Boksay, où  $D$  est la seule inconnue.

CONDITIONS EXPERIMENTALES					COEFFICIENTS DE DIFFUSION		
Dispositif	T (°C)	Solution	I <sub>initiale</sub> (M)	S/V (cm <sup>-1</sup> )	pH*	D m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	
						Loi de Fick	Modèle de Boksay
Soxhlet dérivé	16	Eau pure	-	-		(3,1 ± 0,8)·10 <sup>-21</sup>	(4,7 ± 2,4)·10 <sup>-21</sup>
	30	Eau pure	-	-		(4,1 ± 0,7)·10 <sup>-20</sup>	(5,0 ± 2,5)·10 <sup>-20</sup>
	50	Eau pure	-	-		(2,0 ± 0,3)·10 <sup>-18</sup>	(1,5 ± 0,8)·10 <sup>-18</sup>
Soxhlet	100	Eau pure	-	-		(2,0 ± 0,3)·10 <sup>-16</sup>	(2,4 ± 1,2)·10 <sup>-16</sup>
Tests statiques	12	Tris 0,2 M + MgCl <sub>2</sub> 0,0058 M	0,12	45	8,6	(3,1 ± 0,7)·10 <sup>-21</sup>	-
	12	Eau pure	-	220	12,2	(9,6 ± 1,7)·10 <sup>-23</sup>	-
	12	Eau de mer	0,70	220	9,7	(7,2 ± 2,5)·10 <sup>-22</sup>	-
	12	Eau pure	-	100	12,1	(1,2 ± 0,5)·10 <sup>-22</sup>	-
	30	Eau pure	-	10	10,7	(9,9 ± 1,4)·10 <sup>-21</sup>	-
	30	Tris 0,2 M + MgCl <sub>2</sub> 0,0058 M	0,12	45	8,4	(6,6 ± 0,9)·10 <sup>-20</sup>	-
	30	Tris 0,2 M + Si 80 ppm	0,10	50	8,3	(5,7 ± 0,5)·10 <sup>-20</sup>	-
	30	Tris 0,2 M + Si 80 ppm	0,10	50	8,3	(6,9 ± 1,0)·10 <sup>-20</sup>	-
	30	Tris 0,2 M	0,10	20	8,1	(6,9 ± 0,6)·10 <sup>-20</sup>	-
	50	Tris 0,2 M	0,10	20	8,0	(8,1 ± 0,9)·10 <sup>-19</sup>	-
	50	Tris 0,2 M	0,10	100	8,0	(3,8 ± 0,8)·10 <sup>-19</sup>	-
	50	Tris 0,1 M + NaCl 0,1 M	0,15	18	7,7	(3,9 ± 0,6)·10 <sup>-19</sup>	-
	50	Tris 0,1 M + NaCl 0,1 M	0,15	100	8,0	(3,3 ± 0,7)·10 <sup>-19</sup>	-
	50	Eau pure	-	20	11,3	(3,1 ± 1,2)·10 <sup>-20</sup>	-
	50	Eau pure	-	100	11,6	(8,0 ± 1,0)·10 <sup>-21</sup>	-
50	Tris 0,2 M + MgCl <sub>2</sub> 0,0053 M	0,12	45	8,4	(5,4 ± 1,7)·10 <sup>-19</sup>	-	

50	Tris 0,2 M + MgCl <sub>2</sub> 0,0053 M	0,12	18	8,3	$(6,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-19}$	-
50	Tris 0,2 M + MgCl <sub>2</sub> 0,0053 M	0,12	91	8,7	$(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-19}$	-
50	Eau de mer diluée 10 fois	0,07	50	9,8	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-19}$	-
50	Eau de mer	0,7	20	8,5	$(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-19}$	-

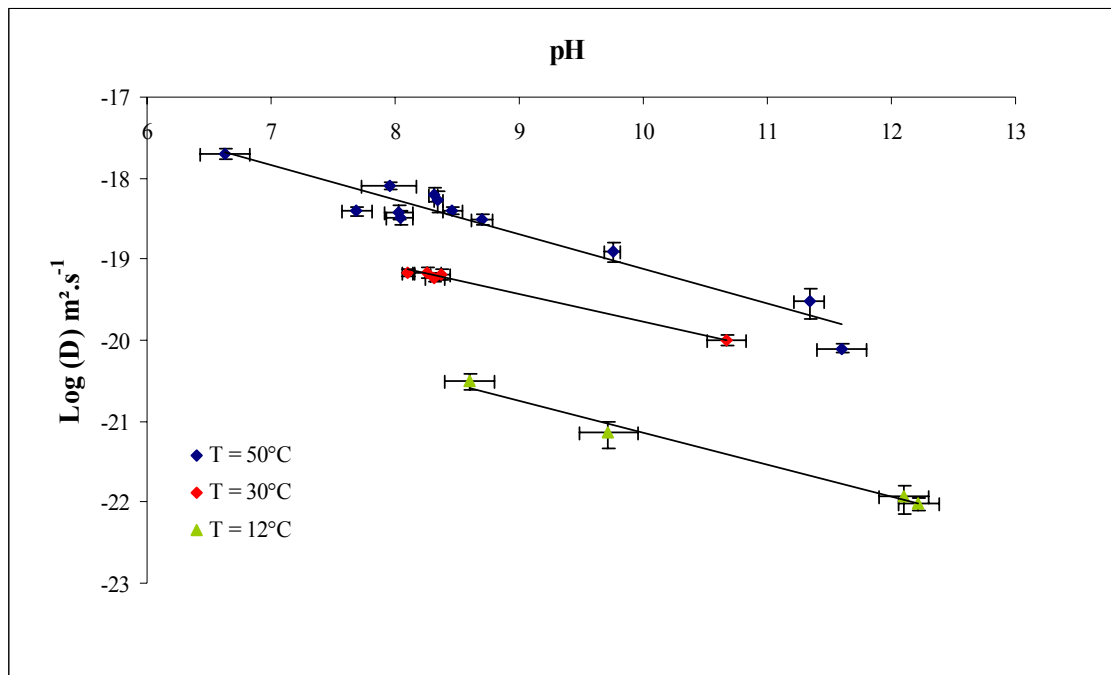
**Tableau 40 : Conditions des expériences et valeurs des coefficients de diffusion.**

\* pH moyen ( $\sigma \leq 0,2$ ) correspondant à la gamme de points sur laquelle le coefficient de diffusion a été mesuré.

La comparaison des deux modèles (Tableau 40) montre que l'écart entre les résultats est de 40 % au maximum. Pour les autres expériences, la vitesse de dissolution n'étant pas linéaire en conditions statiques, la loi de Fick est utilisée. Les résultats sont également donnés dans le Tableau 40.

### c. Influence du pH

Toutes les valeurs de coefficient de diffusion sont reportées en fonction du pH sur la Figure 66, exceptées celles des tests en soxhlet dérivé à 16 et 30°C, à cause de l'incertitude sur le pH, déjà suspectée lors de la détermination des vitesses initiales. Les paramètres de la loi empirique  $D = D_0 [H^+]^n$  ont ainsi pu être évalués (Tableau 41).



**Figure 66 : Logarithme du coefficient de diffusion en fonction du pH à trois températures : 12, 30 et 50°C.**

Température (°C)	<i>n</i>	<i>D</i> <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
12	0,41 ± 0,04	$(9,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-18}$
30	0,33 ± 0,03	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-17}$
50	0,48 ± 0,02	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-15}$

**Tableau 41 : Valeurs des paramètres de la loi de dépendance du coefficient de diffusion au pH.**



Une augmentation du pH conduit à une diminution du coefficient de diffusion. Quelques points supplémentaires seraient nécessaires pour affiner encore cette loi, notamment à 30°C. Il n'en demeure pas moins que le paramètre  $n$  est relativement proche pour les trois températures.

#### d. Influence de la composition de la solution

L'effet de la présence d'éléments alcalins en solution sur le coefficient de diffusion a été étudié. Dans cet objectif, 6 expériences spécifiques ont été menées, en test statique, à 30°C. Le rapport S/V est de 50 cm<sup>-1</sup>. Les solutions sont toutes tamponnées avec du Tris 0,2 M, pour s'affranchir des différences de pH qui pourraient rendre difficile la comparaison, et sont saturées en silicium dissout (introduction de 80 ppm de Si). Rien n'est ajouté dans les solutions 1 et 2. La solution 3 contient du KCl 0,01 M, pour avoir une concentration en potassium similaire à celle de l'eau de mer. La même concentration de NaCl (0,01 M) est présente dans la solution 4, pour déceler un éventuel effet de l'espèce ionique. La solution 5 est composée de 0,1 M de NaCl (concentration intermédiaire) et la solution 6 de 0,4685 M (concentration du sodium dans l'eau de mer). Ces conditions sont données dans le Tableau 42.

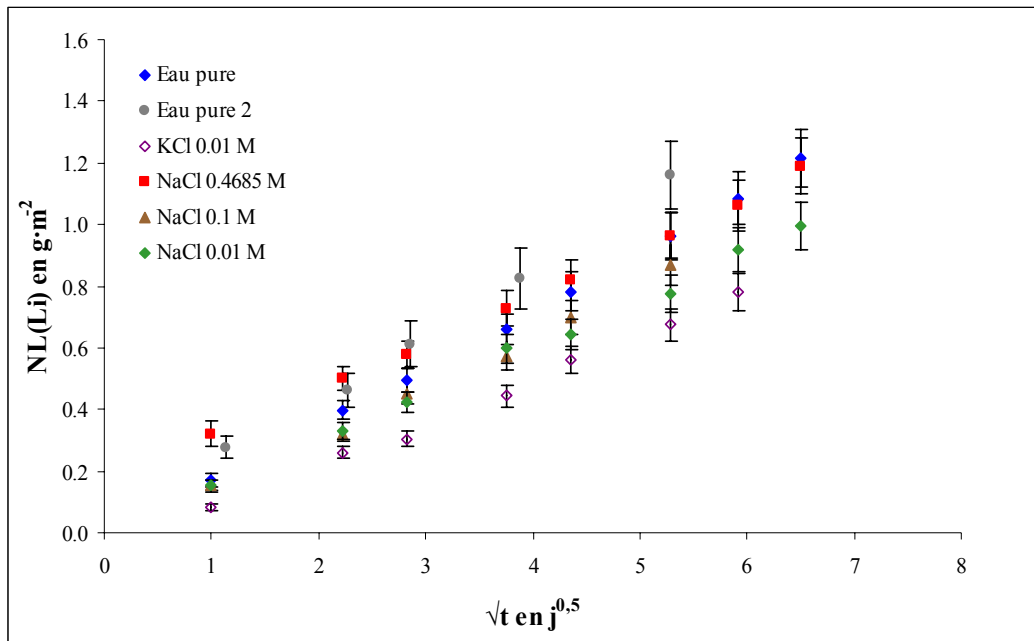
CONDITIONS EXPERIMENTALES				COEFFICIENTS DE DIFFUSION		
	n°	Solution	I <sub>initiale</sub> (M)	pH*	D m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	
					Li	Na
Test statique T = 30°C S/V = 50 cm <sup>-1</sup>	1	Tris 0,2 M + Si 80 ppm	0,10	8,3 ± 0,1	(5,0 ± 0,4)·10 <sup>-20</sup>	(5,7 ± 0,4)·10 <sup>-20</sup>
	2	Tris 0,2 M + Si 80 ppm	0,10		(5,5 ± 2,1)·10 <sup>-20</sup>	(6,4 ± 1,1)·10 <sup>-20</sup>
	3	Tris 0,2 M + Si 80 ppm + KCl 0,01 M	0,11		(2,7 ± 0,2)·10 <sup>-20</sup>	(2,9 ± 0,2)·10 <sup>-20</sup>
	4	Tris 0,2 M + Si 80 ppm + NaCl 0,01 M	0,11		(3,4 ± 0,3)·10 <sup>-20</sup>	(3,3 ± 0,3)·10 <sup>-20</sup>
	5	Tris 0,2 M + Si 80 ppm + NaCl 0,1 M	0,20		(3,8 ± 0,4)·10 <sup>-20</sup>	(4,5 ± 1,8)·10 <sup>-20</sup>
	6	Tris 0,2 M + Si 80 ppm + NaCl 0,4685 M	0,56		(3,4 ± 0,4)·10 <sup>-20</sup>	-

**Tableau 42 : Conditions des expériences concernant l'étude de l'effet de la composition chimique de la solution sur les valeurs des coefficients de diffusion. \* pH moyen ( $\sigma \leq 0,2$ ) correspondant à la gamme de points sur laquelle le coefficient de diffusion a été mesuré.**

L'évolution des pertes de masse normalisées du lithium en fonction de la racine carrée du temps est donnée dans la Figure 67. Les concentrations en lithium et en sodium en solution sont très proches (dans la majorité des cas, l'écart est inférieur à 10 %), mais les incertitudes sur les premières sont beaucoup moins élevées que pour les secondes, car le sodium est déjà fortement présent dans trois des solutions.

Les coefficients de diffusion sont calculés par régression linéaire sur les pertes de masse normalisées  $N_{Li}$  et  $N_{Na}$  (Tableau 42). Les valeurs sont identiques aux incertitudes près quel que soit l'élément considéré.

Les pertes de masse en lithium sont identiques, aux incertitudes près, pour toutes les solutions, hormis pour KCl, où les valeurs sont légèrement plus faibles. Dans cette solution, la concentration initiale en potassium décroît au cours de l'expérience. Cet élément diffuse à l'intérieur du verre, ce qui peut engendrer des effets de compétition avec les autres éléments ( $Na^+$ ,  $Li^+$  et  $H^+$ ) et expliquer les valeurs plus faibles de  $N_{Li}$ .



**Figure 67 : Evolution des pertes de masse normalisées en fonction de la racine carrée du temps dans les différentes conditions expérimentales (variation de la composition chimique initiale de la solution).**

Même en faisant abstraction des incertitudes, il n'est pas possible de dégager de tendance. On aurait pu s'attendre à ce que plus la concentration initiale en alcalins en solution soit élevée, plus les coefficients de diffusion soient faibles. En effet, les alcalins en solution peuvent diminuer le gradient de concentration entre le solide et la solution, moteur de la diffusion, et inhiber les réactions d'échange. Toutefois, il faut d'une part mentionner que la concentration en sodium est très grande dans le verre. Elle équivaut à  $16,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Elle reste donc largement supérieure aux concentrations initiales de sodium dans l'eau de mer ( $0,47 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). De plus, dans une solution dépourvue initialement de NaCl, la concentration en sodium provenant du verre atteint  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  au bout de quelques jours (entre 1 et 5 j) et  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  au bout de 200 – 250 jours. Les solutions 3 et 4 ne sont pas très différentes de 1 et 2.

L'influence de la composition de la solution sur les coefficients de diffusion est donc faible. Il existe un facteur 2 entre la valeur la plus faible et la plus élevée. Dans la suite de ce travail, nous considérerons les coefficients des solutions 1 et 2, ce qui constitue un choix légèrement majorant.

#### e. Paramétrage de la loi de diffusion

De la même manière que pour la vitesse initiale de dissolution, une régression multilinéaire sur les points expérimentaux  $D(\text{pH}, T)$  permet de déterminer une loi empirique pour calculer le coefficient de diffusion des éléments alcalins du verre archéologique dans une gamme de pH 7-12 et de température 12-100°C :

$$D = 7,3 \cdot 10^{-3} [H^+]^{0,45} \cdot e^{-78700 / RT} \quad (110)$$

avec  $D$  en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ .

L'énergie d'activation est de  $78,7 \pm 5,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et le coefficient de dépendance en pH est de  $0,45 \pm 0,03$ . L'écart entre les valeurs calculées et mesurées peut être élevé (de l'ordre de 50 %).

### 3. Etude de la chute de vitesse

Les tests de chute de vitesse sont réalisés en conditions statiques dans différentes solutions : eau pure, Tris (pH = 8,2 à 25°C) et eau de mer.

#### a. Expériences en eau pure

Les conditions des expériences en eau pure sont récapitulées dans le Tableau 43.

Dispositif	Solution	T (°C)	S/V (cm <sup>-1</sup> )
Tests statiques	Eau pure	12	100
		30	10
		50	20
		50	100

Tableau 43 : Conditions des expériences en eau pure

#### ▪ Evolution du pH

En eau pure, le pH de la solution n'est pas tamponné, il monte très rapidement à cause de l'interdiffusion qui consomme les protons en solution. L'évolution du pH au cours du temps dans les différentes expériences est présentée sur la Figure 68.

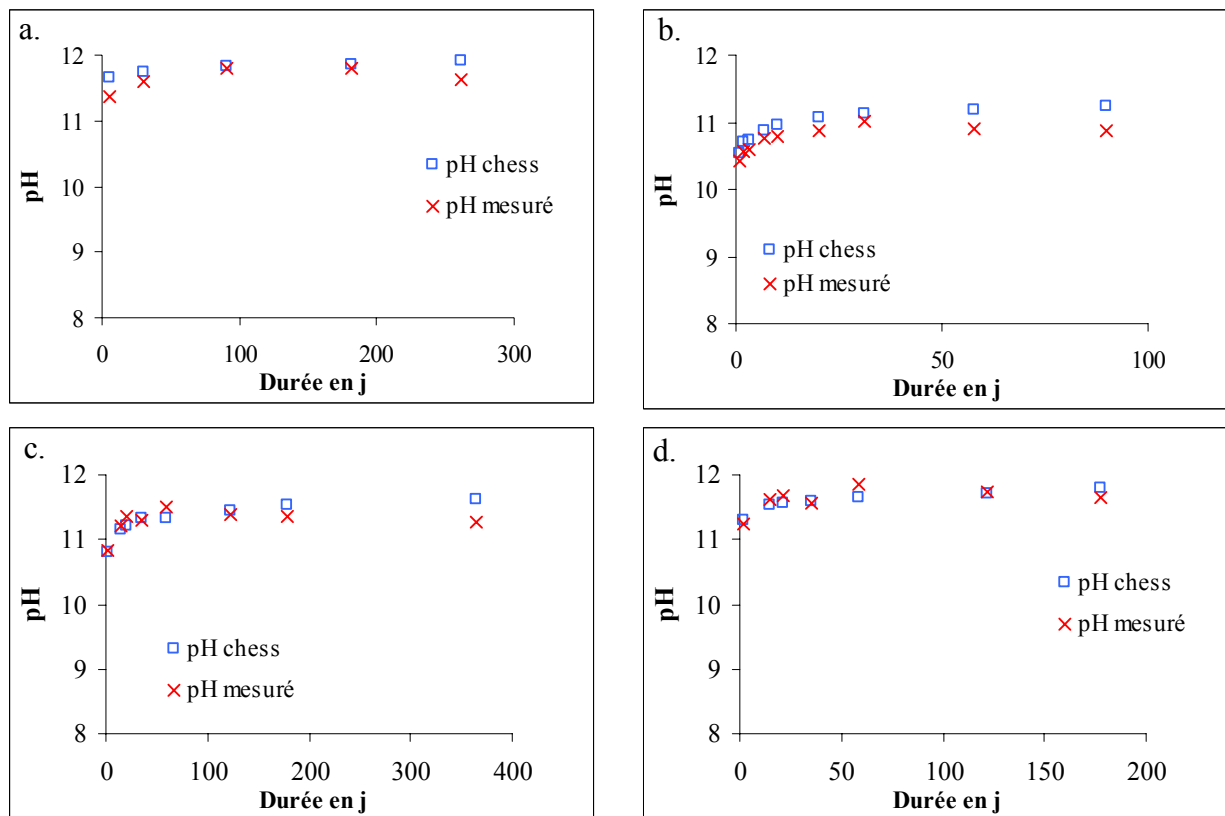


Figure 68 : Comparaison des pH mesurés dans les expériences en eau pure et les pH recalculés à partir des analyses en solution et du code JCHESS. Conditions d'expériences en eau pure : a. 12°C, S/V = 100 cm<sup>-1</sup> ; b. 30°C, S/V = 10 cm<sup>-1</sup> ; c. 50°C, S/V = 20 cm<sup>-1</sup> ; d. 50°C, S/V = 100 cm<sup>-1</sup>.

Les analyses de solution permettent de recalculer le pH de la solution par équilibre de l'électroneutralité grâce au code JCHESS. La comparaison des pH (Figure 68) montre un bon accord entre les pH calculés et mesurés expérimentalement. Cela confirme la cohérence des concentrations en éléments majeurs analysés.

Le pH varie en fonction de la température et principalement du rapport S/V, mais il atteint généralement 10,5-11 dès les premières échéances. Dans certaines expériences, le pH chute légèrement après s'être stabilisé, ce qui s'explique par une légère carbonatation de la solution. Les savellex utilisés ne sont pas totalement étanches. Pour confirmer cet effet, deux expériences de suivi de pH ont été comparées. Elles se sont déroulées en eau pure, à des températures proches (25 et 30°C), à un rapport S/V de 12,5 cm<sup>-1</sup> et des volumes de solution identiques et faibles (afin de favoriser la carbonatation dans les systèmes ouverts). La première a lieu à l'air libre, alors que la seconde est faite en boîte à gants inerte, afin de garantir une atmosphère dépourvue de CO<sub>2</sub> (Tableau 44).

Dispositif	Atmosphère	Solution	T (°C)	S/V (cm <sup>-1</sup> )
Tests statiques	Air libre	Eau pure	30	12,5
	Dépourvue de CO <sub>2</sub>		25	12,5

Tableau 44 : Conditions des expériences de comparaison de l'effet du CO<sub>2</sub> atmosphérique sur le pH de la solution.

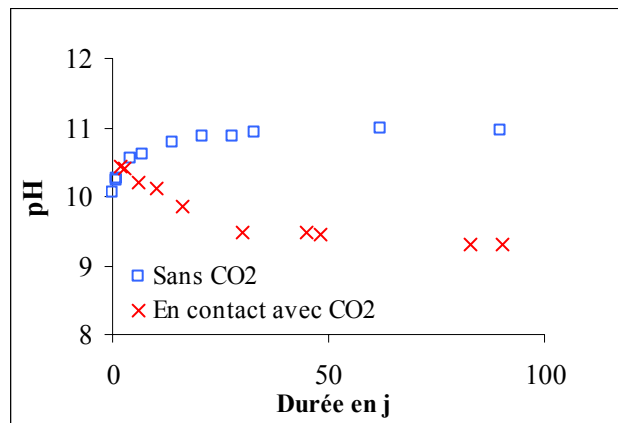


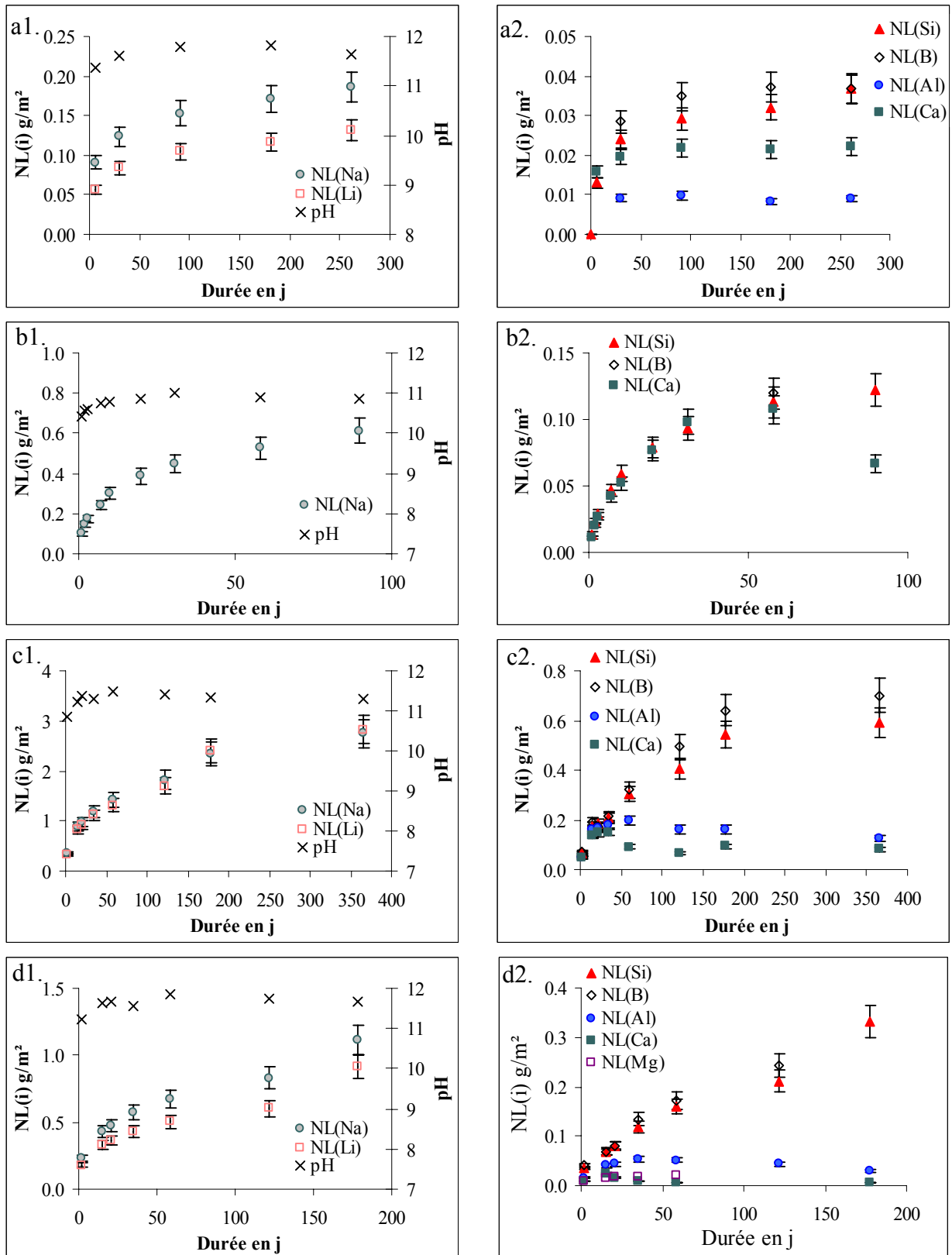
Figure 69 : Comparaison du pH lors de deux expériences : à l'air libre et en boîte à gants.

La Figure 69 montre qu'en boîte à gants, le pH continue à augmenter lentement alors qu'il diminue assez rapidement dans le cas de l'expérience à l'air libre. Cela confirme le rôle du CO<sub>2</sub> dans la baisse du pH.

#### ▪ Comportement des différents éléments

L'évolution des pertes de masses normalisées au cours du temps permet de suivre le comportement de chaque élément du verre (Figure 70). Les alcalins du verre présentent une évolution très comparable. Dans certaines expériences, les pertes de masse normalisées en **sodium** sont légèrement plus hautes que celles en **lithium**. Leur relâchement en solution est largement supérieur à celui des autres éléments. Nous avons vu que ces alcalins étaient mis en solution par un mécanisme d'échange d'ions et que les coefficients de diffusion étaient élevés dans le cas des verres archéologiques des Embiez. Cela se traduit par une altération sélective qui persiste tout au long de l'expérience.

En revanche, on observe une dissolution congruente du silicium et du bore, ainsi que du calcium, du magnésium et de l'aluminium dans les premières échéances. Ensuite la concentration de ces derniers chute fortement du fait de la faible solubilité de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> / AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> en solution à ces pH (10-12) et de la précipitation de phases secondaires. La dissolution est alors incongruente.

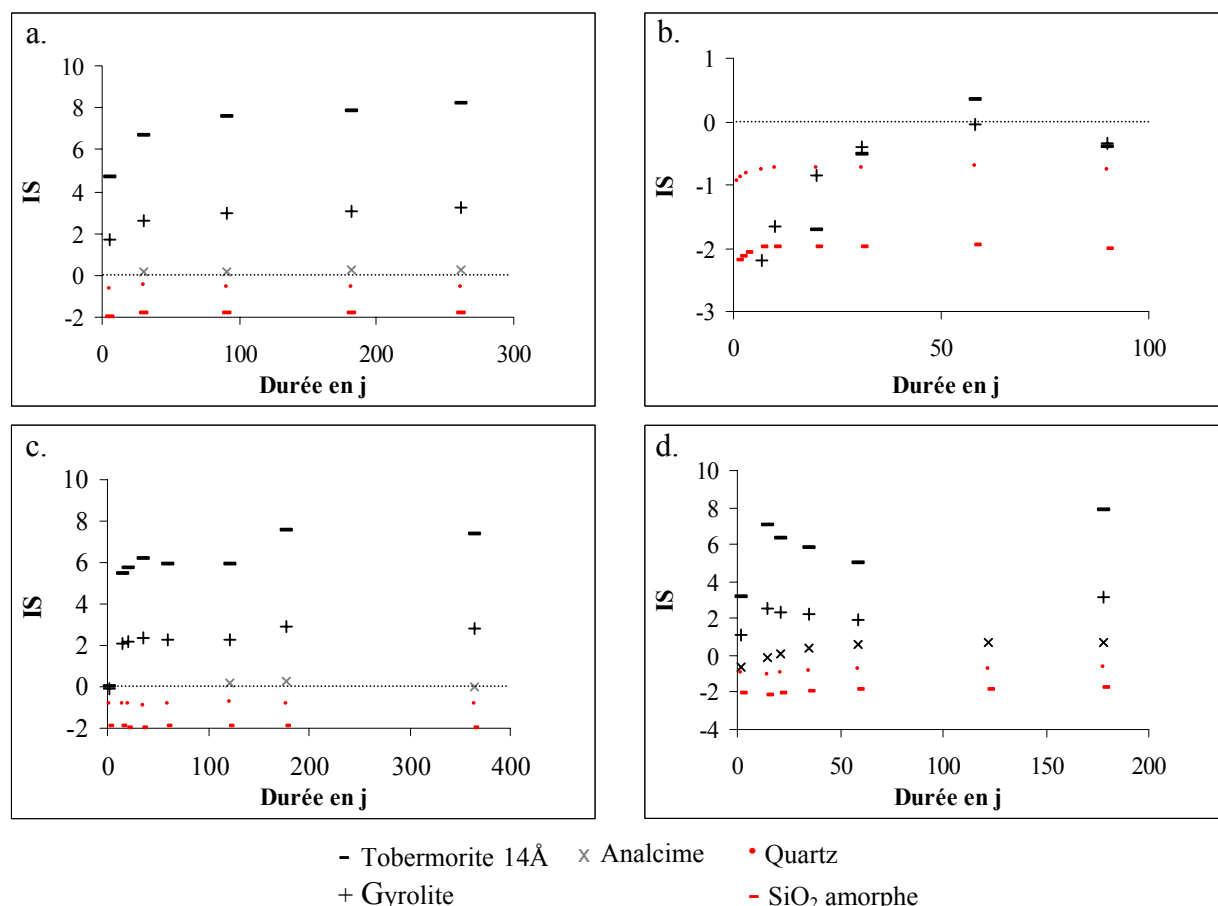


**Figure 70 : Pertes de masse normalisées des éléments du verre en fonction du temps. Conditions d'expériences en eau pure : a1 et a2. 12°C, S/V = 100 cm⁻¹ ; b1 et b2. 30°C, S/V = 10 cm⁻¹ ; c1 et c2. 50°C, S/V = 20 cm⁻¹ ; d1 et d2. 50°C, S/V = 100 cm⁻¹.**

### ▪ Indices de saturation

Certains éléments, comme l'aluminium et parfois le calcium sont difficiles à analyser en raison de leur faible quantité par rapport à d'autres éléments comme le sodium par exemple. Dans ces cas-là, il n'est pas possible de calculer les indices de saturation vis-à-vis de certaines phases, notamment les silicates de calcium hydratés (CSH) et les zéolites.

Les silicates de calcium hydratés sont sursaturés dans les solutions des expériences en eau pure (Figure 71). En revanche, le produit ionique de l'analcime ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) est très proche de l'équilibre. Cette phase peut contrôler les concentrations en aluminium en solution et cet élément est certainement l'élément limitant de la précipitation de cette phase dans le cas d'une dissolution congruente de l'aluminium et du silicium (le rapport stoechiométrique Si/Al dans le verre vaut 31).



**Figure 71 : Evolution des indices de saturation (IS) vis-à-vis de 5 phases (2 silicates de calcium hydratés : tobermorite 14 Å et gyrolite, 1 zéolite : analcime, 2 phases de silice : quartz et silice amorphe) au cours du temps. Conditions d'expériences en eau pure : a1 et a2. 12°C, S/V = 100 cm<sup>-1</sup> ; b1 et b2. 30°C, S/V = 10 cm<sup>-1</sup> ; c1 et c2. 50°C, S/V = 20 cm<sup>-1</sup> ; d1 et d2. 50°C, S/V = 100 cm<sup>-1</sup>.**

Dans les expériences en eau pure, les concentrations en silicium sont largement inférieures aux concentrations d'équilibre avec les phases de silice, même celle du quartz, qui est la phase de silice la plus stable (Figure 71).

### ▪ Evolution de la vitesse

Le bore semble être un bon traceur de la dissolution du réseau vitreux à fort pH dans la mesure où la vitesse de dissolution est rapide et les coefficients de diffusion faibles. Il permet de suivre l'évolution de la vitesse de dissolution au cours des expériences (Figure 72) et de la

comparer à la vitesse initiale théorique (triangles rouges), calculée d'après la loi déterminée précédemment au pH mesuré à la première échéance et à la température de l'expérience. Cette vitesse baisse fortement (entre 2 et 3 ordres de grandeur au bout de 100 jours). Elle chute d'autant plus rapidement que la vitesse est initialement rapide (températures et S/V élevés).

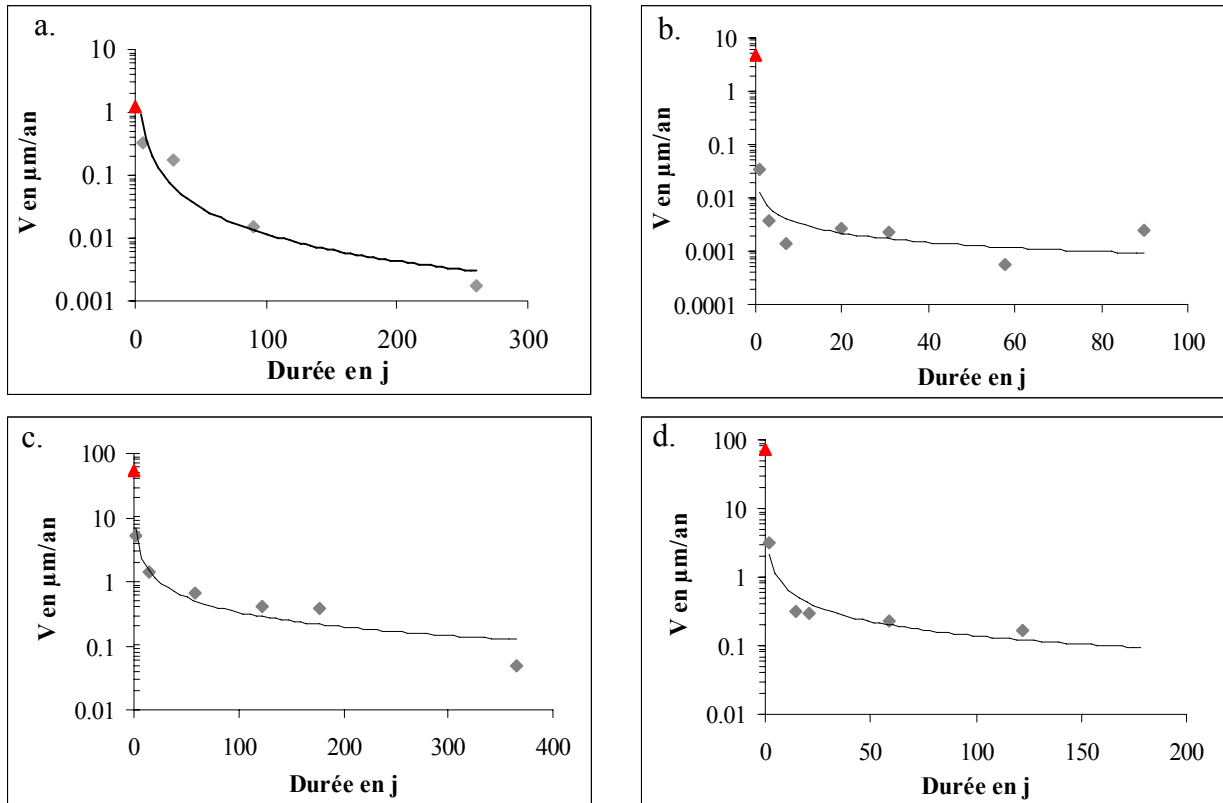


Figure 72 : Evolution de la vitesse de dissolution (tracée par le bore) au cours du temps. Le point représenté par un triangle correspond à la vitesse initiale théorique de dissolution au pH mesuré à la première échéance et à la température de l'essai. Conditions des expériences en eau pure : a.  $12^\circ\text{C}$ ,  $S/V = 100 \text{ cm}^{-1}$  ; b.  $30^\circ\text{C}$ ,  $S/V = 10 \text{ cm}^{-1}$  ; c.  $50^\circ\text{C}$ ,  $S/V = 20 \text{ cm}^{-1}$  ; d.  $50^\circ\text{C}$ ,  $S/V = 100 \text{ cm}^{-1}$ .

### b. Expériences en milieu tamponné au pH de l'eau de mer (Tris)

Les conditions des expériences de chute de vitesse en Tris sont résumées dans le Tableau 45.

Dispositif	Solution	T ( $^\circ\text{C}$ )	S/V ( $\text{cm}^{-1}$ )
Tests statiques	Tris 0,2 M	30	20
		50	20
		50	100

Tableau 45 : Conditions des expériences en Tris.

#### ■ Evolution du pH

Le Tris permet de maintenir le pH à 8,2 à  $25^\circ\text{C}$ . Mais à température élevée et fort S/V, celui-ci peut dériver au cours de l'expérience. Les concentrations en Tris sont introduites dans la simulation avec JCHESS. Les résultats montrent que la dérive du pH liée à la capacité tampon du Tris est bien rendue tant que le pH ne dépasse pas 9. Au-delà, les écarts se creusent entre les pH mesurés et simulés (Figure 73).

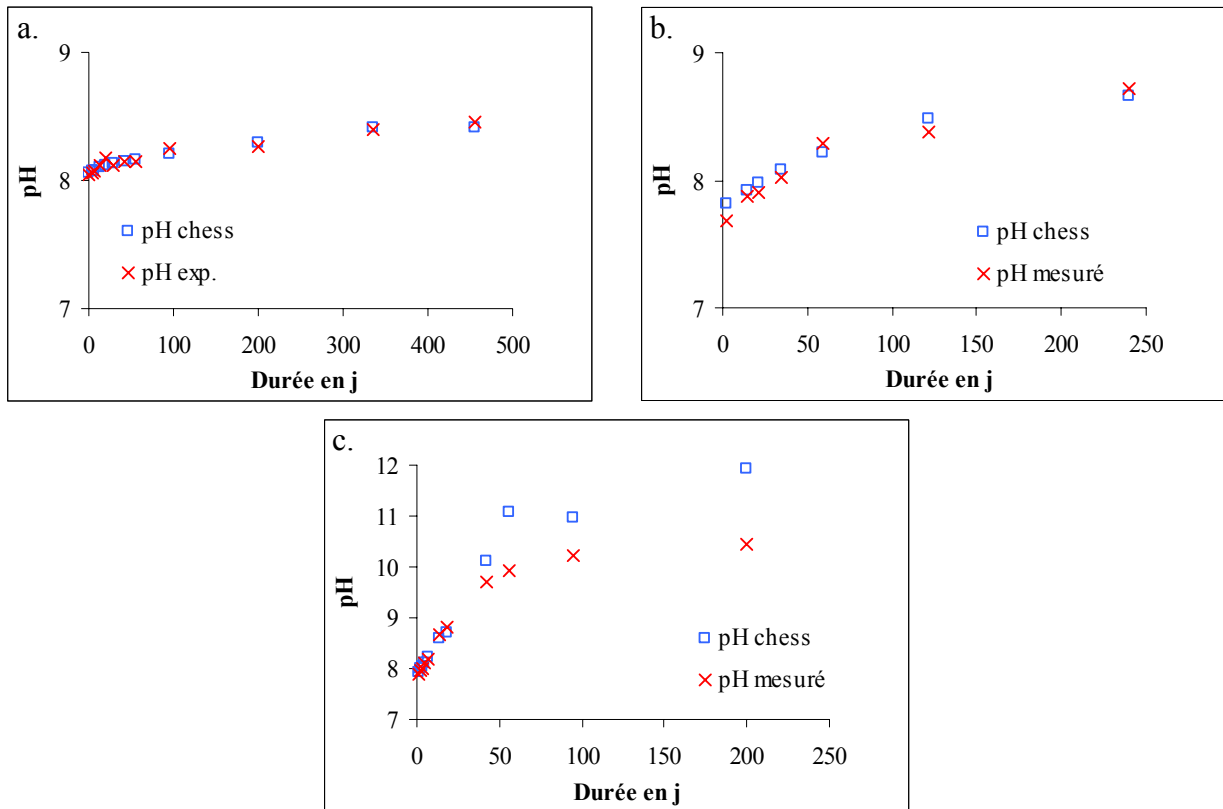


Figure 73 : Comparaison des pH mesurés dans les expériences en Tris et les pH recalculés à partir des analyses en solution et du code JCHESS. Conditions d'expériences en Tris : a. 30°C, S/V = 20 cm<sup>-1</sup> ; b. 50°C, S/V = 20 cm<sup>-1</sup> ; c. 50°C, S/V = 100 cm<sup>-1</sup>.

- Comportement des différents éléments

La Figure 74 présente les évolutions des pertes de masse normalisées et du pH de trois expériences.

Le sodium et le lithium conservent leur comportement analogue. Leurs pertes de masse normalisées sont également supérieures à celles des autres éléments du verre, avec un écart encore plus élevé que dans les expériences où le pH est très basique, puisque les coefficients de diffusion sont plus grands dans ces conditions.

Le bore et le calcium semblent eux aussi suivre la même évolution. Les pertes de masse normalisées sont inférieures à celles des alcalins mais supérieures à celles du silicium et de l'aluminium, dès les premiers instants de l'altération. A fort S/V et température élevée, le calcium et l'aluminium précipitent sous forme de phases secondaires.



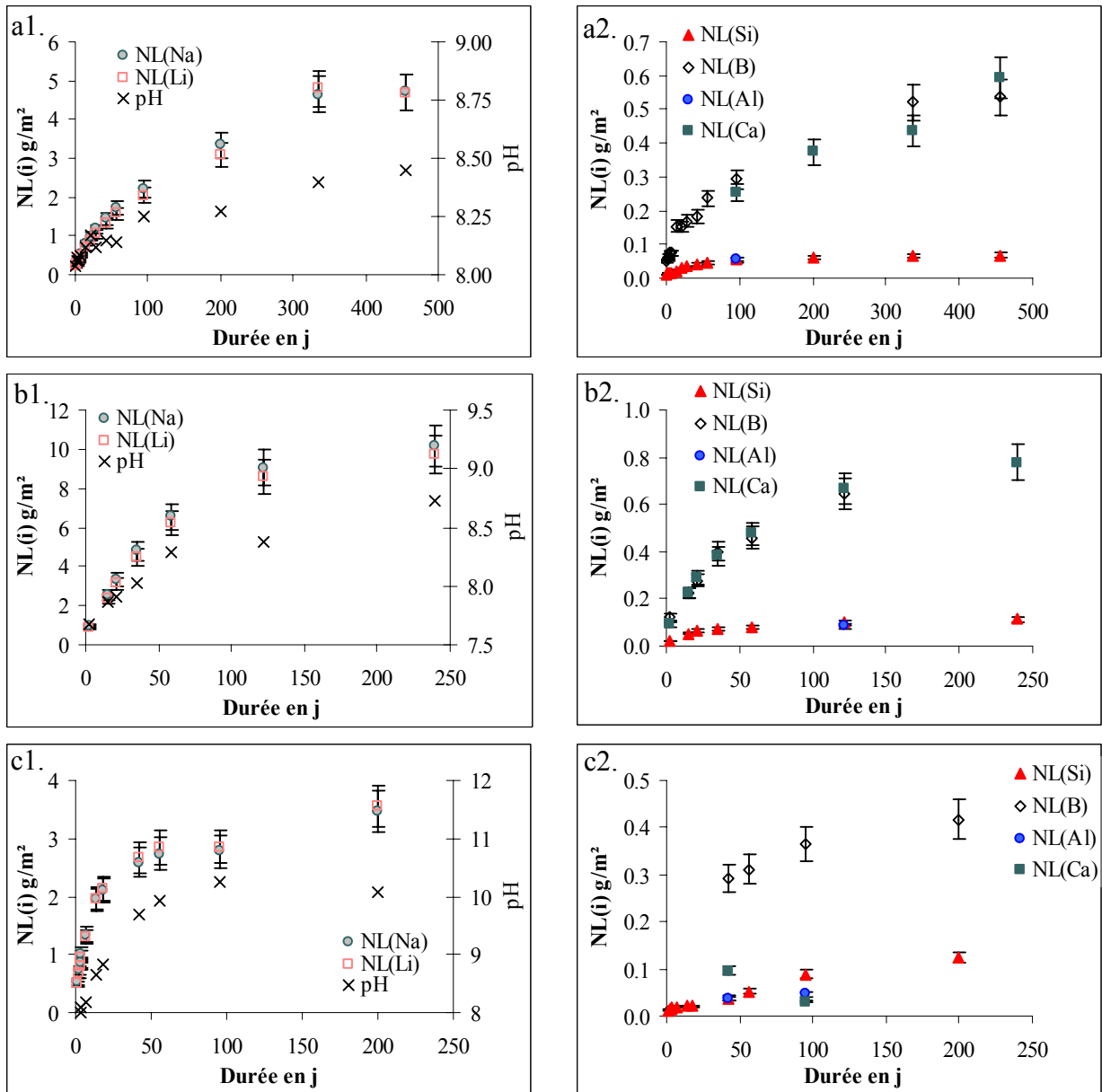


Figure 74 : Pertes de masse normalisées des éléments du verre en fonction du temps. Conditions d'expériences en Tris 0,2 M : a1 et a2. 30°C, S/V = 20 cm<sup>-1</sup> ; b1 et b2. 50°C, S/V = 20 cm<sup>-1</sup> ; c1 et c2. 50°C, S/V = 100 cm<sup>-1</sup>.

On peut donc distinguer trois vitesses de relâchement différentes en fonction des éléments :

- les alcalins,
- le calcium et le bore, pour lesquels il a été possible de mesurer un coefficient de diffusion (Tableau 46),
- le silicium et l'aluminium.

T°C	S/V cm <sup>-1</sup>	pH (T° essai)	D <sub>B</sub> - D <sub>Ca</sub> en m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
30	20	8,1	1,1·10 <sup>-21</sup>
50	20	8,0	5,4·10 <sup>-21</sup>

Tableau 46 : Coefficients de diffusion du bore et du calcium dans deux expériences en Tris 0,2 M.

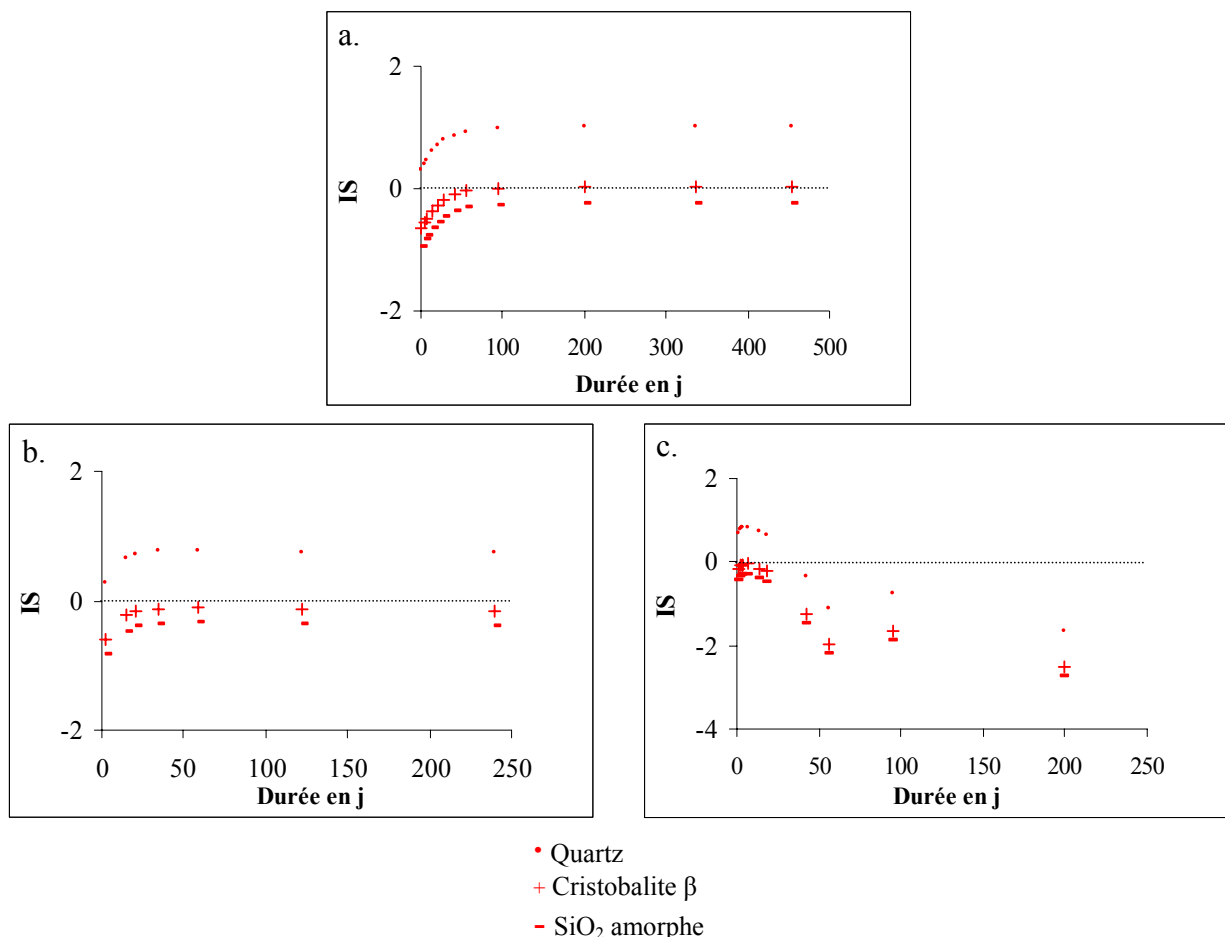
Les coefficients de diffusion du calcium et du bore sont inférieurs de 1 à 2 ordres de grandeur à ceux des alcalins dans les mêmes conditions. Ils ont donc un comportement intermédiaire. Tracer l'altération du réseau vitreux par le bore à ces pH peut donc conduire à une

surestimation de la vitesse de dissolution. Cela revient surtout à suivre une cinétique de diffusion qui décroît en  $\sqrt{t}$ , donc une chute d'un ordre de grandeur au bout de 100 jours et de 2 au bout de 1000 jours. Cette chute est amplifiée par la dérive du pH au cours du temps. Le pH augmente, donc la vitesse de diffusion diminue.

▪ Indices de saturation

Dans les trois expériences en Tris, lorsque les concentrations en aluminium et magnésium sont disponibles, les solutions sont largement sursaturées vis-à-vis de phases de type smectite (saponite et montmorillonite magnésiennes) et d'(oxy)-hydroxydes d'aluminium. La précipitation éventuelle de ces phases, limitée par les quantités d'aluminium et/ou de magnésium, faibles dans le verre (Si/Al = 31 ; Si/Mg = 111), ne mobilisent que peu de silicium.

Dans ces expériences, les concentrations en silicium semblent atteindre un équilibre avec une phase dont la solubilité se situe est proche de celle de la cristobalite  $\beta$  (Figure 75). Lorsque le pH augmente ( $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $S/V = 100 \text{ cm}^{-1}$ ), les indices de saturation diminuent. Cependant, le pH qui entre dans le calcul des indices de saturation (pH recalculé par CHESS) est différent du pH mesuré (Figure 73c).



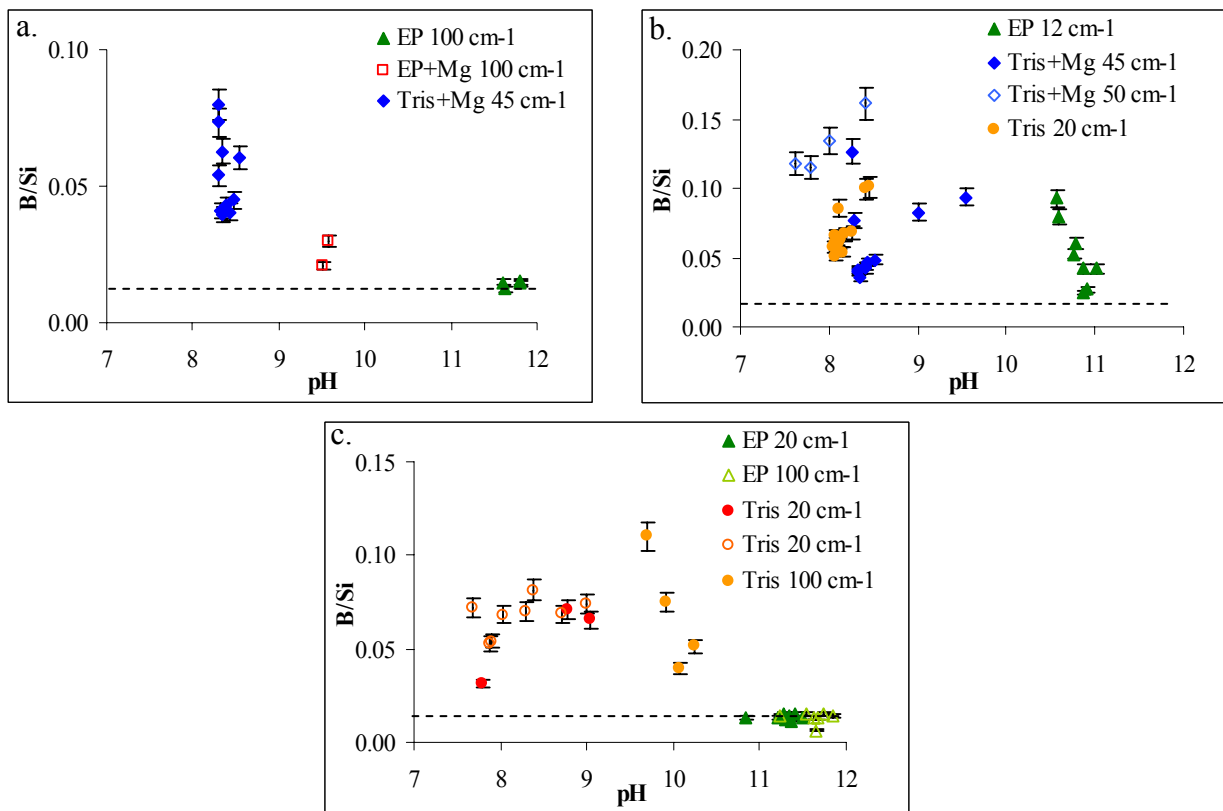
**Figure 75 : Indices de saturation de la solution vis-à-vis de la silice amorphe, de la cristobalite ( $\beta$ ) et du quartz au cours du temps. Conditions d'expériences en Tris 0,2 M : a.  $30^\circ\text{C}$ ,  $S/V = 20 \text{ cm}^{-1}$  ; b.  $50^\circ\text{C}$ ,  $S/V = 20 \text{ cm}^{-1}$  ; c.  $50^\circ\text{C}$ ,  $S/V = 100 \text{ cm}^{-1}$ .**

**c. Bilan sur le comportement des éléments**

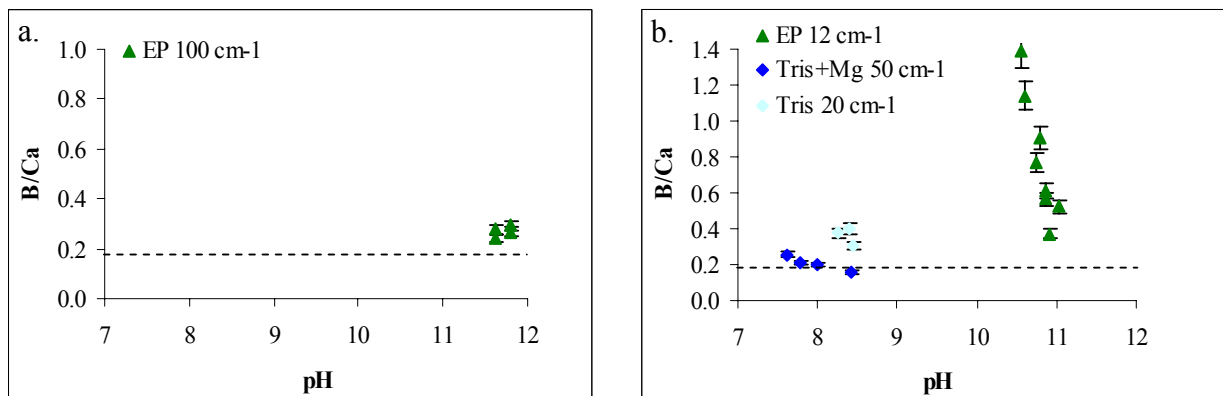
- En solution

L'ensemble des résultats expérimentaux permet de qualifier le comportement des différents éléments sur la gamme de pH allant de 7 à 12.

La Figure 76 montre que, jusqu'à pH ~ 11, le relâchement du bore en solution est beaucoup plus élevé que celui du silicium car le bore est plus mobile et ne recondense ou ne précipite pas, contrairement au silicium. Quand le pH est supérieur à 11, la dissolution est maximale et la diffusion minimale. Le relâchement du bore suit alors celui du silicium. Du fait de sa sélectivité lors des expériences de vitesse initiale, le bore n'est pas un bon traceur de la dissolution à pH faiblement basique.



**Figure 76 : Rapport stoechiométrique molaire B/Si en solution. Ce rapport est de 0,013 dans le verre (représenté par la droite en pointillé). Expériences à différentes températures : a. 12°C ; b. 30°C ; c. 50°C.**



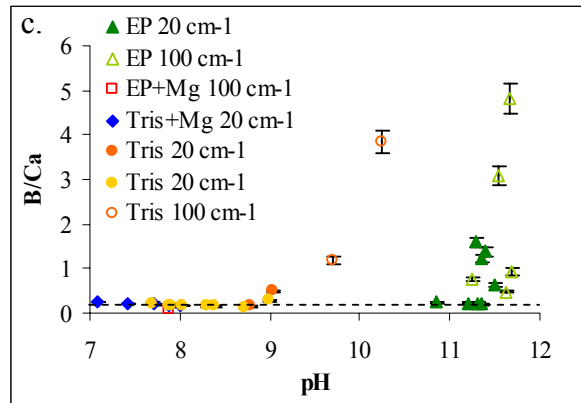


Figure 77 : Rapport stoechiométrique B/Ca en solution. Ce rapport est de 0,18 dans le verre (représenté par la droite en pointillé). a. 12°C ; b. 30°C ; c. 50°C.

Le bore et le calcium ont un comportement analogue à  $\text{pH} < 9$  (Figure 77). Leur rapport stoechiométrique augmente à plus fort pH ou aux longs progrès de réaction, car le calcium précipite sous forme de phases secondaires.

Le rapport stoechiométrique Si/Al en solution est identique à celui du verre à  $\text{pH} < 9$ . Il augmente aux pH plus élevés à cause de la précipitation de phases secondaires (Figure 78).

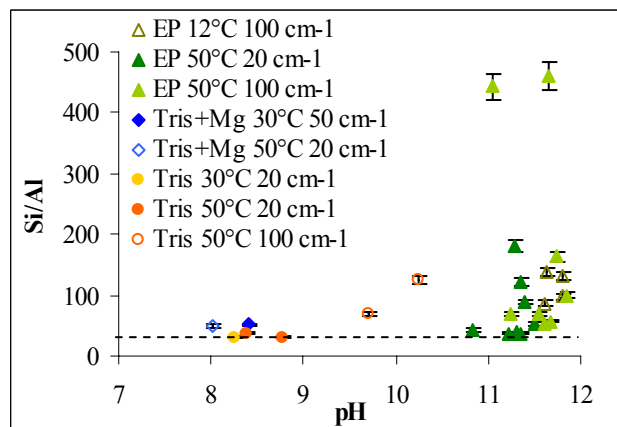


Figure 78 : Rapport stoechiométrique Si/Al en solution. Ce rapport est de 31 dans le verre (représenté par la droite en pointillé).

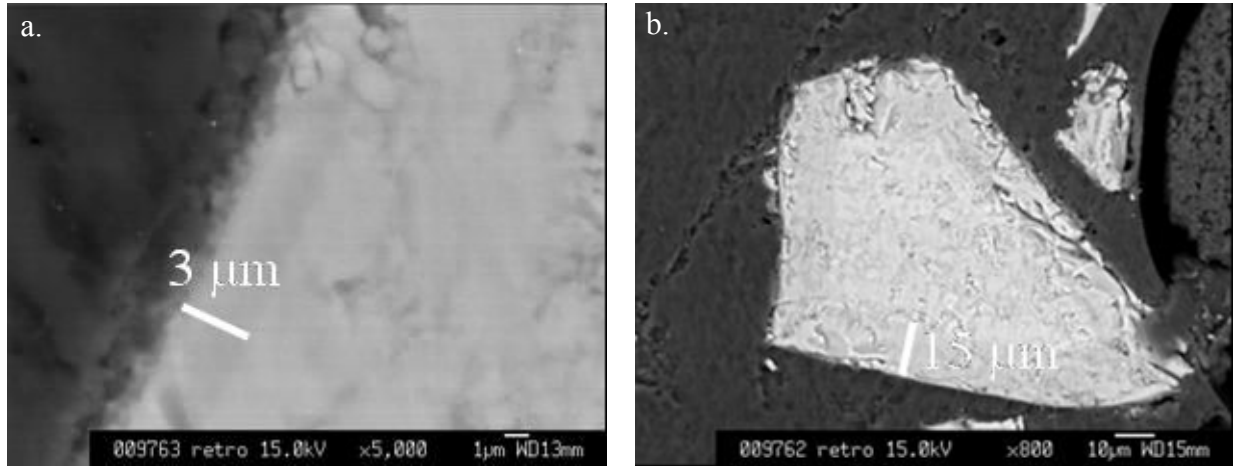
Quelle que soit la température, la concentration en silicium total tend vers un équilibre avec une phase de silice (silice amorphe ou cristobalite  $\beta$ ), tant que l'espèce majoritaire est  $\text{SiO}_2$ , c'est-à-dire à un pH inférieur à 9 environ. Aux pH supérieurs, ces concentrations sont nettement plus faibles que les concentrations théoriques d'équilibre avec le quartz, pourtant la plus insoluble des phases de silice pure, mais d'autres phases secondaires peuvent précipiter, comme des phyllosilicates ou des zéolites.

- Caractérisation des produits d'altération

#### *Couche désalcalinisée*

La forte sélectivité des alcalins implique le développement de couches de verre hydraté et désalcalinisé. Ces produits d'altération sont en effet observables au MEB. L'absence de sodium a été confirmée par EDS. Il est alors possible de calculer l'épaisseur de cette couche à la surface d'un grain (cf. formule (99)) à partir des analyses de solution et de la comparer à

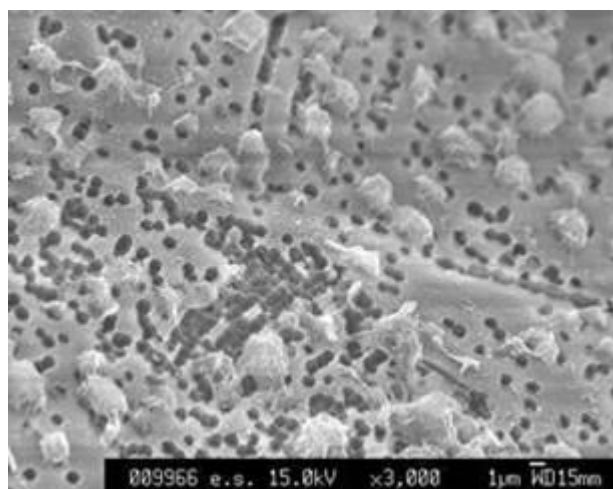
l'épaisseur mesurée au MEB, en considérant qu'elle conserve un volume identique par rapport au verre. Deux exemples sont présentés. Les deux expériences ont eu lieu à 50°C et à un rapport S/V de 20 cm<sup>-1</sup>, mais la première en eau pure et la seconde dans le Tris 0,2 M. En eau pure, l'épaisseur déduite des analyses de solution est de 2,65 ± 0,50 μm. Elle est identique à celle que l'on mesure à la surface des grains qui est de 3,0 ± 0,5 μm (Figure 79). Dans le Tris, les valeurs sont également similaires : 16,6 ± 3,3 μm pour les analyses de solution et 15 ± 2 μm au MEB (Figure 79).



**Figure 79 : Microphotographies des coupes de grains de verre altéré après 1 an d'altération : a. expérience en eau pure, 50°C, 20 cm<sup>-1</sup> ; b. expérience en Tris 0,2 M, 50°C, 20 cm<sup>-1</sup>.**

#### *Précipitation de phases secondaires*

A 50°C et 20 cm<sup>-1</sup>, l'observation de la surface des grains montre la présence d'une couche désalcalinisée mais qui est déstabilisée par la précipitation de phases secondaires à sa surface (Figure 80). L'analyse EDS révèle que ces phases sont majoritairement composées de silicium, d'aluminium, de sodium et de calcium. Les nombreux amas, ainsi que les bâtonnets ont approximativement cette composition (Figure 81 et Figure 83). Il apparaît également plus ponctuellement quelques cristaux, riches en calcium (Figure 81 et Figure 82).



**Figure 80 : Microphotographie de la surface d'un grain de verre altéré dans l'expérience en eau pure, 50°C et 20 cm<sup>-1</sup> après 1 an d'altération.**

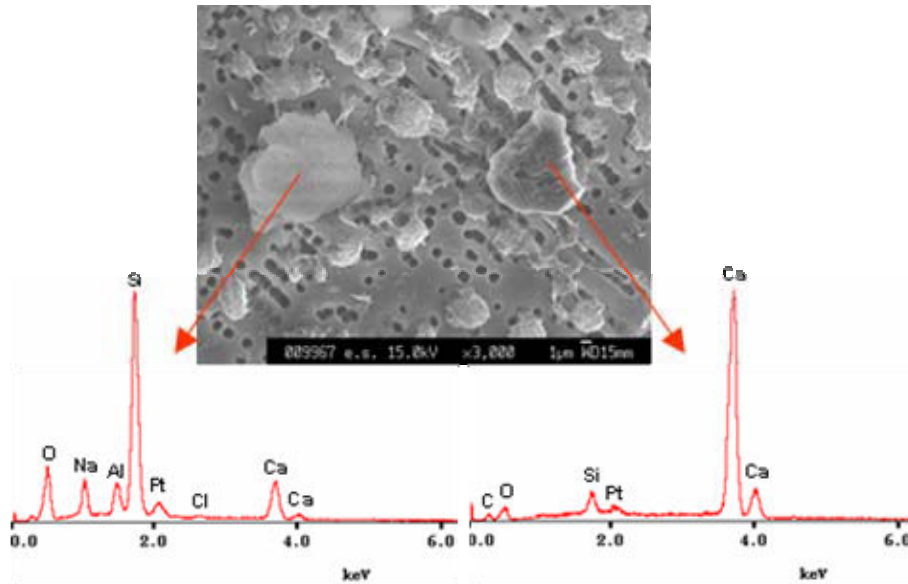


Figure 81 : Microphotographie de la surface d'un grain de verre altéré dans l'expérience en eau pure, 50°C et 20 cm<sup>-1</sup> après 1 an d'altération et spectres EDS des cristaux : zéolite et carbonate de calcium.

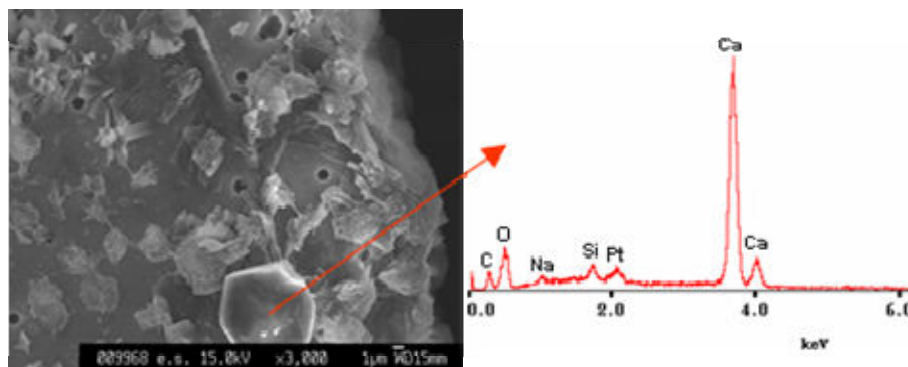


Figure 82 : Microphotographie de la surface d'un grain de verre altéré dans l'expérience en eau pure, 50°C et 20 cm<sup>-1</sup> après 1 an d'altération et spectre EDS des cristaux : carbonate de calcium.

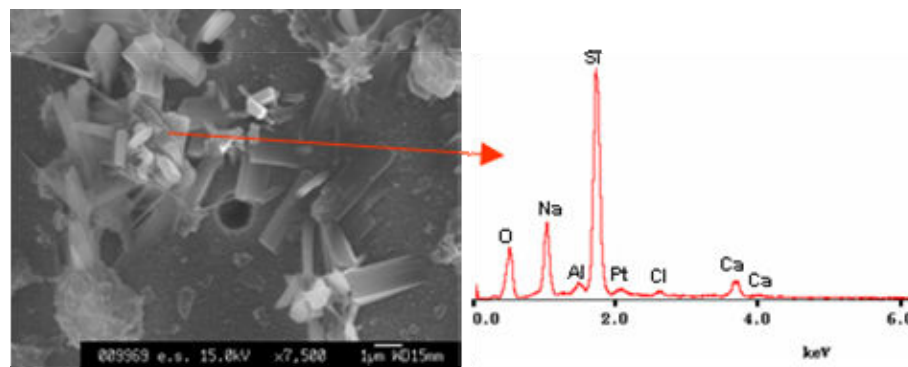
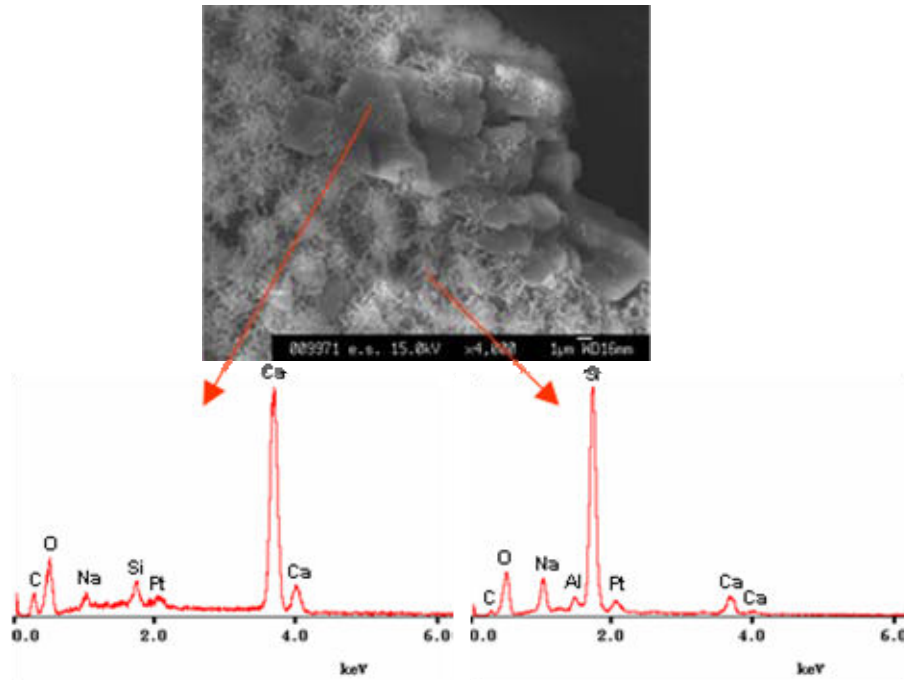


Figure 83 : Microphotographie de la surface d'un grain de verre altéré dans l'expérience en eau pure, 50°C et 20 cm<sup>-1</sup> après 1 an d'altération et spectre EDS des cristaux : zéolite.

A plus fort S/V (100 cm<sup>-1</sup>), la surface est entièrement recouverte par des phases secondaires, qui, d'après les analyses EDS, ont la même composition que dans l'expérience précédente (Figure 84).



**Figure 84 : Microphotographie de la surface d'un grain de verre altéré dans l'expérience en eau pure, 50°C, 100 cm<sup>-1</sup> après 1 an d'altération et spectres EDS des cristaux : carbonate de calcium et zéolite.**

Les analyses DRX de ces échantillons montrent une forte contribution des phases amorphes. Les phases secondaires ne sont pas bien cristallisées. Seul le pic de la calcite ( $d = 3.03 \text{ \AA}$ ) apparaît.

On peut d'ores et déjà noter que les phases de type zéolites ou silicates de calcium hydraté n'apparaissent pas sur les échantillons de verre archéologique altérés pendant 1800 ans. Les conditions, notamment de pH, peuvent être différentes en eau de mer car la solution d'eau de mer est plus tamponnée que l'eau pure et un renouvellement, même lent (par diffusion) peut faire baisser le pH dans les fissures.

Dans le Tris, les phases secondaires sont beaucoup plus rares. Les observations au MEB montrent quelques cristaux de taille inférieure au micron, non analysables, qui parsèment la surface des grains. Les analyses DRX mettent en évidence la précipitation de halite à cause des fortes quantités de sodium provenant du verre et de chlore qui entre dans la préparation de la solution de Tris.

#### **d. Expériences en eau de mer**

Les expériences en eau de mer ont pour objectif d'observer l'évolution du pH en fonction du rapport S/V et d'étudier les cinétiques d'altération et la formation des produits d'altération. Les conditions des expériences en eau de mer sont données dans le Tableau 47.

Dispositif	Solution	T (°C)	S/V (cm <sup>-1</sup> )
Tests statiques	Eau de mer synthétique	50	20
		50	50
		50	100

**Tableau 47 : Conditions des expériences en eau de mer.**

- Simulation de l'eau de mer dans JCHESS

L'eau de mer est un milieu complexe, que nous nous sommes attachés à simuler avec JCHESS afin de vérifier le pH et déterminer les indices de saturation de phases susceptibles de se former. Les concentrations théoriques de l'eau de mer synthétique (Tableau 34) sont introduites dans le code (Tableau 48).

Le pH est recalculé en effectuant la balance sur l'électroneutralité (cations / OH<sup>-</sup>). La quantité de carbonates est écrite directement en calculant la concentration nécessaire pour être en équilibre avec une pCO<sub>2</sub> de 4·10<sup>-4</sup> atm. En interdisant la précipitation de phases, le pH obtenu à 25°C est de 8,2. Les indices de saturation de la solution vis-à-vis de plusieurs carbonates sont positifs, notamment pour la dolomite, la huntite, la magnésite, la calcite et l'aragonite (cf. glossaire des minéraux en annexe 1). Si on autorise la précipitation d'aragonite (observée dans les expériences), le pH tombe à 8,0.

Espèce	valeur	unité
Cl <sup>[-]</sup>	540.07	mmol/l
Ca <sup>[2+]</sup>	9.01	mmol/l
Mg <sup>[2+]</sup>	52.52	mmol/l
Na <sup>[+]</sup>	467.67	mmol/l
SO <sub>4</sub> <sup>[2-]</sup>	28.16	mmol/l
K <sup>[+]</sup>	8.89	mmol/l
O <sub>2</sub> (g)	0.2	
B(OH) <sub>3</sub> (aq)	0.49	mmol/l
OH <sup>[-]</sup>	1e-14	molal
Br <sup>[-]</sup>	0.84	mmol/l
CO <sub>2</sub> (aq)	2.14	mmol/l

**Tableau 48 : Concentrations totales des espèces pour simuler l'eau de mer dans JCHESS**

L'eau de mer est délicate à simuler car elle présente une force ionique élevée et un pH proche de la neutralité. Equilibrer l'électroneutralité en ajustant le pH nécessite d'avoir des analyses chimiques très précises.

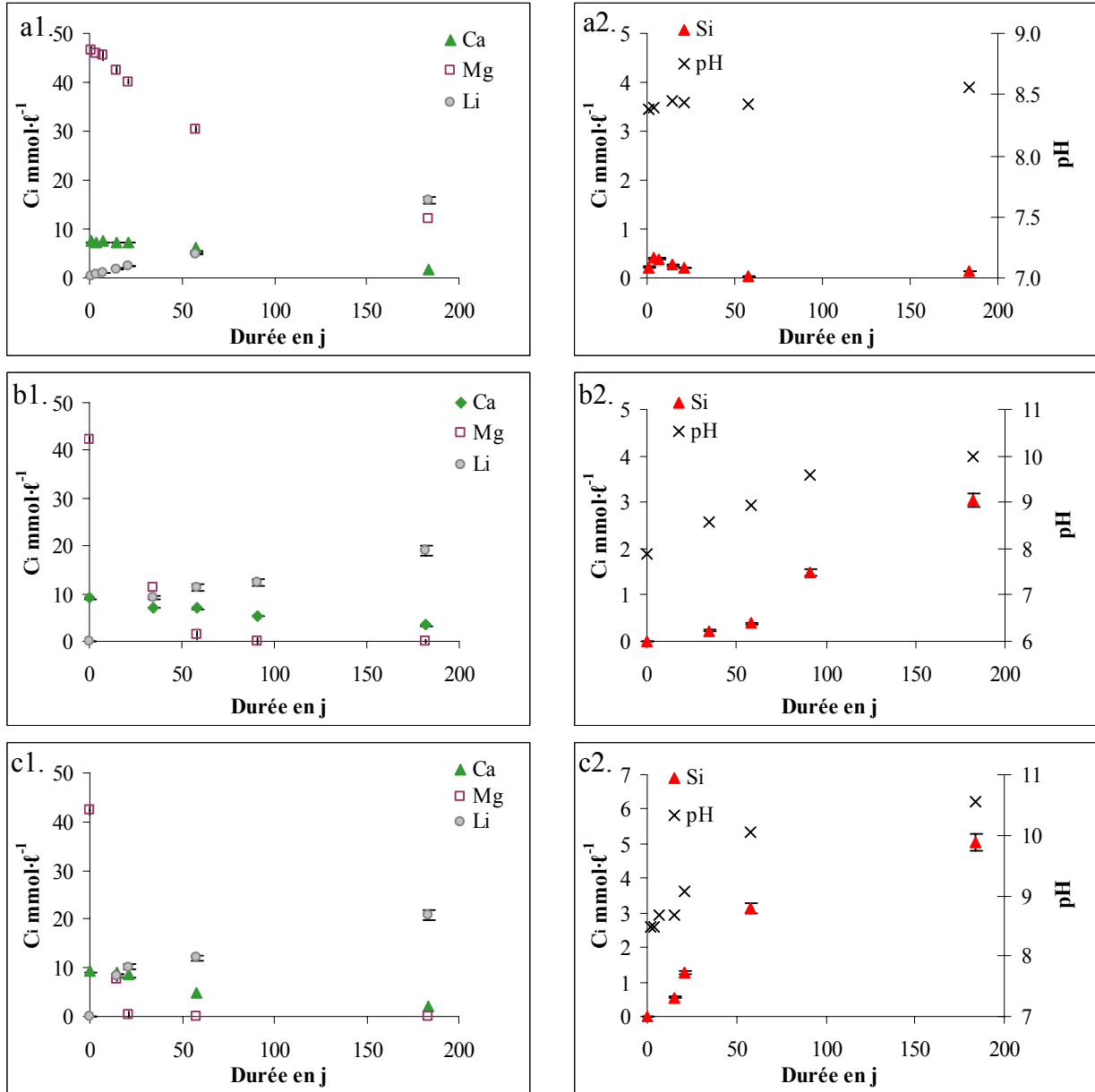
- Comportement des éléments du verre

L'eau de mer étant un milieu fortement concentré, elle doit être diluée pour être analysée par ICP-AES et il devient difficile de mesurer les éléments du verre relâchés en faible quantité (B, Al). Les concentrations en éléments initialement élevées, comme dans le cas du sodium, sont entachées d'une grande incertitude. N'ayant pas accès à la concentration en aluminium, il devient difficile de calculer les indices de saturation vis-à-vis de phases de type phyllosilicates. Cependant les expériences en eau de mer permettent de suivre le comportement du silicium, du lithium (dont le comportement est identique au sodium), du calcium et du magnésium (Figure 85). Le travail de simulation de ces expériences permettra quant à lui de valider certaines hypothèses quant à la précipitation des produits d'altération.

La concentration initiale en magnésium décroît au cours de l'expérience car le pH augmente. En effet, l'espèce aqueuse Mg<sup>2+</sup> devient moins soluble à mesure que le pH augmente. Elle peut précipiter sous forme de brucite (Mg(OH)<sub>2</sub>) ou sous forme de phases secondaires de type smectites. Le fait que les concentrations en silicium soient très faibles (< 0,5 mmol·l<sup>-1</sup>) en présence de magnésium dissout et qu'elles augmentent quand tout le magnésium a disparu suggère plutôt la précipitation de phases secondaires riches en Si et Mg, ce que confirme les analyses EDS et DRX. [Jaber et Miéhé-Brendlé \(2005\)](#) ont étudié l'influence du milieu de



synthèse sur la cristallisation de saponite et proposent un mécanisme réactionnel en milieu basique ( $\text{pH} > 8$ ), reposant sur la formation d'une couche de brucite, suivie de la polycondensation de la silice sur cette couche. Les solides obtenus sont majoritairement trioctaédriques et mal cristallisés.



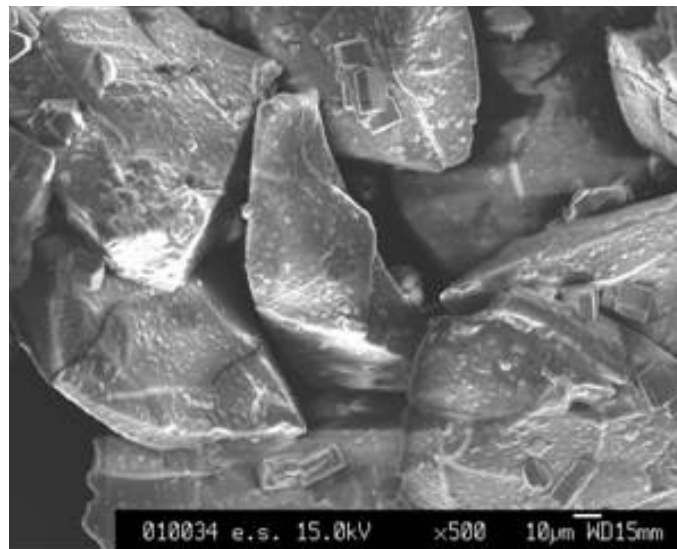
**Figure 85 : Pertes de masse normalisées des éléments du verre calculées à partir de Ca, Mg, Li et Si et évolution du pH au cours du temps. Conditions d'expériences en eau de mer : a1 et a2.  $50^\circ\text{C}$ ,  $\text{S/V} = 20 \text{ cm}^{-1}$  ; b1 et b2.  $50^\circ\text{C}$ ,  $\text{S/V} = 50 \text{ cm}^{-1}$  ; c1 et c2.  $50^\circ\text{C}$ ,  $\text{S/V} = 100 \text{ cm}^{-1}$ .**

La diminution du calcium s'explique aussi par la précipitation de phases. L'espèce aqueuse  $\text{Ca}^{2+}$  devient moins soluble lorsque le pH augmente. Elle pourrait précipiter sous forme de portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), mais la solubilité de cette phase est élevée. A pH 11, la concentration en calcium doit être supérieure à  $65 \text{ mmol}\cdot\ell^{-1}$  pour arriver à un état de saturation vis-à-vis de cette phase. Le calcium précipite plutôt sous forme de carbonate (aragonite), ce que montrent les observations des poudres altérées au MEB et les analyses DRX.

En eau de mer, le lithium a un comportement diffusif comme dans les expériences avec d'autres solutions. L'expérience à  $20 \text{ cm}^{-1}$  a rendu possible la détermination d'un coefficient de diffusion car le pH reste à peu près stable, contrairement aux expériences de plus grand S/V (Tableau 40). Le coefficient de diffusion est proche des valeurs mesurées dans le Tris, ce qui confirme l'effet négligeable de la composition de la solution sur la diffusivité du sodium.

- Produits d'altération

Les grains de verre altérés en eau de mer sont couverts de phases secondaires, constituées de feuillets et de nombreux cristaux de plus grande taille (Figure 86). Les analyses EDS de la surface des grains suggèrent la présence d'une phase riche en Si et en Mg (Figure 87). Le rapport des deux éléments varie suivant les analyses. La Figure 89 présente le diffractogramme de l'expérience à  $50^\circ\text{C}$  et  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Les résultats sont identiques pour les autres expériences (de S/V différents). La phase en présence est une smectite plutôt trioctaédrique (à cause du pic à  $1,536 \text{ \AA}$ ), donc magnésienne, et mal cristallisée (pics larges). Il peut s'agir de stevensite, de saponite ou d'hectorite (présence de lithium). Les cristaux, riches en calcium (Figure 88), correspondent à de l'aragonite (Figure 89). La brucite n'apparaît pas sur le diffractogramme, ce qui valide l'hypothèse suivant laquelle les phases secondaires seraient issues de la précipitation conjointe du silicium dissout du verre et du magnésium présent en solution et non de la brucite qui se formerait du fait de l'augmentation du pH.



**Figure 86 : Microphotographie des grains de verre altérés en eau de mer (à  $50^\circ\text{C}$  et  $50 \text{ cm}^{-1}$ ) après 6 mois d'altération.**

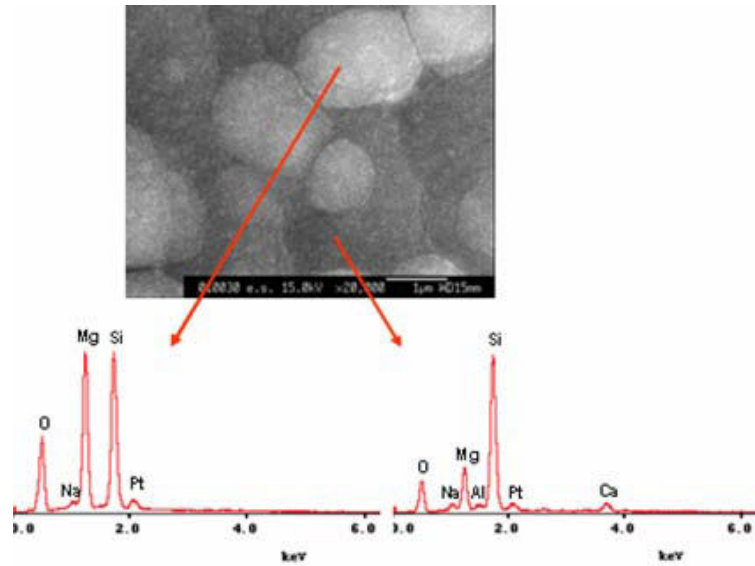


Figure 87 : Microphotographie des phases secondaires présentes à la surface des grains de verre altérés 6 mois en eau de mer (à 50°C et 50 cm<sup>-1</sup>) et analyses EDS.

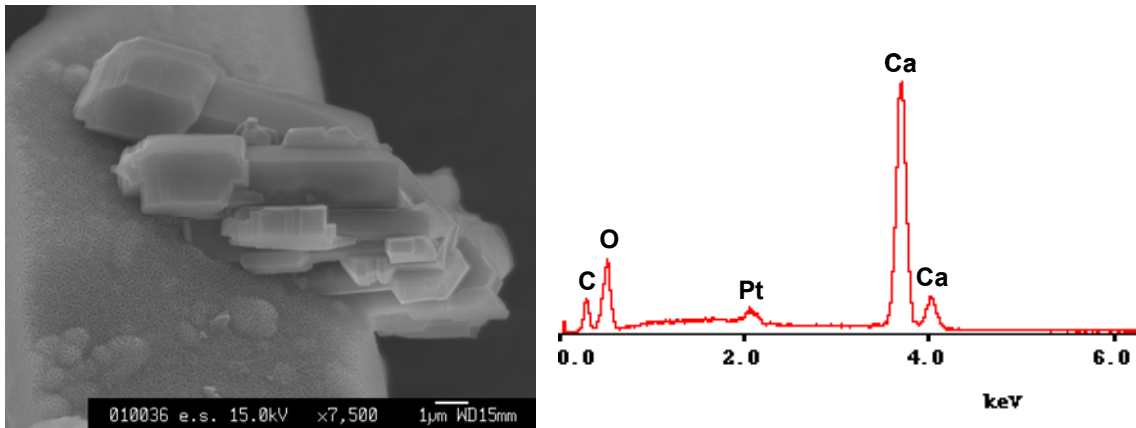


Figure 88 : Microphotographie des phases secondaires (feuilletés et gros cristaux) présentes à la surface des grains de verre altérés 6 mois en eau de mer (à 50°C et 20 cm<sup>-1</sup>) et analyse EDS des gros cristaux.

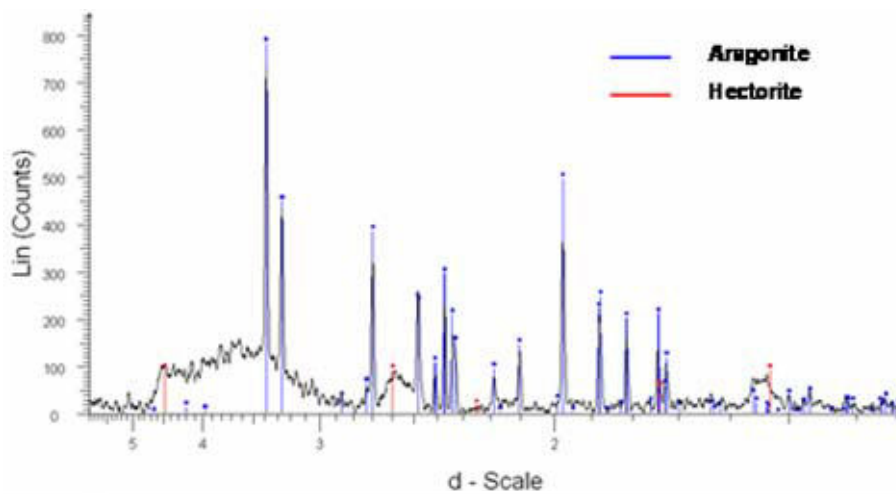


Figure 89 : Diffractogramme de la poudre de verre altérée 6 mois en eau de mer (50°C et 50 cm<sup>-1</sup>).

## C. Analogie entre les verres archéologiques, nucléaires (SON68) et naturels

Les mécanismes, leurs cinétiques et les produits d'altération des verres archéologiques peuvent être comparés à d'autres verres afin d'évaluer la portée de l'analogie.

### 1. Vitesse initiale

L'énergie d'activation du processus de dissolution du verre archéologique est de  $76,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (sans correction de pH) et de  $85,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (avec correction de pH). C'est la première valeur qui est à comparer avec celles déterminées pour le verre nucléaire ( $71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et le verre basaltique ( $72,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dans des conditions similaires. L'incertitude relative sur ce paramètre étant d'environ 10 %, on peut considérer que ces résultats sont très proches. Ils sont par ailleurs typiques des énergies associées aux réactions de surface, qui contrôlent la dissolution des minéraux silicatés (cf. chapitre 2).

Les coefficients de dépendance de la vitesse initiale au pH sont respectivement de 0,35 (à  $100^\circ\text{C}$ ) [Guy et Schott, 1989], de 0,41 (à  $90^\circ\text{C}$ ) [Advocat et al., 1991] et de 0,34 (à  $90^\circ\text{C}$ ) pour les verres basaltiques, nucléaires et archéologiques. Ces valeurs sont donc très proches. Cependant, contrairement au verre basaltique, où le coefficient varie avec la température (de 0,72 à 0,27 pour des températures de 50 à  $150^\circ\text{C}$ ), celui-ci n'est pas affecté (entre 15 et  $90^\circ\text{C}$ ) dans le cas du verre archéologique. La confirmation de ces différences nécessiterait plus de mesures à différentes températures et différents pH.

Pour des conditions de température et de pH données, les valeurs de vitesse sont elles aussi comparables. A titre d'exemple, les vitesses initiales en eau pure à  $90^\circ\text{C}$  sont respectivement de  $0,43 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  et de  $0,84 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  pour les verres nucléaire et basaltique et de  $0,29 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  pour le verre archéologique. L'écart n'excède pas un facteur trois. Ces vitesses sont largement supérieures à celle de l'obsidienne, qui est de  $0,016 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  à  $90^\circ\text{C}$ , alors que les verres archéologiques et rhyolitiques ont des teneurs en silice comparables (de l'ordre de 70 % mass.). En revanche, leur composition en éléments modificateurs et leur degré de polymérisation sont très différents. La forte teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  des verres archéologiques diminue leur durabilité.

**En ce qui concerne la vitesse initiale, le verre archéologique se comporte de manière très similaire aux verres nucléaire SON68 et basaltique. Ils ont des valeurs de vitesse, des énergies d'activation et des coefficients de dépendance au pH très proche. De ce point de vue, le verre archéologique constitue un bon analogue du verre nucléaire.**

### 2. Coefficients de diffusion

Les expériences de mesure de vitesse initiale montrent que la dissolution est très sélective pour les éléments alcalins tout au long des expériences, ce qui n'est pas observé pour les autres verres. En effet, les expériences sur le verre basaltique et l'obsidienne [Techer, 1999], ainsi que sur le verre nucléaire [Advocat, 1991] mettent en évidence une légère sélectivité dans les premiers instants de l'altération, suivie d'un stade de dissolution congruente pour tous les éléments.

Si l'on compare les coefficients de diffusion à proprement parler (Tableau 12), on constate que les valeurs pour le verre archéologique sont beaucoup plus élevées. Dans la gamme de pH 7-10 et de température  $30\text{-}90^\circ\text{C}$ , Ferrand et al. (2006) et Chave et al. (2007) déterminent des coefficients de l'ordre de  $10^{-21}$  à  $10^{-24} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . Dans le cas du verre archéologique, ils sont de

$10^{-17}$  à  $10^{-20}$   $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , soit 4 ordres de grandeur supérieurs. A température ambiante et en eau pure, D est de l'ordre de  $10^{-22}$   $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  pour les obsidiennes et de l'ordre de  $10^{-20}$   $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  pour les verres archéologiques des Embiez. En revanche, les coefficients de diffusion sont similaires à ceux des autres verres archéologiques (vitraux médiévaux) ou commerciaux de type silico-sodo-calciq. Ces différences semblent pouvoir s'expliquer d'un point de vue structural. Les verres nucléaires et naturels (basaltiques et rhyolitiques) contiennent respectivement une grande quantité de bore et d'aluminium. Les alcalins présents en relativement faible quantité ( $\sim 9,8$  % de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\sim 2$  % de  $\text{Li}_2\text{O}$  pour le verre SON68 ; entre 2 et 5 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  et entre 0,1 et 2 % de  $\text{K}_2\text{O}$  pour les verres basaltiques) jouent en grande partie le rôle de compensateur de charge. Pour les verres archéologiques, la présence du sodium en plus grande quantité ( $\sim 20$  %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) conduit majoritairement à la création d'atomes d'oxygènes non pontants (NBO) car la teneur en alumine ( $\sim 1,8$  %) est faible. Il en est de même pour les verres commerciaux sodo-calciques. La fraction de NBO se calcule avec la formule suivante [d'après [Tovena, 1995](#)] :

$$NBO = \frac{\text{alcalins} + 2 \times \text{alcalino} \cdot \text{terreux} - N4 \cdot B - Al - Fe - 2 \times Zn - 2 \times Zr}{2 \sum_i O_i} \quad (111).$$

avec N4 la fraction de bore en coordinence 4 [pour plus de détails, cf. [Tovena, 1995](#)].

La somme des atomes d'oxygène non pontants correspond à l'introduction d'alcalins et d'alcalino-terreux dont on déduit la part qui va servir de compensateur de charge aux sites déficitaires (éléments tétracoordonnés et zirconium en coordinence 6). Le rôle du bore dépend de sa coordinence.

Verre	Références	NBO
Verre archéologique des Embiez	cette étude	0,144
75 % $\text{SiO}_2$ -25 % $\text{Na}_2\text{O}$ (% mol.)	<a href="#">Houser et al. (1980)</a>	0,146
75 % $\text{SiO}_2$ -20 % $\text{Na}_2\text{O}$ -5 % $\text{CaO}$ (% mass.)	-	0,142
Vitrail médiéval potassique DB	<a href="#">Sterpenich et Libourel (2001)</a>	0,229
Verres archéologiques AMS	<a href="#">Cox et Ford (1989)</a>	0,183
DS		0,172
Verre nucléaire	<a href="#">Tovena (1995)</a>	0,018
Verre basaltique	<a href="#">Techer et al. (2000)</a>	0,080
Obsidienne	<a href="#">Techer (1999)</a>	0,000

**Tableau 49 : Calcul des fractions de NBO pour différents verres.**

Les résultats (Tableau 49) permettent de distinguer grossièrement deux groupes de verre. Les verres archéologiques silico-calco-sodiques ou potassiques sont fortement dépolymérisés (NBO  $\sim 0,14$ ) et leurs coefficients de diffusion sont élevés (Tableau 12). Les verres nucléaires et naturels, riches en aluminium et en bore ont des NBO beaucoup plus faibles. Ces calculs mériteraient d'être affinés car les alcalino-terreux n'ont pas le même comportement face à l'interdiffusion que les alcalins. De plus, dans le verre, les espèces tétracoordonnées en déficit de charge ou le zirconium sont préférentiellement compensées par les alcalins. Cette grandeur ne reflète pas non plus la topologie du réseau vitreux et notamment la taille des anneaux.

Ces valeurs élevées de coefficients de diffusion des éléments mobiles pour les verres archéologiques ont des implications importantes. Cela conduit à une altération très sélective, quelle que soit la température car les énergies d'activation des mécanismes de dissolution et de diffusion sont proches. La contribution du mécanisme de diffusion est beaucoup plus forte. Dès lors, il est plus aisé d'observer des couches de verre hydraté, contrairement aux

expériences sur les verres nucléaires et basaltiques où la dissolution est très rapidement congruente et l'épaisseur à l'état stationnaire (diffusion – dissolution à  $V_0$ ) très fine. Une autre conséquence est l'augmentation rapide du pH en solution, dont nous verrons les implications par la suite.

L'énergie d'activation du mécanisme de diffusion du verre archéologique est très proche des valeurs mesurées pour les autres verres, notamment les verres nucléaires et les obsidiennes ( $80 - 90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Tableau 13). Il manque malheureusement des points de comparaison avec le verre basaltique. Le paramètre de dépendance au pH avoisine également ceux trouvés par [Chave et al. \(2007\)](#) et [White et Claasen \(1980\)](#), qui sont respectivement de 0,35 pour le verre nucléaire et de 0,49 pour les obsidiennes. De ce point de vue, le verre archéologique des Embiez a un comportement analogue aux autres verres silicatés.

**La part du mécanisme de diffusion est plus élevée pour le verre archéologique que pour les verres nucléaires et naturels, du fait de différences de composition et de structure. La dépendance des coefficients de diffusion est cependant identique à celles des autres verres.**

### 3. Chute de vitesse

[Advocat \(1991\)](#) et [Techer \(1999\)](#) étudient respectivement la chute de vitesse du verre nucléaire SON68 et basaltique, calculée à partir des pertes de masse normalisées du bore. Les expériences, conduites en eau pure, à  $90^\circ\text{C}$  et à  $50 \text{ cm}^{-1}$ , mettent en évidence une chute de vitesse de 4 ordres de grandeur au bout de 100 jours. Nous ne disposons pas de conditions expérimentales identiques mais dans l'expérience à  $50^\circ\text{C}$  et  $100 \text{ cm}^{-1}$  nous pouvons observer une chute de vitesse de 3 ordres de grandeur au bout de 100 jours, ce qui est assez comparable. Rappelons que dans les expériences à  $\text{pH} \sim 8$ , déterminer la vitesse à partir du bore conduit à surestimer la vitesse de dissolution du réseau vitreux car cet élément a un comportement sélectif à ces pH.

Le pH atteint lors des expériences d'altération des verres nucléaires et basaltiques est inférieur à celui des verres des Embiez dans des conditions identiques. Le bore, en forte teneur dans les verres nucléaires a un effet tampon sur la solution, qui stabilise le pH autour de  $9 - 9,5$  dans la majorité des expériences. En ce qui concerne le verre basaltique, moins riche en alcalins, le pH des expériences à  $90^\circ\text{C}$  se stabilise autour de  $8,4$  à faible rapport S/V ( $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) et autour de  $10$  à fort S/V ( $337 \text{ cm}^{-1}$ ) [[Techer, 1999](#)]. Or le paramètre pH peut jouer un rôle important sur la chute de vitesse dans la mesure où il influe sur les constantes de solubilité des phases qui peuvent contrôler le terme d'affinité et sur les phénomènes d'hydrolyse / condensation de la silice (caractère passivant du gel).

**Les expériences en conditions statiques mettent en évidence des chutes de vitesse dont les ordres de grandeur (3-4) sont comparables à celles observées sur les verres nucléaires et basaltiques. Mais la comparaison reste délicate car les pH d'équilibre de ces verres (à cause de leur composition) sont très différents.**

### 4. Précipitation des phases secondaires

Sur les verres archéologiques, de grandes quantités de phases secondaires sont formées lors des expériences en eau pure, donc à fort pH. Ce sont très probablement des zéolites ou des silicates de calcium hydratés et des carbonates de calcium. Ces phases sont majoritairement composées de Ca et/ou de Si. A fort pH, les zéolites sont également observées sur les verres

nucléaires [Ribet et Gin, 2004]. Au contraire, les minéraux secondaires sont rares lorsque le pH reste autour de 8. Dans le cas des verres archéologiques, la précipitation de phyllosilicates est moins favorisée en eau pure par rapport aux verres nucléaires et naturels. En effet, les verres des Embiez contiennent, hormis le silicium, très peu d'éléments constitutifs des argiles (aluminium, fer, magnésium), contrairement aux autres verres qui sont beaucoup plus riches. En eau de mer, en revanche, quand ces éléments sont fournis par la solution, les phyllosilicates se forment facilement sur les verres archéologiques.

**La nature des phases secondaires d'altération peut varier avec la composition du verre et les conditions d'altération, mais les phases observées, notamment les smectites, sont communes à l'ensemble des verres silicatés.**



## D. Modélisation de l'altération du verre archéologique : calculs préliminaires et enjeux

### 1. Mécanismes à prendre en compte

Trois mécanismes principaux président à l'altération des verres : l'interdiffusion qui pilote le relâchement des alcalins et conduit à la formation d'une couche de verre hydraté, la dissolution du réseau vitreux et la précipitation de phases secondaires.

Le modèle cinétique doit tenir compte de ces mécanismes qui présentent des cinétiques différentes. La vitesse de diffusion est fonction uniquement du pH en solution et de la température. Quant à la vitesse de dissolution, elle dépend de la constante de vitesse initiale, elle-même fonction de la température et du pH. Ces valeurs ont été paramétrées grâce aux études expérimentales. Du point de vue chimique, la vitesse de dissolution est également contrôlée par un terme d'affinité qui permet de faire baisser la cinétique au fur et à mesure que la solution se sature en éléments chimiques dissous. La modélisation de la chute de vitesse comporte des enjeux importants. La question est de savoir si le terme d'affinité contrôlé par une phase de silice pure ou plus complexe peut permettre de rendre compte des observations expérimentales.

D'après les expériences, les phases secondaires qui peuvent éventuellement précipiter sont les phyllosilicates (famille des smectites), les carbonates de calcium (calcite, aragonite), les silicates de calcium hydratés (gyrolite, tobermorite) et les zéolites (analcime). Ces deux dernières familles sont représentées par un petit nombre de phases dans la mesure où nous n'avons pas pu les caractériser finement. Ces approximations peuvent engendrer des incertitudes sur les bilans de matières. La précipitation de phases secondaires dépend des états de saturation et des constantes thermodynamiques. Mais pour toutes celles citées, leur formation est favorisée lorsque le pH augmente.

### 2. Calculs préliminaires et comparaison avec les données expérimentales

- Cohérence entre la vitesse initiale et les épaisseurs altérées

La vitesse initiale, déterminée à partir de la loi (éq. 108), à 15°C et au pH de l'eau de mer (8,2 à 15°C) est de  $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ , soit, en considérant une masse volumique de  $2,48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , une épaisseur altérée d'environ  $280 \pm 30 \text{ } \mu\text{m}$  en 1800 ans.

Les épaisseurs dans les fissures débouchant sur l'extérieur du bloc sont les plus épaisses. Ces fissures ont été en contact avec un milieu renouvelé en permanence. On peut donc raisonnablement supposer qu'elles se sont altérées en vitesse initiale. Les épaisseurs peuvent être difficiles à comparer car la précipitation des phases secondaires n'est pas a priori isovolumique mais l'ouverture des fissures contraint tout de même cette épaisseur. Nous avons vu lors du comptage que les épaisseurs totales des deux parois des fissures étaient de  $400 - 500 \text{ } \mu\text{m}$ . Ces épaisseurs de phases secondaires semblent donc être cohérentes avec les observations sur le bloc.

- Validation par le modèle de Boksay [Boksay et al., 1968]

Les conditions de vitesse initiale à l'extérieur du bloc ou dans les fissures de la zone externe du bloc supposent un renouvellement constant de la solution et un maintien du pH de l'eau de mer. Le modèle de Boksay permet de calculer le temps d'atteinte de l'état stationnaire entre les vitesses de dissolution et de diffusion. Ainsi dans l'eau de mer ( $T = 15^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8,2$ ), le coefficient de diffusion est de  $8,1 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et la vitesse initiale de dissolution de  $1,06 \cdot 10^{-3}$



$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ , soit  $4,95\cdot 10^{-15} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Dans ces conditions, le temps d'atteinte de l'état stationnaire (cf. éq. 33) est de 8,2 ans et l'épaisseur de la couche d'interdiffusion (éq. 32) est de  $1,6 \mu\text{m}$ . Dans certains cas, cette couche en bordure des grosses fissures est difficile à observer du fait des problèmes de séchage et de vide dans la chambre du MEB. Mais nous avons pu la voir sur plusieurs fissures. Deux exemples sont présentés sur la Figure 90. La couche de verre hydraté mesure entre 1 et  $1,3 \mu\text{m}$ . Ces observations valident le modèle de Boksay et, dans une certaine mesure, les valeurs des paramètres associés à la diffusion des alcalins et à la dissolution du réseau silicaté.

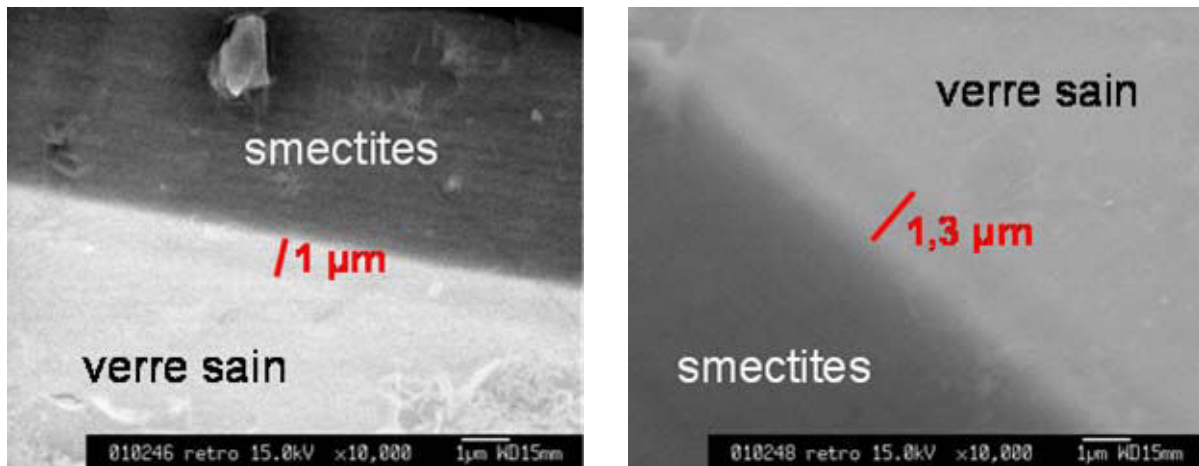


Figure 90 : Microphotographies de la couche de verre hydraté présente entre le verre sain et les smectites.

La cartographie MEB (Figure 91) confirme la nature chimique des différentes couches. Le verre sain se caractérise par une forte teneur en silicium, en sodium et en calcium. Les smectites sont marquées par leur forte teneur en aluminium et un léger enrichissement en potassium. La couche de verre hydraté intermédiaire est très appauvrie en sodium et probablement de ce fait légèrement enrichie en silicium. Sa teneur en calcium et en aluminium est similaire à celle du verre.

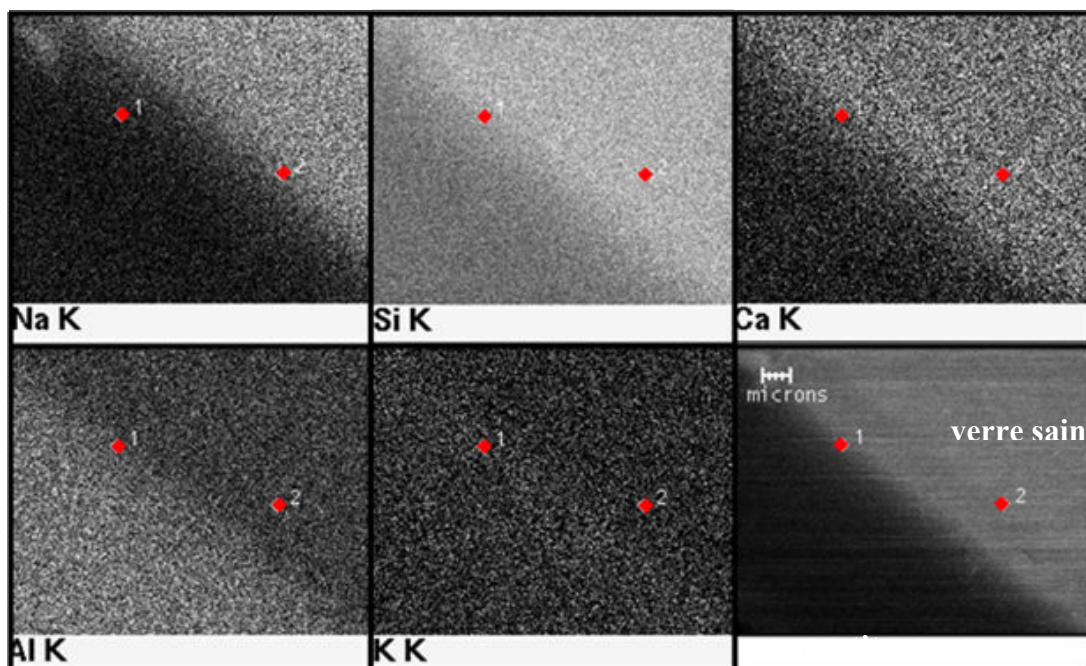
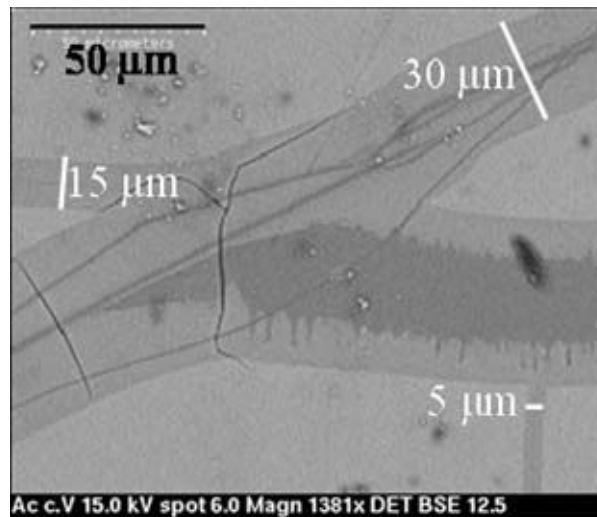


Figure 91 : Cartographie MEB du verre sain et des produits d'altération

**L'observation de cette couche de verre désalcalinisé et la cohérence entre l'épaisseur théorique déterminée d'après le modèle de Boksay et mesurée au MEB permet de confirmer que les zones externes du bloc se sont bien altérées en vitesse initiale.**

▪ Cohérence entre les coefficients de diffusion et les épaisseurs de verre désalcalinisé  
 Dans les fissures internes, les épaisseurs de phases secondaires sont fines (de l'ordre de quelques microns), ce qui reflète des vitesses de dissolution faibles. Le mécanisme d'interdiffusion devient alors prépondérant. La majorité des fissures de la zone interne ont une épaisseur totale comprise entre 5 et 30  $\mu\text{m}$  (Figure 92).



**Figure 92 : Microphotographie représentant plusieurs fissures d'épaisseur caractéristique.**

Les valeurs des coefficients de diffusion ont été calculées à partir de la loi énoncée précédemment à 15°C et pour différents pH (choisis en fonction des pH rencontrés dans les expériences). Les différentes valeurs permettent de rendre compte d'épaisseurs totales de verre hydraté dans les fissures entre 7 et 48  $\mu\text{m}$  pour des pH entre 8,2 et 12 (Tableau 50).

T °C	pH	D m <sup>2</sup> /s	e en $\mu\text{m}$ après 1800 ans
15	8,2	$8,1 \cdot 10^{-21}$	24
15	9	$3,5 \cdot 10^{-21}$	16
15	10	$1,2 \cdot 10^{-21}$	10
15	11	$4,4 \cdot 10^{-22}$	5,7
15	12	$1,6 \cdot 10^{-22}$	3,4

**Tableau 50 : Calculs des épaisseurs d'altération au bout de 1800 ans basés sur les coefficients de diffusion déterminés expérimentalement à 15°C.**

Ces épaisseurs sont cohérentes avec les observations mais le pH dans les fissures n'est pas connu. Il devient donc fondamental de simuler la compétition entre le terme-source du verre, et plus précisément l'interdiffusion qui fait monter le pH et le renouvellement de la solution par diffusion qui tend à le faire baisser. Ce couplage chimie – transport, s'il met en évidence une variabilité du pH en fonction par exemple des ouvertures de fissures, permettrait d'expliquer ces épaisseurs de fissures comprises majoritairement entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ .

### 3. Enjeux de la modélisation

Les calculs simples présentés précédemment permettent d'indiquer les ordres de grandeur des épaisseurs d'altération extrapolées à partir des cinétiques déterminées au laboratoire. Les

résultats expérimentaux mettent en évidence l'importance du paramètre pH, qui joue à la fois sur la vitesse de dissolution initiale, sur les coefficients de diffusion, sur la constante d'équilibre de la phase qui contrôle la chute de vitesse et sur la nature des phases secondaires (smectites, zéolites).

Ce paramètre incarne les enjeux du couplage chimie – transport car il résulte d'une compétition entre l'altération du verre par interdiffusion, mécanisme qui conduit à une augmentation de pH, la précipitation de phases secondaires et le renouvellement de la solution par diffusion. Il nous faut donc évaluer l'influence de paramètres géométriques comme l'ouverture des fissures et de paramètres hydrauliques comme le coefficient de diffusion en solution (qui peut être abaissé par la présence de phases secondaires par exemple) sur le pH d'équilibre dans les fissures.

Cet objectif passe par la construction d'un modèle géochimique basé sur un paramétrage expérimental (expériences en eau pure et dans le Tris). Pour tester sa validité, nous verrons s'il est capable de décrire des expériences réalisées en eau de mer.

Ce modèle doit ensuite être couplé au transport. La première étape consistera à voir si le couplage permet de rendre compte d'expériences menées sur des fissures modèles en eau pure et en eau de mer.

L'étape suivante s'attachera à tester la capacité prédictive du modèle, en comparant les simulations avec les observations au bout de 1800 ans et à évaluer l'influence des différents paramètres géométriques et hydrauliques.



## CHAPITRE 5 – MODÉLISATION DE L'ALTÉRATION DU VERRE ARCHÉOLOGIQUE

---

La modélisation de la chimie de l'altération du verre et de son couplage avec le transport est réalisée grâce au code HYTEC version 3.5, développé par l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

### A. Présentation du code HYTEC

Le code HYTEC [van der Lee, 2005] couple le code géochimique CHESS, déjà utilisé au chapitre 4 et le code d'écoulement et de transport R2D2.

#### 1. Le code géochimique CHESS [van der Lee et De Windt, 2002]

CHESS permet le calcul de la spéciation d'un système géochimique, qui peut se définir comme la distribution des éléments chimiques entre différentes formes aqueuses, différents états d'oxydo-réduction et différentes phases minérales, organiques ou colloïdales...

Il repose sur le principe des composantes principales, qui permet de former à partir d'un nombre minimum d'espèces de base toutes les autres espèces de la solution. Ainsi le nombre total d'espèces chimiques  $N_t$  correspond à la somme des composantes principales  $N_p$  et des espèces chimiques dérivées ou secondaires  $N_s$ .

$$N_t = N_p + N_s \quad (112)$$

Les composantes principales doivent être totalement indépendantes entre elles et permettre d'écrire toutes les réactions chimiques possibles.

Le calcul de spéciation repose sur deux lois essentielles :

#### ✓ L'équation de conservation de la matière

Cette équation permet d'établir des bilans de masse. La concentration totale d'un élément correspond à la somme des espèces qui le contiennent.

$$C_i(tot) = \sum_{j=1}^{N_s} \alpha_{ij} [S_j] \quad (113)$$

#### ✓ La loi d'action de masse

Soit la réaction chimique :



La constante d'équilibre  $K$  de la réaction est égale au produit des activités des réactifs sur les activités des produits.

$$K = \frac{(C)^{n_c} (D)^{n_d}}{(A)^{n_a} (B)^{n_b}} \quad (114)$$

Les activités sont reliées au potentiel chimique par l'intermédiaire de la relation :

$$\mu_i = \mu^0(p, T) + RT \ln(i) \quad (115)$$

avec  $\mu_i$  le potentiel chimique de l'espèce  $i$ ,  $\mu^0(p, T)$  le potentiel standard,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue et  $(i)$  l'activité de l'espèce  $i$ .

La réaction chimique est contrôlée par la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs. Ainsi, la variation de  $G$  au cours de la réaction chimique  $\Delta_r G$  est directement dépendante de la variation de potentiel chimique des différentes espèces. Au minimum d'enthalpie libre :

$$\Delta_r G^0 = \sum n_i \mu_i^0 = RT \ln K \quad (116)$$

On peut donc exprimer la constante d'équilibre  $K$  :

$$K = \exp\left(\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \quad (117)$$

Cette loi est valable pour les différentes réactions chimiques : acido-basiques ( $K_a$  : constante d'acidité), complexation ( $K_f$  : constante de complexation), oxydo-réduction ( $p_e$  : potentiel d'oxydo-réduction), échanges gazeux, dissolution et précipitation de minéraux ( $K_S$  : constante de solubilité).

Les concentrations des espèces secondaires  $[S_j]$  sont dérivées de la loi d'action de masse :

$$[S_j] = \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_k^{N_p} (\gamma_k [C_k])^{\alpha_{jk}} \quad (118)$$

avec  $\gamma$  le coefficient d'activité (cf. ci-dessous).

Deux lois sont introduites en complément des relations précédentes.

- La **loi de Van't Hoff**, qui exprime la dépendance des constantes d'équilibre à la température :

$$\log K_T = \log K_{T_0} - \frac{\Delta_r H^0}{2,3R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (119)$$

- La relation entre les activités et les concentrations, qui se fait par l'intermédiaire du **coefficient d'activité**  $\gamma_i$ , qui traduit les interactions de l'espèce  $i$  et des autres constituants du système.

$$(i) = \gamma_i [i] \quad (120)$$

Ce coefficient dépend de la force ionique de la solution  $I$ , qui s'exprime :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^{N_i} z_i^2 [i] \quad (121)$$

avec  $z_i$  la charge de l'espèce ionique.

Plusieurs modèles permettent de calculer le coefficient d'activité à partir de la force ionique en fonction de la valeur de celle-ci. Pour les solutions très diluées, le modèle de Davies [Davies, 1962] a été utilisé. En revanche, pour les solutions très concentrées comme l'eau de mer, nous avons employé le modèle b-dot [Helgeson, 1969].

Dans certains cas, les réactions thermodynamiquement favorisées ne se produisent pas ou très lentement. Les cinétiques de dissolution et de précipitation des phases concernées sont décrites à partir de 4 termes principaux (formalisme WYME) :

$$\frac{dC}{dt} = \sum_i k_{mi} W_i Y_i M_i E_i \quad (122)$$

- $k_m$  est la constante cinétique intrinsèque.
- $W$  est un terme d'activité ou de concentration qui introduit une dépendance vis-à-vis de certaines espèces :

$$W = \prod_i S_i^{x_i} \quad (123).$$

- $Y$  est un terme de dépendance à un état de saturation des solides  $\Omega$  :

$$Y = \prod_j f_j(\Omega_j) \quad (124)$$

avec  $f_j$  une fonction spécifique d'activité.

- $M$  est un terme de Monod qui définit une dépendance à une espèce essentielle à la réaction et donc un effet inhibiteur ou catalyseur.

$$M = \prod_j \left( \frac{S_j^{m_{1j}}}{K_j^{m_{1j}} + S_j^{m_{1j}}} \right)^{m_{2j}} \quad (125)$$

avec  $m_1$  et  $m_2$  des termes empiriques.

- $E$  est un terme exponentiel, qui modifie la dépendance de la vitesse en fonction de l'énergie libre totale de l'espèce. Il permet de réduire la vitesse à l'approche de l'équilibre thermodynamique.

Ce système d'équations non linéaires est résolu de manière itérative par la méthode de Newton-Raphson, afin de calculer les états d'équilibre et les contrôles cinétiques.

## 2. Le module d'écoulement et de transport R2D2 [Lagneau, 2005]

R2D2 est un logiciel de transport et d'écoulement 2D en milieu poreux. Il fonctionne sur un schéma de discrétisation spatiale en volumes finis (maillage de Voronoï). Il permet de prendre en compte un transport diffusif et convectif / dispersif multicomposant et réactif, ainsi que des écoulements stationnaires ou transitoires, via la loi de Darcy généralisée.

Le couplage est réalisé de manière séquentielle itérative.

## B. Le modèle cinétique d'altération du verre archéologique

Le modèle chimique est défini et testé dans CHESS ou HYTEC en 0D (1maille).

### 1. Définition des minéraux

La spécification des minéraux suit le principe des composantes de base. Afin d'alléger les calculs, nous avons choisi de prendre un verre plus simple ne contenant que les éléments majeurs du verre. Ainsi, le magnésium, le potassium, le fer, le chlore, le soufre et l'antimoine ne sont pas considérés dans la modélisation. Les trois premiers éléments ont des teneurs en masse d'oxydes inférieures à 0,4 %. Les anions soufre et chlore ne participent pas aux phases majeures, comme les argiles, et l'antimoine, très insoluble, précipite seul sous forme d'hydroxyde ou de sulfure. Ainsi, les concentrations des principaux éléments présents dans VS5 ont été normalisées pour obtenir un total de 100 % (Tableau 51). Elles sont ensuite converties en fraction molaire d'espèces de base définies dans CHESS. La somme des éléments pris séparément est de 1 mol. La masse molaire du verre est de 20,23 g·mol<sup>-1</sup>.

oxydes	mass. ox.		Espèces de base CHESS	mol. él.	Eléments	mol. él.
SiO <sub>2</sub>	0,6948	0,7180	SiO <sub>2</sub>	0,2418	Si	0,2418
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0190	0,0196	Al[3+]	0,0078	Al	0,0078
Na <sub>2</sub> O	0,1965	0,2031	Na[+]	0,1326	Na	0,1326
CaO	0,0474	0,0490	Ca[2+]	0,0177	Ca	0,0177
Li <sub>2</sub> O	0,0100	0,0103	Li[+]	0,0139	Li	0,0139
			H <sub>2</sub> O	0,10265	O	0,58625
			H[+]	-0,2053	H	0
Somme	0,9677	1,0000				1,00005

**Tableau 51 : Composition chimique du verre simplifié basé sur la composition des principaux éléments du verre VS5 et normalisée par rapport à 100 (en % massique d'oxyde).**

Le verre hydraté a la même composition que le verre sain auquel on retranche les alcalins (Tableau 52). Sa masse volumique est de 2120 kg·m<sup>-3</sup> et sa masse molaire de 15,92 g·mol<sup>-1</sup>. Avec cette définition, la somme des éléments pris séparément est de 0,7803 mol.

Espèces de base CHESS	mol. él.
SiO <sub>2</sub>	0,2418
Al[3+]	0,0078
Na[+]	0
Ca[2+]	0,0177
Li[+]	0
H <sub>2</sub> O	0,0294
H[+]	-0,0588

**Tableau 52 : Composition chimique du verre hydraté simplifié.**



## 2. Paramètres cinétiques et thermodynamiques du modèle

Les mécanismes de dissolution et de diffusion sont considérés comme indépendants l'un de l'autre. Etant donné la forte sélectivité du sodium et du lithium qui se maintient tout au long des expériences, nous avons décidé de décrire l'altération comme un processus en deux étapes (Figure 93). Le verre sain s'altère par interdiffusion et forme une couche de verre hydraté et désalcalinisé. La cinétique de cette réaction fait appel à un coefficient de diffusion qui dépend de la température et du pH et qui a été paramétré lors des études expérimentales. Dans le code, tous les éléments du verre sont soumis à cette cinétique de diffusion. Afin de pouvoir ne faire diffuser que les alcalins, nous avons défini un verre hydraté, dont le logK est très faible afin de favoriser sa formation et dont la cinétique de précipitation est contrôlée par le même coefficient de diffusion. Ensuite, le verre hydraté se dissout. La cinétique de ce mécanisme suit une loi d'affinité dans laquelle intervient une constante cinétique intrinsèque ( $V_0$ ), dépendante de la température et du pH, et un terme d'affinité qui contrôle la chute de vitesse. Les éléments hydrolysés, ainsi que les éventuels éléments déjà présents en solution, peuvent précipiter sous forme de phases secondaires. Leur formation dépend des états de saturation en solution et donc de leurs constantes thermodynamiques (non de constantes cinétiques).

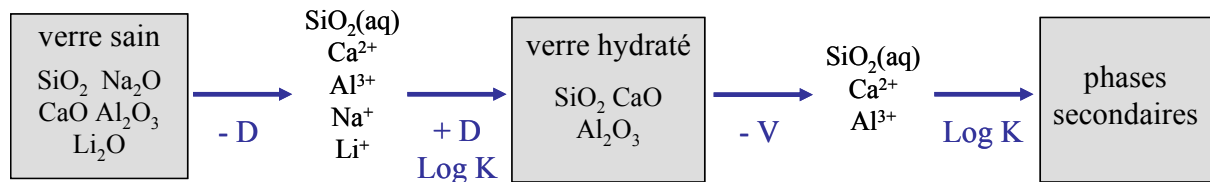


Figure 93 : Description du processus d'altération en 2 étapes.

En se référant aux expériences et aux observations, cette manière de procéder appelle plusieurs remarques :

- Seuls les alcalins sont gérés par une cinétique de diffusion. Le calcium est seulement relâché par dissolution du réseau vitreux, ce qui conduit à minimiser sa concentration à pH faiblement basique.
- La dissolution du réseau silicaté est contrainte par la formation préalable de verre hydraté. Elle ne peut être supérieure. Cette condition est toujours rencontrée dans les expériences, le verre hydraté n'est jamais dissout en totalité. Sur les verres archéologiques, cela pose une difficulté dans le cas des grosses fissures de la zone externe, où le verre s'altère en vitesse initiale pendant 1800 ans. Le formalisme adopté ne permet pas de lier les deux mécanismes comme dans le modèle de Boksay (retrait de l'interface de diffusion à cause de la dissolution). Cependant, ce cas ne présente pas de difficultés particulières, dans la mesure où l'influence du couplage est négligeable. Les épaisseurs observées ont pu être expliquées par des calculs simples et validées par le modèle de Boksay.

Les lois cinétiques implémentées dans le code sont rappelées ci-dessous. Le coefficient de diffusion est contrôlé uniquement par le pH en solution et la température :

$$D = D_0 \cdot [H^+]^n \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (126).$$

La vitesse de diffusion s'exprime :

$$V_{diff} = \rho \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad (127).$$

Dans le formalisme CHESS, la cinétique de diffusion s'écrit avec une fonction fraction :

$$k_t = \frac{k_0}{(1 + \lambda \cdot t)^p} \quad \text{avec } \lambda = \ln(2)/\tau \quad (128)$$

où  $\lambda$  est une constante,  $\tau$  le temps de demi-vie et  $p$  un coefficient de puissance.

Dans le cas où  $\lambda = 1$  :

$$V_{diff} = k_t = \frac{k_0}{(1+t)^{0,5}} \approx \frac{k_0}{t^{0,5}} \quad (129)$$

Pour respecter l'écriture de la vitesse de diffusion, il faut calculer  $k_0$  qui correspond à :

$$k_0 \left( \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-0,5} \right) = \frac{\rho}{M} \sqrt{\frac{D_0}{\pi}} \quad (130)$$

avec  $\rho$  la masse volumique du verre en  $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $\rho = 2480000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $M$  la masse molaire du verre en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $M_{\text{verre}} = 20,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et  $D_0$  (à pH nul) en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les valeurs de  $k_0$  sont calculées dans le Tableau 53 pour les différentes températures d'expériences : 12, 15, 30 et 50°C. Le coefficient  $n$  de dépendance au pH est de  $0,45 \pm 0,03$ .

Température (°C)	$k_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-0,5}$ )
12	$(3,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$
15	$(4,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$
30	$(9,8 \pm 2,5) \cdot 10^{-4}$
50	$(4,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$

**Tableau 53 : Paramètre  $k_0$  de l'équation de vitesse de diffusion pour différentes températures.**

La vitesse de dissolution dépend quant à elle de la constante de vitesse initiale, elle-même fonction de la température et du pH et d'un terme d'affinité :

$$V_{diss} = V_0 \cdot [H^+]^n \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \cdot \left(1 - \frac{a_{\text{SiO}_2(aq)}}{a_{\text{SiO}_2(aq)}^*}\right) \quad (131)$$

Les valeurs de  $V_0$  sont rappelées dans le Tableau 54 pour les différentes températures d'expériences : 12, 15, 30 et 50°C. Le coefficient  $n$  de dépendance au pH est de  $-0,33 \pm 0,02$ .

Température (°C)	$V_0$ ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ )
12	$1,4 \cdot 10^{-6}$
15	$2,1 \cdot 10^{-6}$
30	$1,2 \cdot 10^{-5}$
50	$9,8 \cdot 10^{-5}$

**Tableau 54 : Paramètre  $V_0$  de l'équation de vitesse de dissolution pour différentes températures.**

Le terme d'affinité permet de simuler la chute de vitesse. Nous avons décidé de tester le cas le plus simple d'une phase de silice pure dans la mesure où le verre est majoritairement silico-sodique et le verre hydraté silicique.

Nous avons vu que dans les expériences à pH légèrement basique ( $\sim 8$ ), la précipitation de phases secondaires est très faible. Les concentrations en silicium sont bien ajustées par un terme d'affinité correspondant à une phase de silice dont le  $\log K$  est légèrement plus faible que celui de la silice amorphe (certainement du fait de l'influence des autres éléments du verre) et proche de celui de la cristobalite  $\beta$ . A pH plus élevé, les concentrations en silicium sont très inférieures aux concentrations d'équilibre avec une phase de silice, même le quartz. Mais la précipitation de phases de type zéolite ou silicates de calcium hydratés constitue un puits de matière pour le silicium. Dans ces conditions de pH basique, nous avons choisi de ne pas modifier le  $\log K$  de la phase qui contrôle le terme d'affinité.

Les phases secondaires autorisées à précipiter sont données dans le Tableau 55. La stevensite qui est la smectite semblant le mieux correspondre à la phase caractérisée sur les blocs de verre archéologique n'est pas présente dans la base de données ctdp. En raison du peu de données sur les constantes thermodynamiques de cette phase dans la littérature, nous avons donc choisi de sélectionner la saponite-Mg qui est la phase la plus proche par sa composition.

Familles	Phase	Composition	LogK à 25°C (source : ctdp)
Smectites	Saponite-Mg	$Mg_{3,65} Al_{0,33} Si_{3,67} O_{10} (OH)_2$	-26,0264
Silicates de calcium hydratés	Gyrolite	$Ca_2 Si_3 O_7 (OH)_2 \cdot 1,5 H_2O$	-22,9099
	Tobermorite-14A	$Ca_5 Si_6 O_{16} (OH)_2 \cdot 9,5 H_2O$	-63,8445
Zéolites	Analcime	$Na_{0,96} Al_{0,96} Si_{2,04} O_5 (OH)_2$	-5,4823
Carbonates de calcium	Calcite	$CaCO_3$	-1,8487
	Aragonite	$CaCO_3$	-1,9931
Hydroxydes	Brucite	$Mg(OH)_2$	-17,11
	Gibbsite	$Al(OH)_3$	-6,9666
	Portlandite	$Ca(OH)_2$	-22,5552

Tableau 55 : Phases secondaires autorisées à précipiter dans les simulations.

Les principaux fichiers d'entrée Chess et Hytec sont donnés en annexe 6.

### 3. Simulation des expériences en eau pure et dans le Tris 0,2 M

Les expériences en eau pure et en Tris ont servi à paramétrer le modèle. Leur simulation va permettre de quantifier les écarts et les incertitudes engendrées par les hypothèses du modèle.

#### a. Expériences en milieu tamponné (Tris 0,2 M)

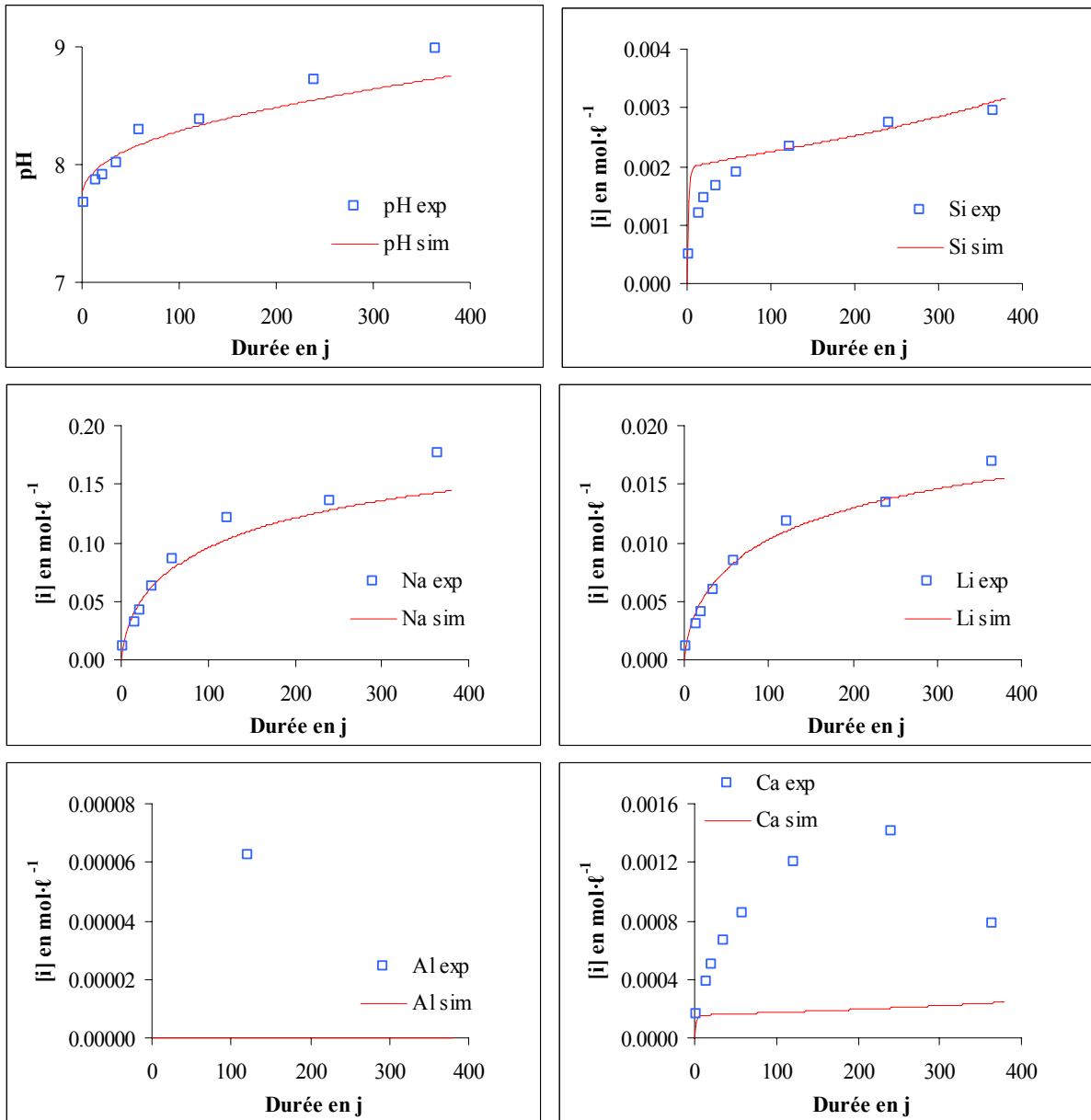
- Résultats du modèle

Les conditions des expériences en Tris 0,2 M sont rappelées dans le Tableau 56.

	1	2	3
Solution	Tris 0,2 M		
Température °C	30	50	50
S/V en $cm^{-1}$	20	20	91
$C_{verre}$ en $g \cdot l^{-1}$	22,598	36,036	58,65
$S_{spécifique}$ en $m^2 \cdot g^{-1}$	0,0885	0,0555	0,1550

Tableau 56 : Conditions expérimentales des expériences en Tris.

Les résultats des simulations sont comparés aux données expérimentales pour l'expérience à 50°C et 20 cm<sup>-1</sup> (Figure 94). Ceux de l'expérience à 30°C et 20 cm<sup>-1</sup>, qui aboutissent aux mêmes conclusions, sont donnés dans en annexe 7. Le bon accord sur les concentrations des alcalins permet de bien rendre compte du pH, qui résulte d'une compétition entre les effets de l'interdiffusion et le pouvoir tampon du Tris. Les concentrations en silicium sont cohérentes avec un terme d'affinité basé sur une phase de silice (cristobalite β). Comme attendu, le calcium est sous-estimé car il n'est relâché que par dissolution. Les concentrations en Al en solution sont quant à elles très faibles, à cause de la précipitation d'analcime.



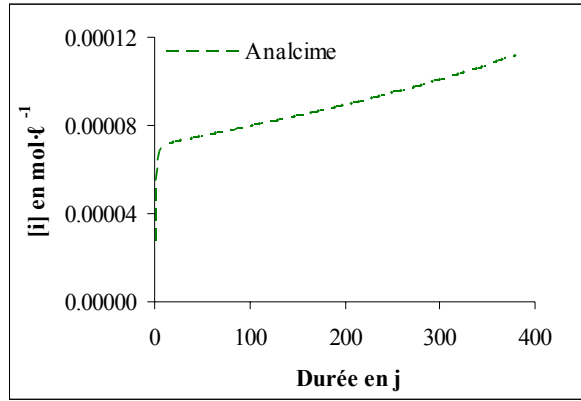


Figure 94 : Résultats expérimentaux et simulés de l'expérience en Tris, à 50°C et 20  $\text{cm}^{-1}$ .

L'intégralité des résultats de l'expérience à 50°C et 100  $\text{cm}^{-1}$  est disponible en annexe 7. La Figure 95 montre qu'à fort S/V, le pouvoir tampon du Tris est limité et le pH devient de plus en plus basique. Il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales et simulées pour les concentrations en alcalins et le pH. En revanche, malgré la précipitation d'Analcime, limitée du fait des faibles concentrations en aluminium, l'écart entre les concentrations en silicium données par le code et par les expériences est élevé. Ce point sera discuté plus en détail par la suite, car les expériences en eau pure aboutissent aux mêmes constats. La formation de gyrolite permet de bien rendre compte des concentrations en calcium. Les carbonates de calcium observés sur les échantillons, ne précipitent pas dans la simulation, car en l'absence de données sur les carbonates en solution, ceux-ci n'ont pas été introduits.

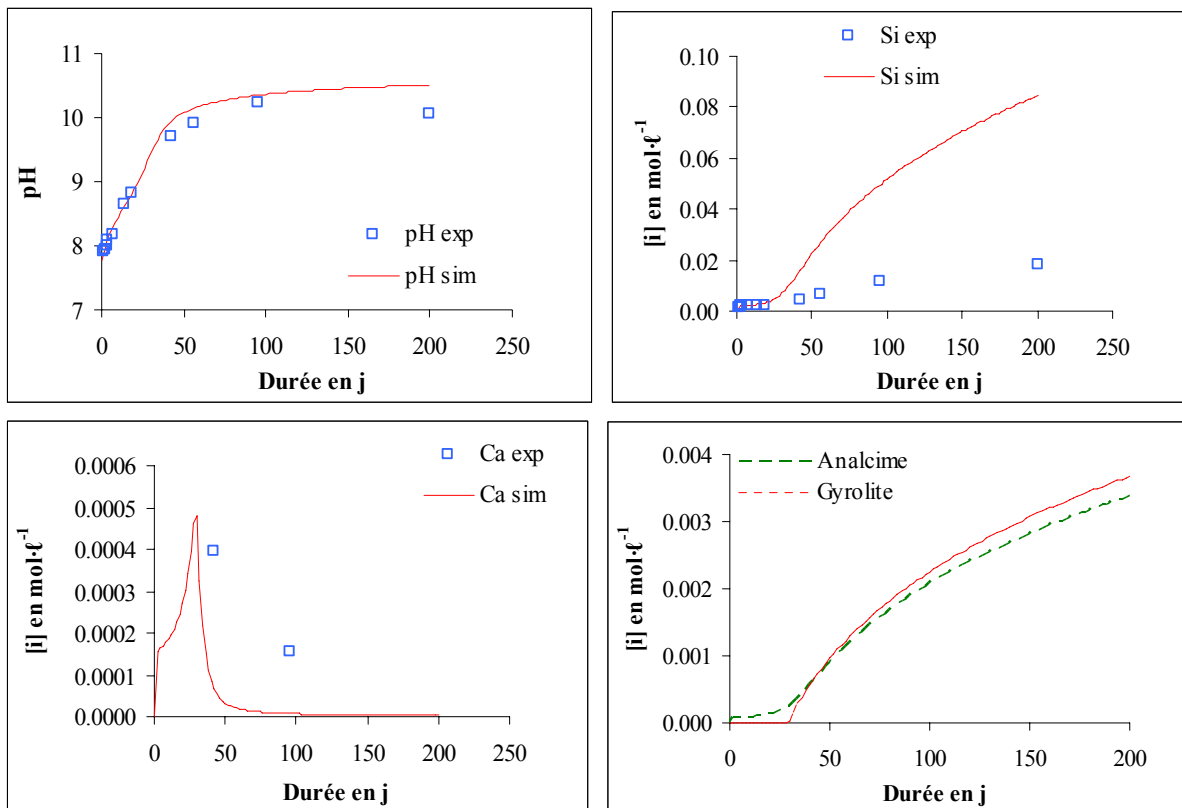


Figure 95 : Résultats expérimentaux et simulés de l'expérience en Tris, à 50°C et 100  $\text{cm}^{-1}$ .

▪ Etude de sensibilité

Afin d'estimer les incertitudes induites par les différents termes du modèle, une étude de sensibilité a été réalisée à partir de l'expérience à 50°C et 20 cm<sup>-1</sup>. Les trois paramètres pris en compte sont :

- La vitesse initiale  $V_0$
- La vitesse de diffusion  $k_0$
- La phase qui contrôle le terme d'affinité (*y-term*).

Les tests effectués sont récapitulés dans le Tableau 57.

	Modèle	Limite Inférieure	Limite supérieure	Variation
$V_0$ (50°C, pH 8) en g·m <sup>-2</sup> ·j <sup>-1</sup>	4,3·10 <sup>-2</sup>	3,3·10 <sup>-2</sup>	5,3·10 <sup>-2</sup>	± 25 %
$k_0$ en mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	4·10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	± 25 %
<i>y-term</i>	Cristobalite β logK = 3,0053 (25°C)	Calcédoine logK = 3,7281 (25°C) Quartz logK = 3,9993 (25°C)	SiO <sub>2</sub> amorphe logK = 2,7136 (25°C)	± 100 % sur [Si] à l'équilibre

Tableau 57 : Valeurs des paramètres ( $V_0$ ,  $k_0$  et *y-term*) prises en compte dans l'étude de sensibilité.

L'influence de la vitesse initiale  $V_0$  est représentée sur la Figure 96. Les valeurs varient de ± 25 % par rapport à la valeur entrée dans le modèle.

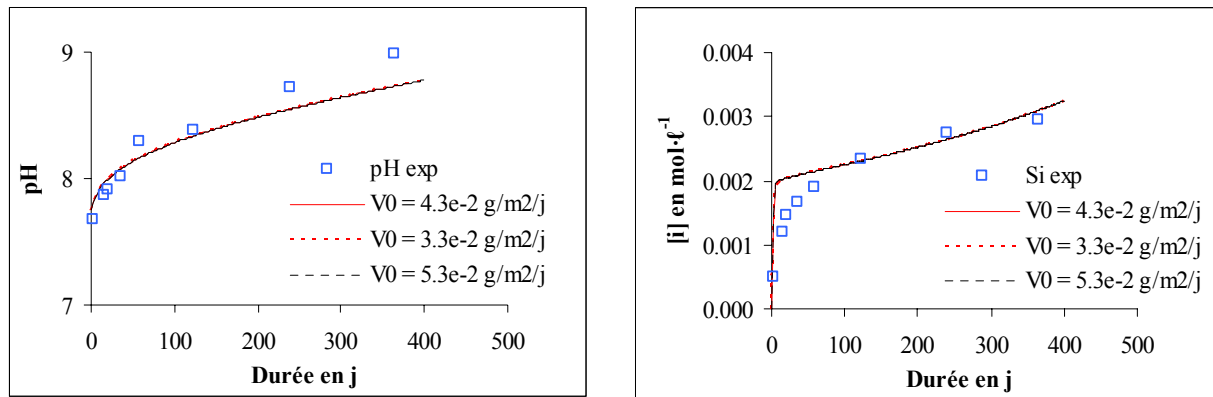


Figure 96 : Influence du paramètre  $V_0$  (constante de vitesse initiale) sur les simulations de l'expérience en Tris, à 50°C et 20 cm<sup>-1</sup>.

Les résultats montrent que le paramètre  $V_0$  a très peu d'influence sur l'évolution du pH et des concentrations. Les expériences menées mettent en jeu des rapports S/V élevés. Les concentrations en silicium en solution augmentent rapidement et la vitesse est alors contrôlée par le terme d'affinité. Le régime de vitesse initiale ne joue donc que dans les premiers instants de l'altération.

La Figure 97 exprime l'influence de la vitesse de diffusion. Les valeurs sont éloignées de ± 25 % de la valeur fixée dans le modèle.

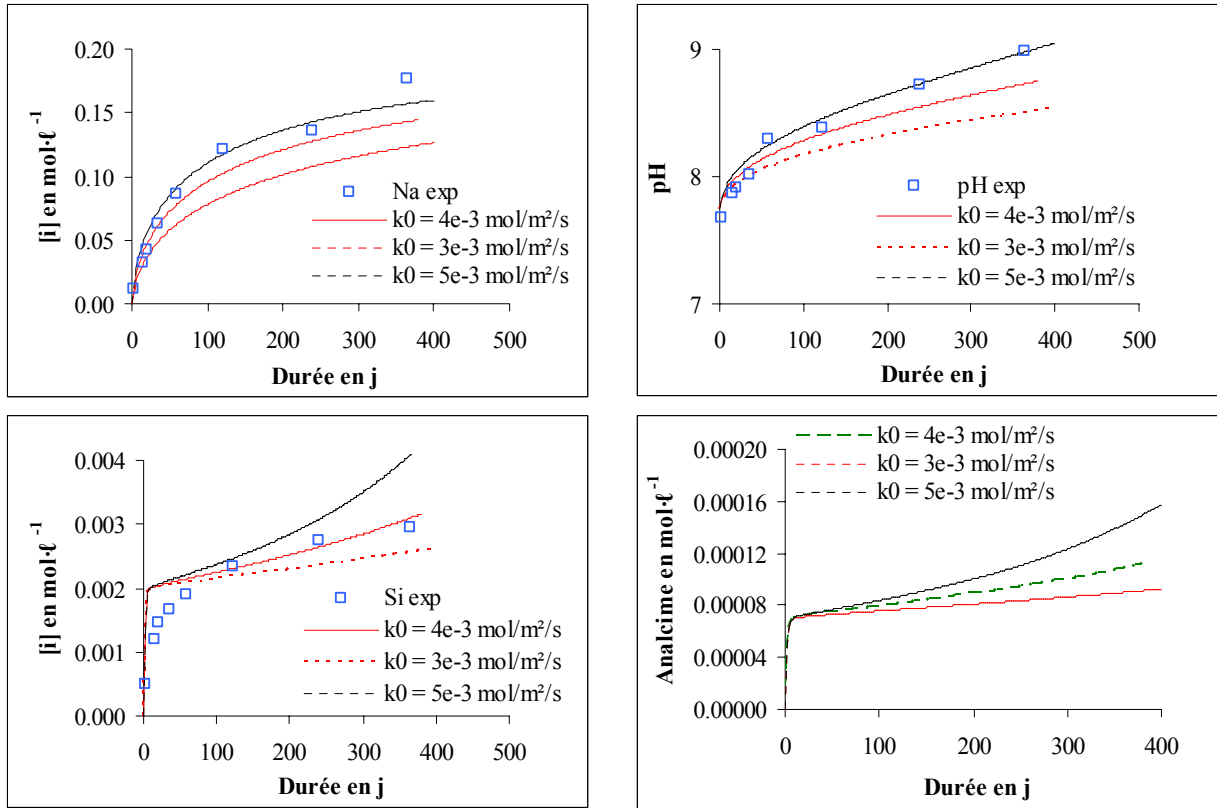
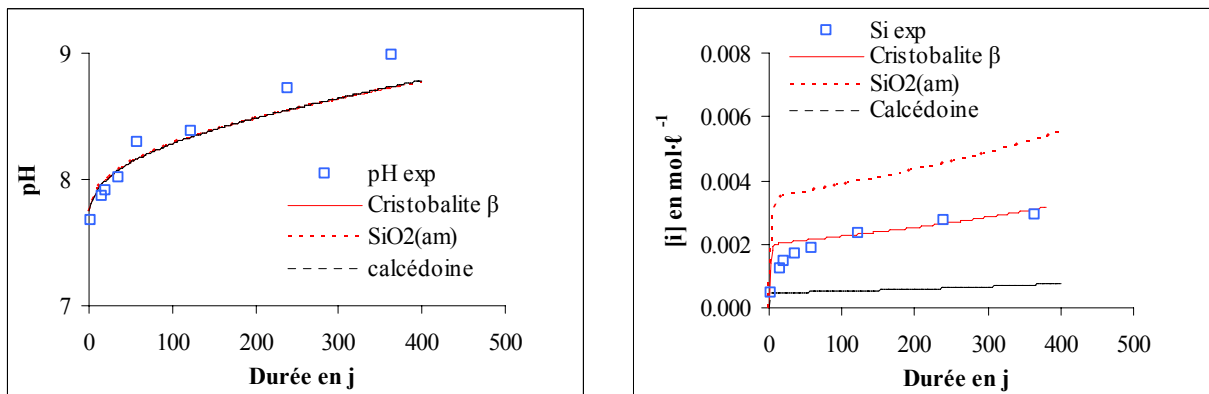


Figure 97 : Influence du paramètre  $k_0$  (constante de diffusion) sur les simulations de l'expérience en Tris, à 50°C et 20 cm<sup>-1</sup>.

Une variation de 25 % sur la valeur du coefficient de diffusion engendre une variation de 0,2 – 0,3 unité pH, soit 2,5 - 3,4 % de la valeur finale du pH. **L'influence de la cinétique de diffusion n'est donc pas négligeable** sur le pH, qui est un paramètre lui-même important puisqu'il joue sur les concentrations en silicium. Ces dernières déterminent la quantité de phases secondaires (analcime). La loi de diffusion nécessite donc d'être paramétrée de manière fine et précise.



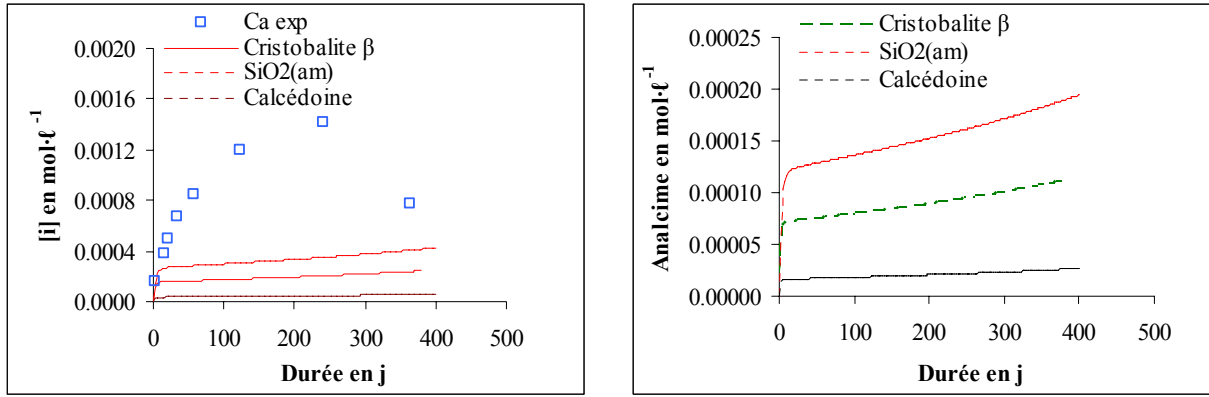


Figure 98 : Influence du paramètre  $\gamma$ -term sur les simulations de l'expérience en Tris, à 50°C et 20 cm<sup>-1</sup>.

Le **choix de la phase de silice qui contrôle le terme d'affinité** dans la loi de dissolution du réseau (Figure 98) a lui aussi une **influence non négligeable**, dans la mesure où il détermine les concentrations en silicium et en calcium en solution, et de ce fait la quantité de phases secondaires (analcime) formées. L'introduction de la silice amorphe et de la calcédoine induit une variation de 17 et 41 % respectivement sur les valeurs finales de ces trois paramètres. En revanche, le terme d'affinité ne joue pas, même de manière indirecte, sur le pH et à travers lui sur les concentrations en alcalins.

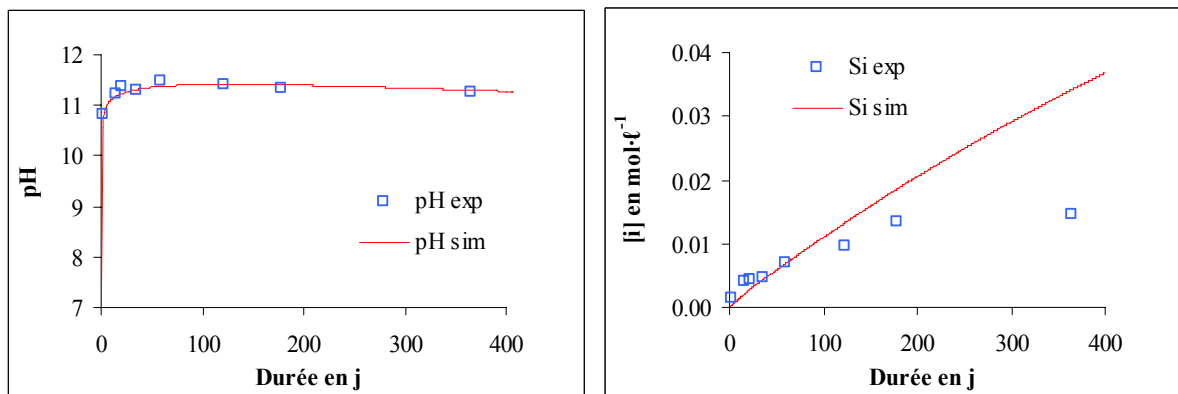
### b. Expériences en eau pure

Les conditions des expériences en eau pure sont mentionnées dans le Tableau 58. La totalité des résultats est disponible en annexe 7. Par souci de lisibilité, seule l'expérience à 50°C et à 20 cm<sup>-1</sup> est insérée dans le corps du texte, car elle est représentative de toutes les autres.

	1	2	3	4
Solution	Eau pure			
Température °C	12	30	50	50
S/V en cm <sup>-1</sup>	100	10	20	100
C <sub>verre</sub> en g·l <sup>-1</sup>	61,164	14,523	36,036	64,516
S <sub>spécifique</sub> en m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	0,1635	0,0680	0,0550	0,1550

Tableau 58 : Conditions expérimentales des expériences en eau pure.

#### ▪ Résultats du modèle





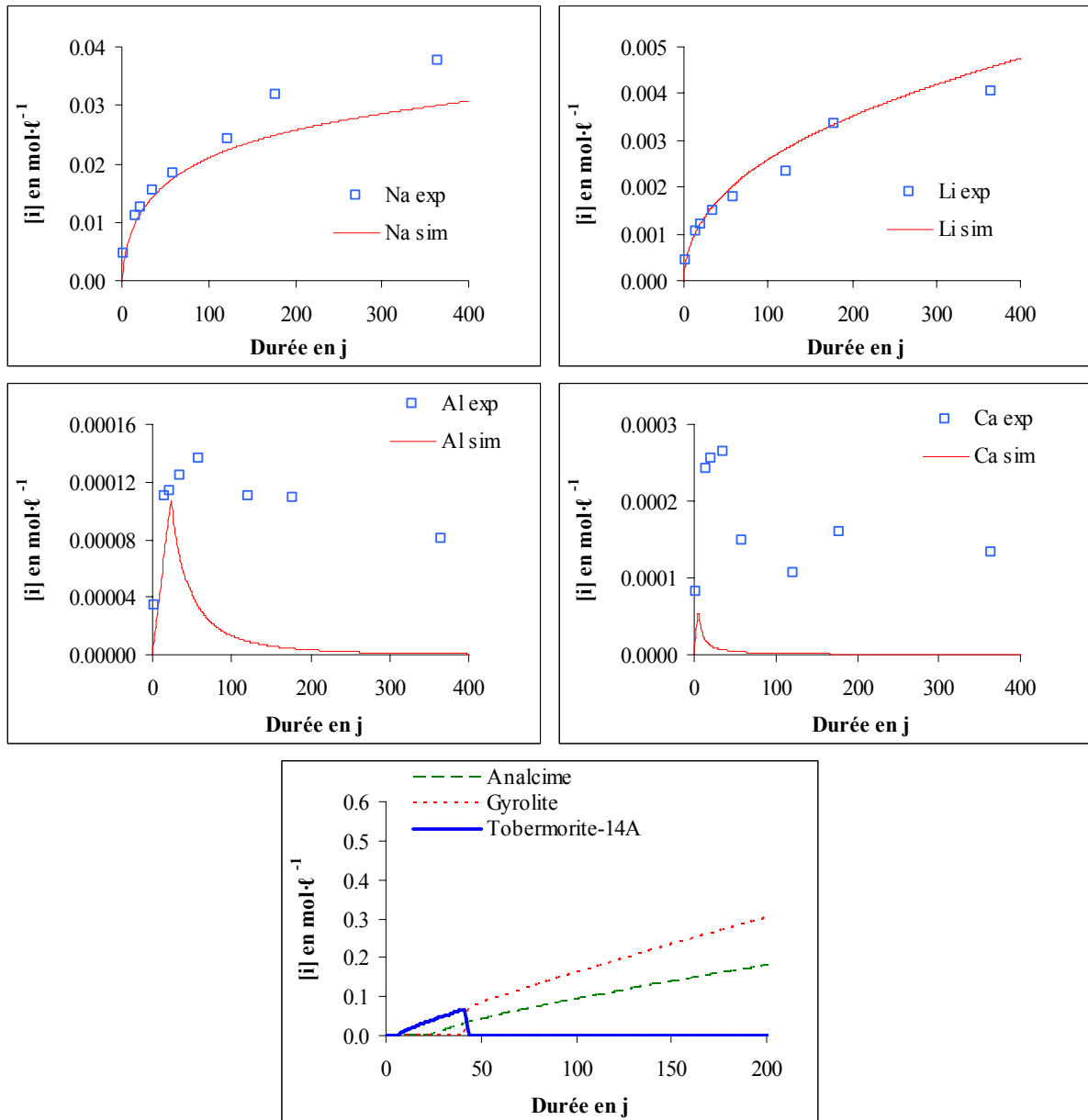


Figure 99 : Résultats expérimentaux et simulés de l'expérience en eau pure, à 50°C et 20 cm<sup>-1</sup>.

Dans ces conditions, les concentrations en alcalins (Na, Li) sont bien simulées (Figure 99), ce qui prouve que le jeu de paramètres déterminés à partir de nombreuses expériences permet de modéliser avec précision les concentrations en alcalins et le pH en solution. En ce qui concerne les concentrations en calcium et aluminium, elles sont contrôlées par la précipitation de phases de type zéolite et silicate de calcium hydraté. Les écarts observés peuvent provenir du choix des phases prises en compte, qui n'ont pas exactement la même composition que celles formées dans l'expérience et donc le même logK et/ou d'effets cinétiques non considérés dans la simulation.

Pour ces essais également, les écarts sur les concentrations en silicium augmentent au cours du temps, lorsque le pH est élevé. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- Nous disposons de peu d'informations sur le comportement de la silice à pH très basique et sur les éventuels phénomènes de condensation (formation de gel de silice) [Iler, 1979].
- La détermination du produit ionique des phases de silice dépend de l'espèce  $H_4SiO_4$ , qui est majoritaire à des valeurs de pH inférieures à 9,7 à 12°C, 9,5 à 30°C et 9,3 à

50°C, mais très minoritaire aux pH supérieurs. La présence en solution de quantités élevées de sodium conduit à la formation de complexes tels que  $\text{NaHSiO}_3(\text{aq})$ , qui rendent plus soluble la phase de silice considérée. Les incertitudes sur les très faibles concentrations de l'espèce  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  à fort pH et sur la formation éventuelle ou non de ces complexes engendrent des incertitudes sur la concentration théorique d'équilibre.

- La phase qui limite la vitesse de dissolution du réseau silicaté peut évoluer avec le pH. A pH très basique, le calcium devient très insoluble et peut avoir une influence sur le comportement du silicium. Toutefois, la recherche d'une phase composée de calcium et de silicium (et même d'aluminium), de stoechiométrie et de logK uniques et capable de rendre compte des concentrations de ces éléments sur toute la gamme de pH étudiée n'a pas été fructueuse.

- Etude de sensibilité

Cette étude a été réalisée sur l'expérience en eau pure à 50°C et 20 cm<sup>-1</sup>. Le paramètre important à tester dans le cas des expériences en eau pure est la **nature de la phase de silice prise en compte dans le terme d'affinité** et qui contrôle les concentrations en silicium (mais aussi en calcium et en aluminium). Dans la mesure où la simulation n'en rend pas bien compte lorsque l'on choisit la phase de cristobalite β (pourtant pertinente dans le cas des expériences à pH faiblement basique), il était donc nécessaire de vérifier si d'autres phases de silice se révélaient plus adéquates.

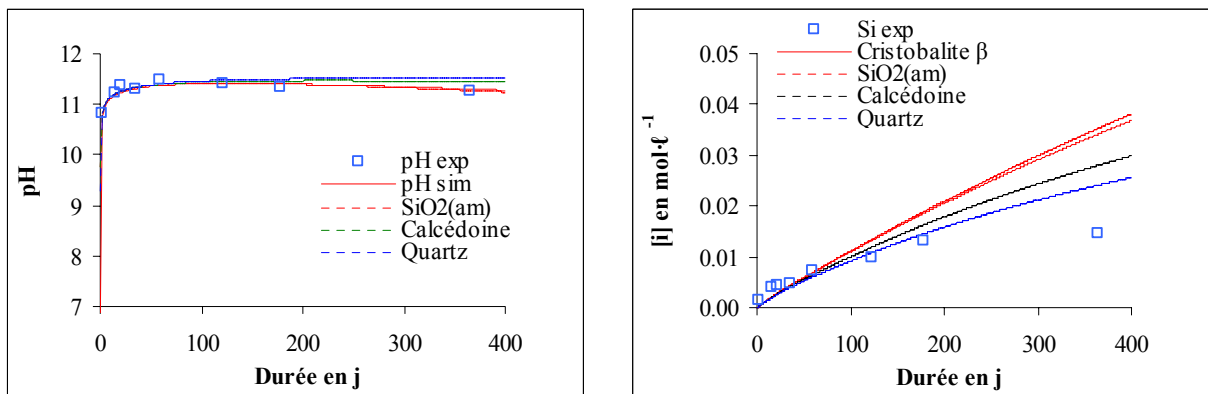


Figure 100 : Influence du paramètre  $\gamma$ -term sur la simulation de l'expérience en eau pure à 50°C et à 20 cm<sup>-1</sup>.

Les résultats (Figure 100) montrent que le choix de la calcédoine et du quartz induit une variation respective de 19 et 30 % sur les concentrations en silicium par rapport à la cristobalite β. Cependant, même le quartz, très insoluble, ne permet pas de bien simuler ces concentrations et de rendre compte du plateau observé entre 180 et 365 jours. L'erreur sur les valeurs finales est de 150 % dans le cas de la cristobalite β et se réduit à 75 % dans le cas du quartz.

### C. Couplage avec l'environnement : modélisation des expériences en eau de mer

Les études expérimentales ont montré que, exception faite du pH, la composition de la solution avait une influence négligeable sur les coefficients de diffusion et sur la vitesse initiale. Le même jeu de paramètres que précédemment peut donc être utilisé pour modéliser les expériences en eau de mer. Le choix des phases est orienté par les observations des échantillons altérés au laboratoire et des blocs de verre archéologique.

Les conditions expérimentales sont données dans le Tableau 59.

	1	2	3
<b>Solution</b>	Eau de mer		
<b>Température °C</b>	50		
<b>S/V en cm<sup>-1</sup></b>	20	50	100
<b>C<sub>verre</sub> en g·l<sup>-1</sup></b>	36,033	32,258	60,622
<b>S<sub>spécifique</sub> en m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup></b>	0,0555	0,1550	0,1635

**Tableau 59 : Conditions expérimentales des expériences en eau de mer.**

#### ▪ Résultats du modèle

Les résultats de l'expérience à 20 cm<sup>-1</sup> sont présentés sur la Figure 101. Les figures des autres expériences sont en annexe 7.

Les concentrations en lithium et le pH simulés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux dans les deux expériences. Les concentrations en magnésium sont bien ajustées par la précipitation de brucite et de saponite-Mg. Lorsque tout le magnésium a précipité, la brucite se dissout au profit de la saponite-Mg (cf. expérience à 50 cm<sup>-1</sup>).

On observe à nouveau une divergence sur les concentrations en silicium, qui peut être assimilée aux écarts constatés dans les expériences précédentes. Mais il faut également noter que la composition de la saponite de la base de données (Mg<sub>3,165</sub>(Si<sub>3,67</sub>, Al<sub>0,33</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) n'est pas identique à la stevensite caractérisée sur les verres des Embiez ((1/2Ca, Na, K)<sub>0,23</sub>(Mg<sub>2,35</sub>, Fe<sup>III</sup><sub>0,13</sub>, Al<sub>0,19</sub>)(Si)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O), ce qui peut jouer sur les bilans de matière :

- Les rapports Si/Al sont de 11 pour la saponite-Mg de la base de données et de 21 pour la phase caractérisée. Or l'aluminium est entièrement consommé par les phases secondaires et constitue l'élément limitant leur formation. Pour une même quantité d'aluminium consommé, la quantité de silicium associée à la précipitation sera presque deux fois moindre dans la cas de la phase de la base de données.
- Les rapports Si/Mg sont également différents et valent 1,16 pour la saponite-Mg de la base de données et 1,70 pour la phase des verres archéologiques. Une même quantité de magnésium va mobiliser moins de silicium pour former la saponite de la base de données que celle observée sur les échantillons.
- Les logK peuvent également être différents. Or ils jouent sur la quantité de phases secondaires formées et sur les concentrations en magnésium, aluminium et silicium.

Ces considérations sur le choix des phases secondaires sont prises en compte dans l'étude de sensibilité sur les paramètres du modèle.

Les concentrations en calcium dans l'expérience peuvent être influencées par la précipitation de carbonates. Or dans les simulations, les ions carbonates présents initialement en solution sont rapidement consommés par la formation de calcite (légère décroissance initiale du

calcium), et ne sont pas réalimentés au fur et à mesure, contrairement aux expériences, ce qu'a confirmé l'expérience en boîte à gants (cf. Figure 69).

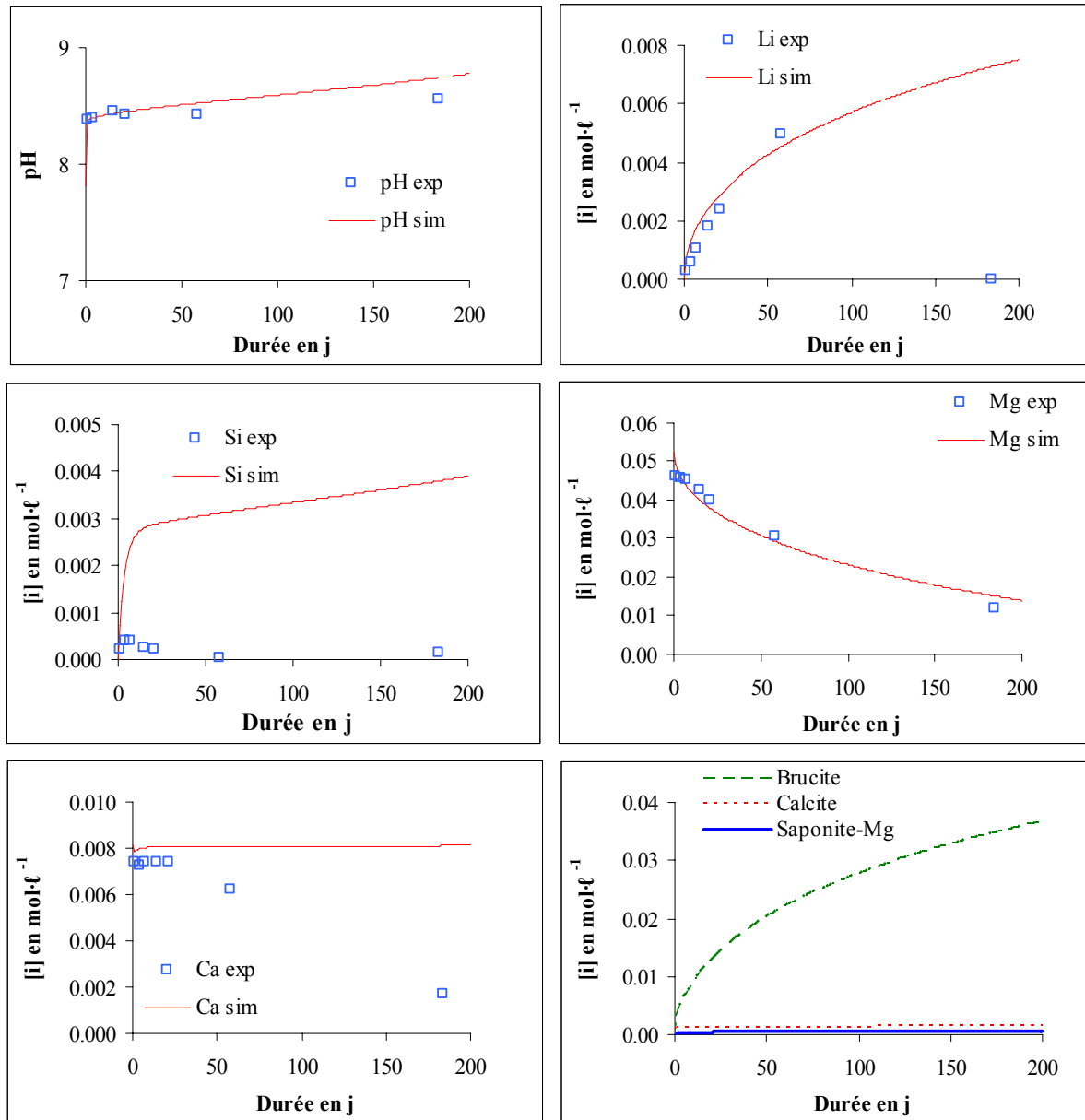
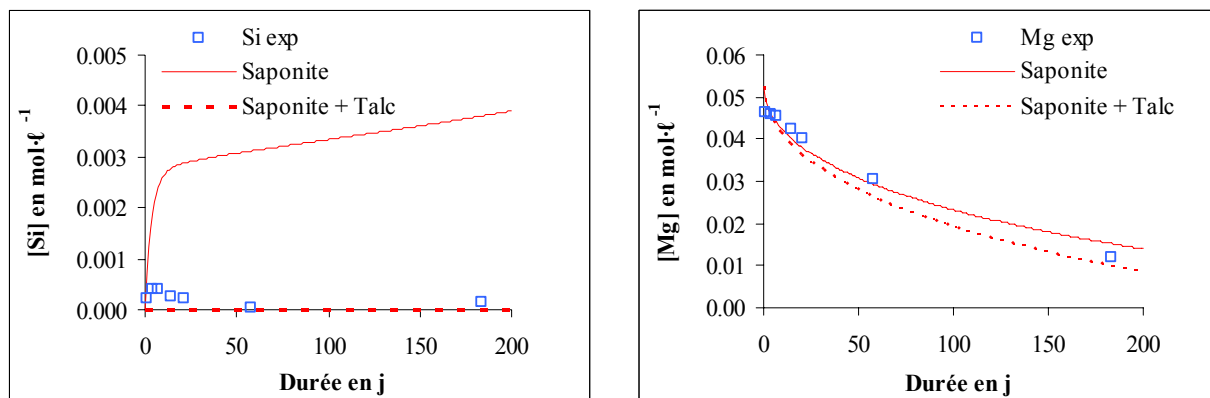


Figure 101 : Résultats expérimentaux et simulés de l'expérience en eau de mer, à 50°C et 20 cm<sup>-1</sup>.

▪ Etude de sensibilité

Afin de tester l'influence des phases précipitées, nous avons introduit dans la simulation de l'expérience en eau de mer, à 50°C et 20 cm<sup>-1</sup>, la phase de talc (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>OH<sub>2</sub>). Les résultats sont présentés dans la Figure 102.



**Figure 102 : Influence des phases secondaires sur les concentrations en silicium total et en magnésium dans la simulation de l'expérience en eau de mer, à 50°C et 20 cm<sup>-1</sup>.**

L'introduction du talc dans la simulation permet de ne pas assujettir la précipitation de phases à la présence d'aluminium. Dans ce cas-là, qui constitue un cas extrême (absence totale d'aluminium), le silicium est entièrement consommé et devient à son tour l'élément limitant. Ce test confirme que la précipitation d'une phase moins riche en aluminium (plus proche des minéraux caractérisés) permet de mieux simuler les concentrations en silicium, tout en gardant une bonne cohérence avec les concentrations en magnésium. En revanche, le logK d'une telle phase n'est pas connu et ne peut constituer qu'un paramètre d'ajustement.

#### **Bilan sur le modèle géochimique d'altération du verre archéologique**

- Le code simule avec précision le relâchement diffusif et rend compte fidèlement des évolutions de pH. Il devrait donc permettre de fournir des éléments de réponse sur la variabilité des épaisseurs de verre altéré lors du couplage chimie – transport.
- Il faut noter également un bon accord entre les phases observées dans les expériences en eau pure, dans le Tris, ainsi qu'en eau de mer et les simulations. Les zéolites et les CSH ne précipitent pas dans les expériences en eau de mer, ce qui est effectivement en accord avec les observations sur les verres des Embiez.
- Le code simule mal l'évolution des concentrations en calcium, principalement à cause de l'absence de données sur les carbonates en solution. Le problème ne se pose pas dans la modélisation de l'altération du bloc de verre *in situ* car la solution extérieure est renouvelée en permanence et la réalimentation en carbonates aqueux dans les fissures se fait uniquement par diffusion.
- Le code surestime les concentrations en silicium dissout : à pH élevé en eau pure, probablement à cause de phénomènes de condensation, des incertitudes sur la spéciation ou d'interactions avec le calcium et en eau de mer, du fait des écarts de stoechiométrie sur les smectites magnésiennes. Le bilan de matière peut en être légèrement faussé, au maximum d'un facteur 2. Dans un souci de se baser sur des constantes de solubilité existantes et sur des mécanismes simples, le modèle assume ses écarts majorants sur les concentrations en silicium.

## D. Couplage chimie – transport dans des fissures modèles

Une série d'expériences d'altération de fissures modèles en eau pure et en eau de mer a pour objectif d'étudier le couplage chimie – transport dans une fissure et de tester l'influence du paramètre ouverture ( $\leq 20$ , 100 et 250  $\mu\text{m}$  en eau de mer ; 100  $\mu\text{m}$  et pastilles non assemblées en eau pure) sur la chimie.

Les fissures modèles sont fabriquées à partir de deux pastilles de verre séparées par des cales en téflon, d'épaisseur calibrée. La fissure est maintenue par un grillage en téflon et repose sur un panier en téflon. L'ensemble est immergé dans un réacteur de type savillex® (Figure 103). La fissure est en position horizontale car, comme l'a montré [Chomat \(2008\)](#), cette orientation favorise le transport diffusif et permet de s'affranchir d'éventuels effets de gravité, visibles dans des expériences similaires réalisées sur le verre SON68 en position verticale à pH très basique.

Les pastilles, polies au micron, ont une surface géométrique de  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  et une épaisseur de 3 mm. Elles sont en contact avec un volume de 150 ml de solution. Le rapport S/V externe (surfaces externes et bordures des pastilles) est donc de  $0,31 \text{ cm}^{-1}$ , alors que le S/V interne est de  $\frac{2}{a}$  (a étant l'ouverture de la fissure).

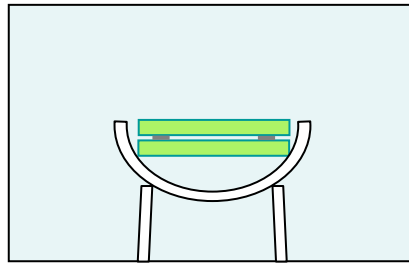


Figure 103 : Schéma du dispositif expérimental d'une fissure modèle.

Les conditions expérimentales sont mentionnées dans le Tableau 60. Elles permettent de tester l'influence de l'ouverture de la fissure en eau de mer et en eau pure. A la fin de l'expérience, les fissures sont rincées à l'eau milliQ et enrobées sous vide dans de la résine Buehler® Epothin®. Elles sont ensuite tronçonnées au milieu (parallèlement aux cales en téflon) et polies au micron pour être observées au MEB.

Référence	Solution	T °C	Ouverture $\mu\text{m}$	S/V interne $\text{cm}^{-1}$	Durée j
PP	Eau pure	50	$\infty$ (pastilles séparées)	-	278
FM100EP	Eau pure	50	100	200	282
FM0EM	Eau de mer	50	$\leq 20$ (pas de cales)	$\geq 1000$	282
FM100EM	Eau de mer	50	100	200	282
FM250EM	Eau de mer	50	250	80	282

Tableau 60 : Conditions des expériences d'altération des fissures modèles.

## 1. Résultats expérimentaux

### a. Analyses de solution

Les résultats des analyses de solution des expériences sur les fissures modèles sont présentés dans le Tableau 61.

Référence	Durée en j	Si	Na	Li	Ca	Mg	pH
PPEP	278	0,70	2,8	0,30	0,065		9,22
FM100EP	282	0,74	2,6	0,28	0,058		9,42
Référence	Durée en j	Si	Na	Li	Ca <sub>i</sub> - Ca <sub>t</sub>	Mg <sub>i</sub> - Mg <sub>t</sub>	pH
FM0EM	282	0,52		0,56	1,1	2,4	7,91
FM100EM	282	0,57		0,52	2,0	5,8	7,85
FM200EM	282	0,59		0,51	1,6	4,8	7,87

**Tableau 61 : Concentrations en solution en  $\text{mmol}\cdot\ell^{-1}$  dans les expériences sur les fissures modèles. L'incertitude sur les valeurs est de 5 % en eau pure et de 10 % en eau de mer. Ca<sub>i</sub> et Mg<sub>i</sub> sont les concentrations initiales en calcium et en magnésium dans l'eau de mer. Les concentrations indiquées (Ca<sub>i</sub> - Ca<sub>t</sub>) et (Mg<sub>i</sub> - Mg<sub>t</sub>) correspondent à la quantité d'élément consommée au cours du temps.**

Les analyses montrent que, même à faible rapport S/V, le processus diffusif reste prépondérant. Quelques calculs simples permettent de vérifier la cohérence des analyses de solution. En eau pure, le pH augmente très rapidement et se stabilise autour de 9,2 – 9,4. Si on suppose que ce pH est constant au cours de l'expérience, alors le coefficient de diffusion attendu est de  $(9 \pm 1) \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . En considérant un rapport S/V global de  $0,021 \text{ m}^2 \cdot \ell^{-1}$ , on devrait avoir une concentration en lithium de  $0,056 \pm 0,003 \text{ mmol}\cdot\ell^{-1}$ . Ces valeurs sont très inférieures aux valeurs analysées (d'un facteur 5 environ). De plus, ce calcul fait l'approximation que le pH interne est identique à celui de la solution extérieure. Or le pH risque d'augmenter au sein de la fissure, ce qui surestime les concentrations calculées. Il faudrait un pH d'environ 6,2 pour pouvoir justifier ces concentrations. La seule explication valable tient à l'état de surface des pastilles. Prendre en compte la surface géométrique suppose une surface absolument lisse. Or le polissage, imparfait, conduit à la création d'une rugosité. Un facteur 5 correspond tout de même à une rugosité très élevée. Il en est de même pour les fissures modèles en eau de mer, où le coefficient de diffusion à 50°C et pH 7,9 est de  $3,9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à une concentration en lithium de  $0,12 \text{ mmol}\cdot\ell^{-1}$  avec une contribution de la surface externe de  $0,07 \text{ mmol}\cdot\ell^{-1}$ . Dans ce cas, on a également presque un facteur 5 d'écart. La modélisation testera les deux cas, celui d'une surface géométrique et celui d'une surface corrigée d'un facteur de rugosité de 5.

En ce qui concerne le silicium, les concentrations sont inférieures à la concentration d'équilibre avec la cristobalite  $\beta$  ( $1,9 \text{ mmol}\cdot\ell^{-1}$  à 50°C et pH 7,9) dans les expériences en eau de mer. L'état de saturation ne semble pas être atteint. Si le verre s'altère en vitesse initiale pendant toute la durée de l'expérience, on peut calculer les concentrations en silicium attendues. A un pH de 7,9, la vitesse est de  $3,96 \cdot 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ , soit une concentration totale en silicium de  $2,76 \text{ mmol}\cdot\ell^{-1}$  (et une contribution de la surface externe de  $1,65 \text{ mmol}\cdot\ell^{-1}$ ). Ces valeurs dépassent ou avoisinent les concentrations théoriques à saturation de la cristobalite  $\beta$ , d'autant plus si l'on corrige la surface géométrique d'un facteur de rugosité ou si le pH augmente. Les concentrations analysées sont inférieures à cette concentration d'équilibre, ce qui peut s'expliquer par la précipitation de phases secondaires.

### b. Couplage chimie – transport

Les résultats des deux expériences en eau pure présentent peu de différences au niveau des concentrations (Tableau 61) et les analyses de solution globales ne permettent pas de mettre en évidence un fort couplage chimie – transport pour cette ouverture de fissure.

En eau de mer, les pH sont identiques quel que soit l'écartement des pastilles (Tableau 61). Les concentrations sont également proches, aux incertitudes près. Seules, les concentrations en magnésium sont significativement inférieures pour l'ouverture de fissures la plus petite. Cependant, il faut noter que la fissure constituée de deux pastilles maintenues l'une contre l'autre s'est fracturée au cours de l'expérience pour des raisons que nous ne pouvons expliquer précisément (choc thermique du à la température de la solution, contraintes liées à la précipitation de carbonates, choc...). La surface réactive a donc augmenté.

### c. Caractérisation des produits d'altération

En eau pure, on observe essentiellement une couche de verre hydraté et très peu de phases secondaires (Figure 104).

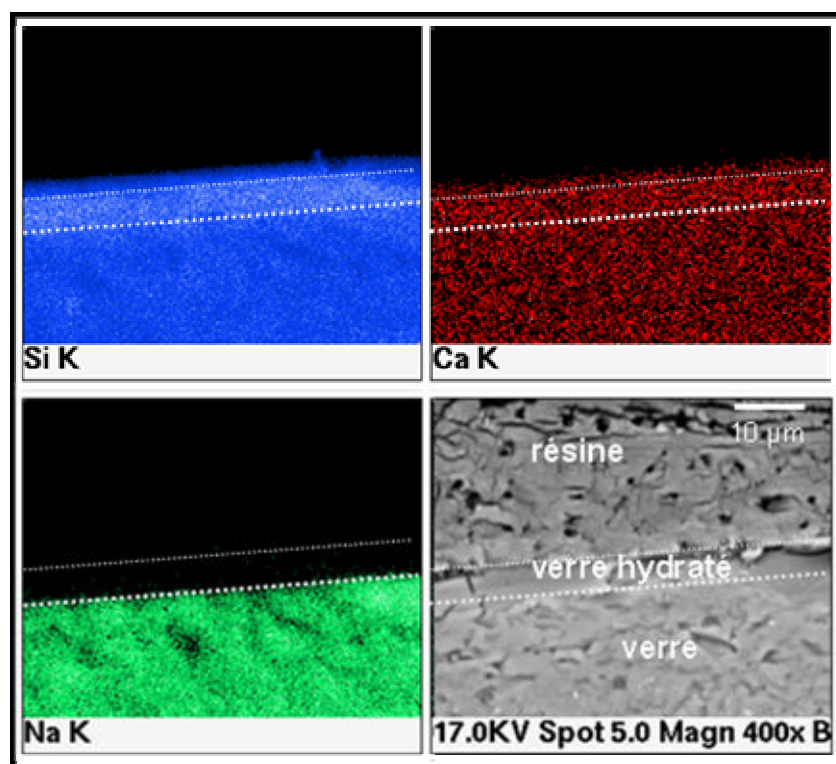


Figure 104 : Cartographie élémentaire EDS des couches d'altération présentes dans la fissure modèle altérée en eau pure à 50°C et d'ouverture 100 µm.

En eau de mer, quelle que soit l'expérience, toutes les fissures présentent les mêmes couches d'altération (Figure 105). Les observations et les analyses EDS montrent qu'il s'agit d'une couche de verre hydraté, de phases riches en Mg et Si, probablement de la famille des smectites, et des carbonates de calcium. Les argiles se présentent également sous formes de lamines d'altération, qui se détachent lors du séchage et de l'enrobage de l'échantillon (Figure 106). Les carbonates forment des amas qui peuvent boucher l'intégralité de la fissure (Figure 107).



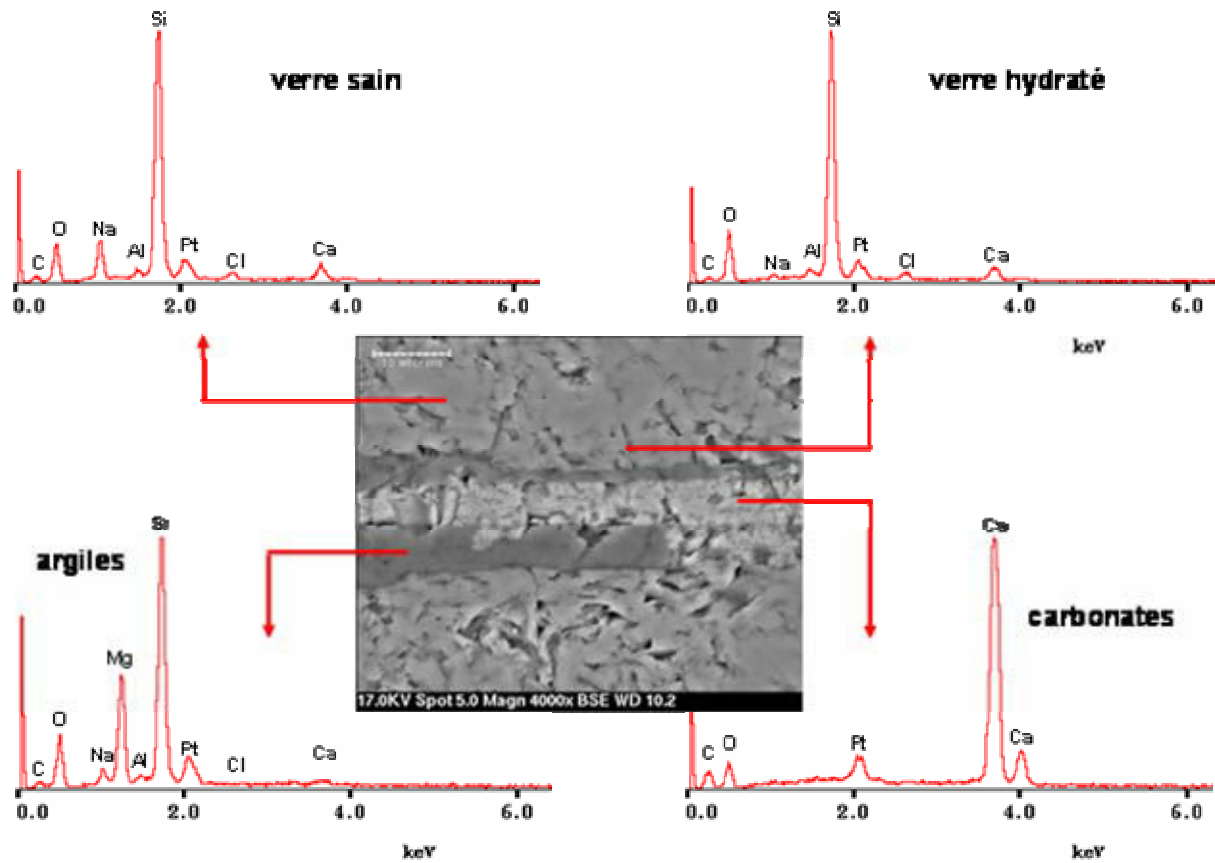


Figure 105 : Microphotographie et analyses EDS des différents produits d'altération présents dans la fissure de l'expérience FM0EM.

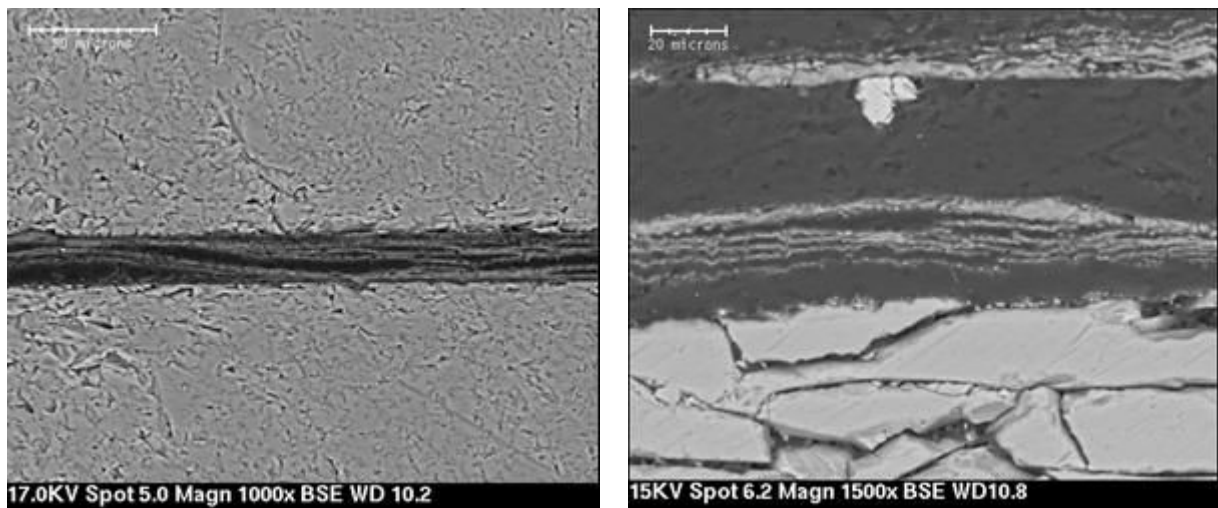


Figure 106 : Microphotographies des lamines de produits d'altération (smectites) dans les expériences FM0EM et FM100EM respectivement.

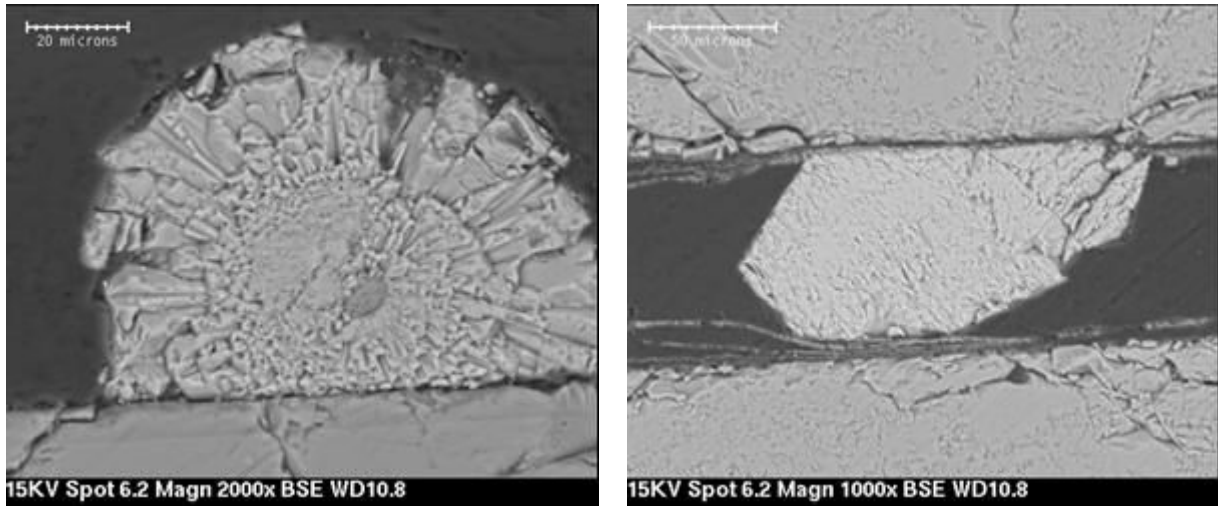


Figure 107 : Microphotographies des carbonates dans l'expérience FM100EM.

Comme indiqué précédemment, les pastilles de l'expérience FM0EM se sont fracturées lors de leur altération (Figure 108). Malheureusement, l'évolution de cette fissuration n'a pas été suivie au fil de l'expérience. Les nouvelles fissures formées se sont, elles aussi, altérées (Figure 109). Une seconde expérience dans des conditions identiques a été relancée, sur une durée de 6 mois. Elle ne présente pas de fissures. Ce phénomène non reproductible nous permet cependant d'étudier des fissures d'ouverture très faible.



Figure 108 : Photographie prise au microscope de l'ensemble de la fissure modèle composée de 2 pastilles de verre horizontales, qui se sont fissurées au cours de l'expérience.

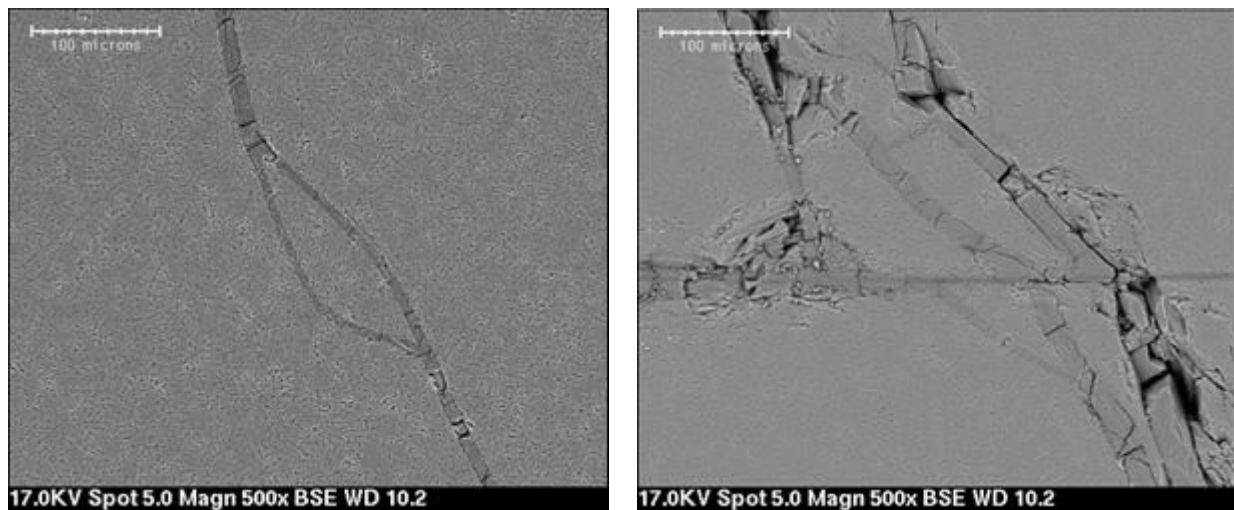


Figure 109 : Microphotographies des fissures développées lors de l'expérience FM0EM.

Ces petites fissures présentent des motifs caractéristiques de ceux observés sur les verres archéologiques des Embiez (Figure 109). De plus, la précipitation des carbonates a tendance à

espacer les pastilles. L'écartement théorique des pastilles plaquées l'une contre l'autre peut alors atteindre jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ . En revanche, dans les nouvelles fissures, beaucoup plus contraintes, les ouvertures sont très faibles.

**Il est important de noter que les produits d'altération sont très comparables à ceux observés lors de la caractérisation des blocs de verre des Embiez. On constate également que les épaisseurs altérées dans les petites fissures sont majoritairement constituées de verre hydraté, comme sur les blocs de verre archéologique. On retrouve donc des résultats semblables au laboratoire et sur les échantillons altérés sur le long terme en milieu naturel. Cette cohérence augmente la confiance accordée aux expériences de laboratoire et sur la possibilité de les extrapoler sur des durées plus élevées.**

#### d. Epaisseurs d'altération

Les observations au MEB permettent de mesurer les épaisseurs d'altération des différentes couches. Dans toutes les expériences en eau de mer, on constate que les épaisseurs de verre hydraté sont de  $4 \pm 1 \mu\text{m}$  (au bout de 282 j), ce qui donne un coefficient de diffusion de  $(5,2 \pm 2,9) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . En utilisant la loi paramétrée de diffusion, le pH calculé correspondant est de  $7,6 \pm 0,6$ . Ce pH avoisine donc le pH de la solution d'eau de mer, qui se maintient au cours de l'expérience. Cela confirme le faible couplage chimie – transport pour ces ouvertures.

Dans les nouvelles fissures de l'expérience FM0EM, les épaisseurs totales sont comprises entre 3 et 16  $\mu\text{m}$ . Les épaisseurs de phases secondaires sont très faibles (de l'ordre du micron) et difficiles à mesurer précisément. L'épaisseur de verre hydraté sur une paroi de fissure varie donc entre 1 et 6  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond, en considérant que les fissures se sont formées dès le début de l'expérience, à des coefficients de diffusion allant de  $3,2 \cdot 10^{-20}$  à  $1,2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et à une gamme de pH de 6,8 à 10,3. Ne sachant pas à quel moment sont apparues les fissures, il n'est pas possible de savoir si c'est l'augmentation du pH qui permet d'expliquer les plus faibles épaisseurs ou un développement différé des fissures. Néanmoins, cette expérience met en évidence un couplage chimie – transport, dans la mesure où la contribution des mécanismes de diffusion et de dissolution diffère dans la fissure principale et dans les fissures secondaires, qui se distinguent essentiellement par leur ouverture plus faible et constante.

## 2. Modélisation des expériences

### a. Construction du maillage

L'expérience est représentée par deux zones (Figure 110) :

- La zone externe (zone\_ext) qui comprend la solution extérieure et le verre en contact avec celle-ci,
- La fissure modèle (zone\_int), constituée de la solution interstitielle et du verre. La fissure peut donc être vue comme un milieu poreux, donc la porosité est égale au volume de solution entre les deux pastilles et dépend donc de l'ouverture.

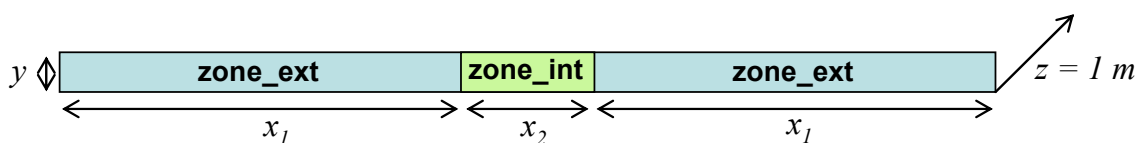


Figure 110 : Géométrie d'une fissure modèle dans Hytec.

Pour chaque zone, il nous faut définir le rapport S/V.

Dans l'expérience, le volume de solution externe ( $V_{sol\_ext}$ ) est de 150 ml, alors que le volume de solution interne ( $V_{sol\_int}$ ) est :

$$V_{sol\_int} = L \times l \times a \quad (132)$$

avec  $L$  la longueur et  $l$  la largeur des pastilles et  $a$  l'ouverture.

Le volume total de la zone interne est de :

$$V_{FM} = L \times l \times (2h + a) \approx L \times l \times 2h \quad \text{car } a \ll h \quad (133)$$

avec  $h$  la hauteur d'une pastille.

Les surfaces de verre en contact respectivement avec les solutions externe et interne sont :

$$S_{ext} = L \times l \times 2 + L \times h \times 4 + l \times h \times 4 = 18,5 \text{ cm}^2 \quad (134)$$

$$S_{int} = L \times l \times 2 = 12,5 \text{ cm}^2 \quad (135)$$

Lors de la construction du maillage, on conserve la dimension  $x_2 = L = 2.5 \text{ cm}$ .

D'après la relation  $V_{int} = x_2 \times y \times z \Leftrightarrow V_{FM} = L \times l \times 2h$ , on en déduit que :

$$y = \frac{L \times l \times 2h}{x_2 \times z} = 0,015 \text{ cm} \quad (136)$$

avec  $z$  la profondeur du maillage qui est fixée à 100 cm dans le code.

De même, de l'expression  $V_{ext} = 2x_1 \times y \times z \Leftrightarrow V_{sol\_ext} = 150 \text{ cm}^3$ , on peut déduire :

$$x_1 = \frac{V_{sol\_ext}}{2 \times y \times 100} = 50 \text{ cm} \quad (137).$$

Chaque zone se caractérise également par un coefficient de diffusion et une porosité. Le coefficient de diffusion du sodium à 50°C est de  $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Handbook, 1998]. Dans la zone externe, la porosité est de 1 ( $\omega_{ext} = 1$ ), alors que dans la zone interne, elle correspond au rapport entre le volume de la solution interstitielle sur le volume total de la fissure modèle.

$$\omega_{int} = \frac{V_{sol\_int}}{V_{FM}} = \frac{a}{2h + a} \approx \frac{a}{2h} \quad (138)$$

Le rapport S/V est le produit de la concentration de verre [verre] par sa surface spécifique  $S_S$ . Dans la zone externe :

$$S/V_{ext} = \frac{S_{ext}}{V_{sol\ ext}} = 0,1233\ cm^{-1} = 0,01233\ m^2 \cdot l^{-1} \quad (139)$$

et

$$S_{S\ ext} = \frac{S_{ext}}{V_{verre} \times \rho_{verre}} = 2 \cdot 10^{-4}\ m^2 \cdot g^{-1} \quad (140)$$

La concentration en verre de la zone externe vaut donc :

$$[verre]_{ext} = 61,65\ g \cdot l^{-1} \quad (141)$$

Dans la zone interne :

$$S/V_{int} = \frac{S_{int}}{V_{sol\ int}} = \frac{2}{a}\ cm^{-1} = \frac{0,2}{a}\ m^2 \cdot l^{-1} \quad (142)$$

$$S_{S\ int} = \frac{S_{int}}{V_{verre} \times \rho_{verre}} = 1,34 \cdot 10^{-4}\ m^2 \cdot g^{-1} \quad (143)$$

D'où :

$$[verre]_{int} = \frac{1492,5}{a}\ g \cdot l^{-1} \quad (144)$$

Les paramètres de la zone interne varient en fonction de l'ouverture et sont donnés dans le Tableau 62.

a en $\mu m$	1	10	100	250
a en cm	0.0001	0.001	0.01	0.025
$\omega_{int}$	0.00017	0.0017	0.0167	0.042
$S/V_{int}\ m^2/l$	2000	200	20	8
$[verre]_{int}\ g/l$	$14,925 \cdot 10^6$	$1,4925 \cdot 10^6$	$1,4925 \cdot 10^5$	$5,97 \cdot 10^4$

**Tableau 62 : Paramètres géométriques et chimiques des expériences de fissures modèles dans Hytec.**

Dans le cas où les pastilles ne sont pas assemblées :

$$S/V_{ext} = \frac{S_{ext}}{V_{sol\ ext}} = 0,2067\ cm^{-1} = 0,02067\ m^2 \cdot l^{-1} \quad (145)$$

$$S_{S\ ext} = \frac{S_{ext}}{V_{verre} \times \rho_{verre}} = 3,33 \cdot 10^{-4}\ m^2 \cdot g^{-1} \quad (146)$$

et

$$[verre]_{ext} = 62,07\ g \cdot l^{-1} \quad (147).$$

**b. Résultats des simulations en eau pure**

La fissure modèle d'ouverture 100  $\mu\text{m}$  altérée en eau pure à 50°C a été simulée en prenant en compte la surface géométrique (rugosité 1) et un facteur de correction de la rugosité de 5 (rugosité 5) déterminé à partir des calculs simples précédents (Figure 111). La simulation qui considère la surface géométrique rend mieux compte du pH et des concentrations en silicium que celle corrigée de la rugosité. Cela semble mettre en évidence une erreur expérimentale sur la mesure des concentrations en sodium. Les résultats montrent par ailleurs la précipitation de gyrolite au sein des fissures.

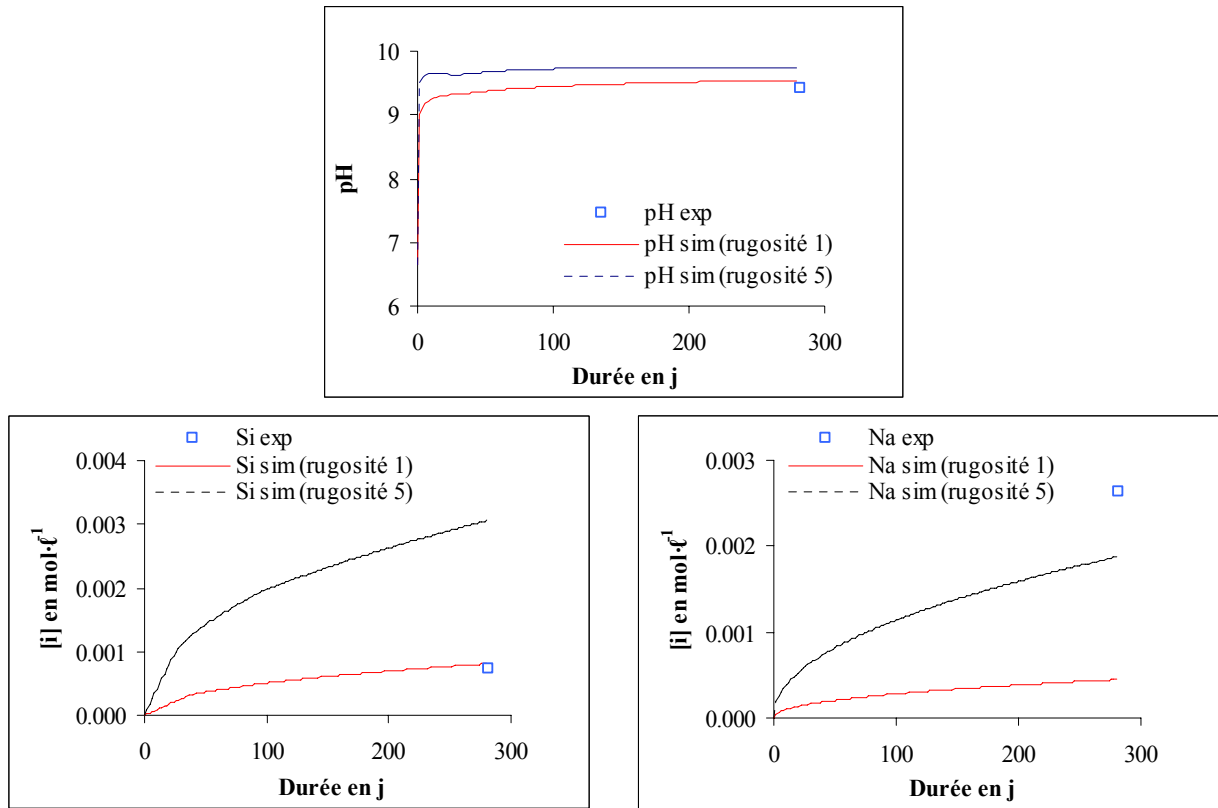
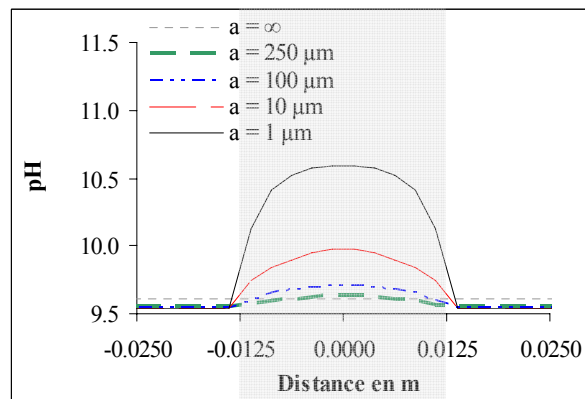


Figure 111 : Résultats expérimentaux et simulés de l'expérience fissure modèle en eau pure d'ouverture 100  $\mu\text{m}$  et à 50°C.

**c. Influence de l'ouverture de la fissure sur l'altération en eau pure**

Les différentes simulations font varier l'ouverture de la fissure, donc la porosité et le rapport S/V de la zone interne. Les résultats sont présentés dans la Figure 112.



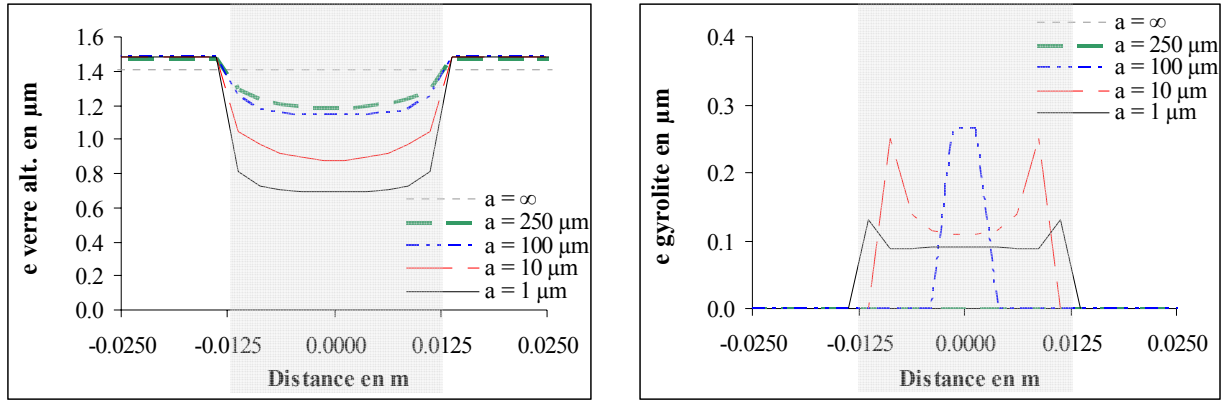


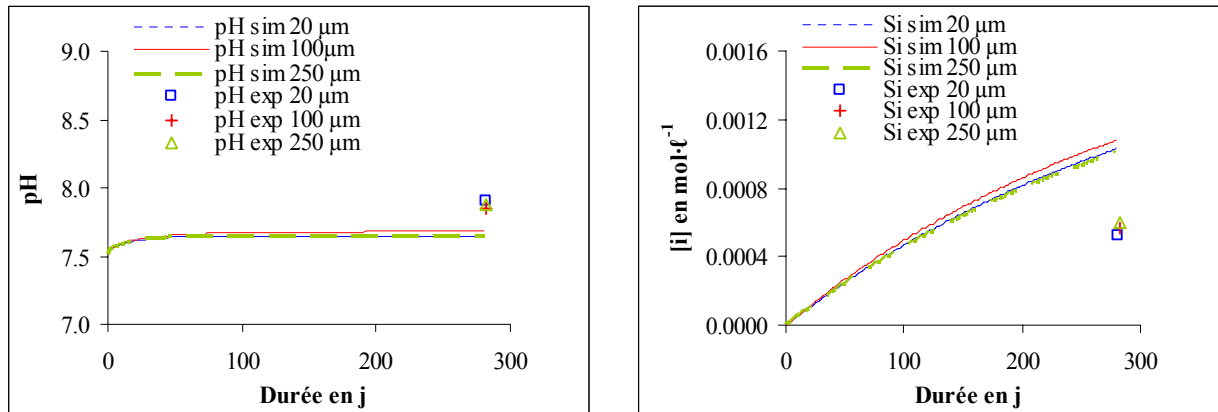
Figure 112 : Influence de l'ouverture de la fissure sur le pH et les épaisseurs équivalentes de produits d'altération à 50°C en eau pure au bout de 282 j. La zone grisée correspond à l'intérieur de la fissure. "a = ∞" signifie que les pastilles sont séparées l'une de l'autre.

Le pH en solution est en relativement bon accord avec le pH mesuré expérimentalement pour la fissure modèle d'ouverture 100 µm (respectivement 9,55 et 9,42). En revanche, le pH dans le cas où les deux pastilles sont séparées est légèrement supérieur à celui des fissures modèles (9,6) alors qu'il est légèrement inférieur dans l'expérience (9,22). Les valeurs restent tout de même relativement proches.

Les résultats montrent que plus l'ouverture de la fissure diminue, plus le pH augmente dans la fissure car le volume de solution est moins important et le transport se fait uniquement par diffusion. Cela conduit à des épaisseurs totales de verre altéré moins élevées. La gyrolite ne précipite que dans le cas des plus fines fissures où les états de saturation sont plus facilement atteints. Les épaisseurs les plus grandes se trouvent au centre dans le cas de l'ouverture de 100 µm et sur les bords dans le cas des fissures d'ouverture à 10 et 1 µm, car la formation de gyrolite est alors limitée par les flux d'éléments (Ca et Si) au centre.

#### d. Résultats des expériences en eau de mer et influence de l'ouverture de la fissure

Les fissures modèles d'ouverture 20, 100 et 250 µm altérées en eau de mer à 50°C ont été simulées. Les résultats (Figure 113) peuvent être comparés aux données expérimentales.





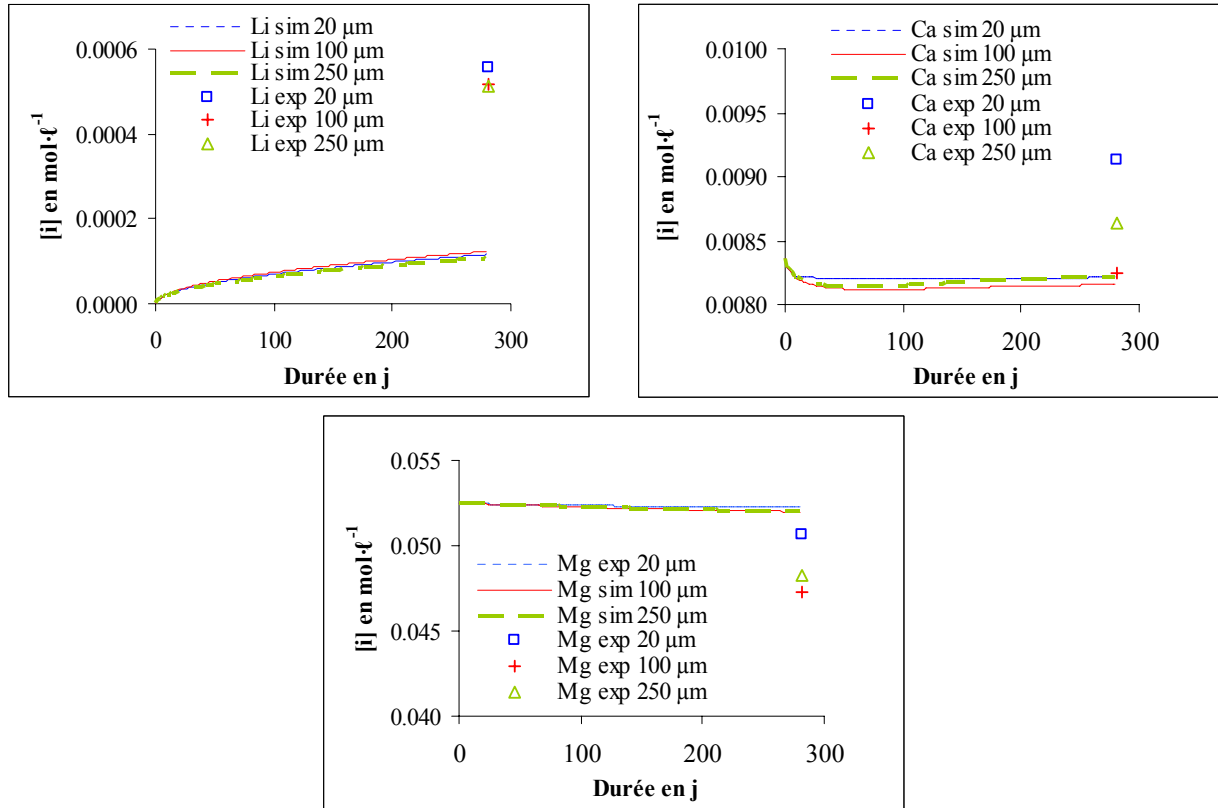
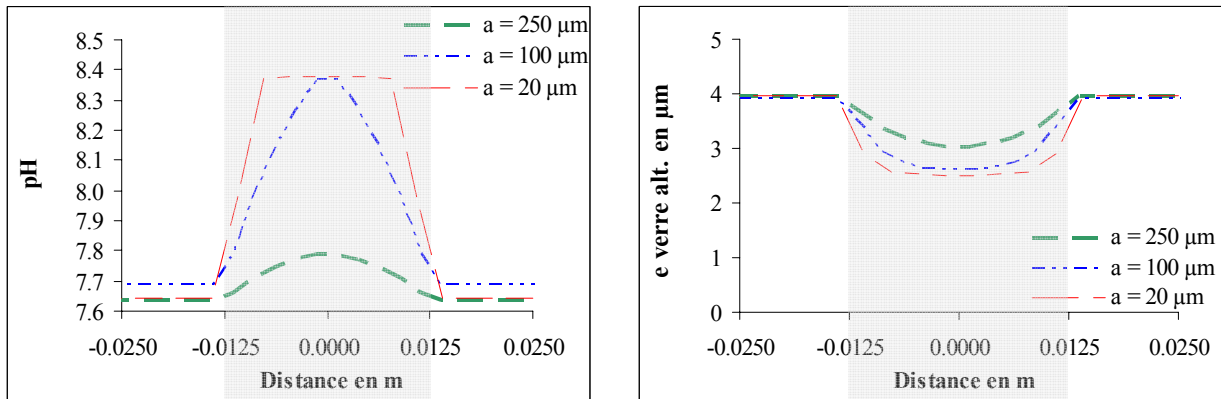


Figure 113 : Résultats expérimentaux et simulés des expériences de fissures modèles d'ouverture 20, 100 et 250  $\mu\text{m}$  altérées en eau de mer et à 50°C.

La Figure 113 montre que le pH expérimental et le pH modélisé sont en bon accord. En revanche, les concentrations en lithium sont très éloignées des valeurs analysées en solution, comme cela avait été constaté dans le cas des expériences en eau pure. La correction du facteur de rugosité de 5 conduit à des écarts très élevés sur le pH. Les concentrations en calcium sont très proches dans le cas de la fissure modèle d'ouverture 100  $\mu\text{m}$ . Pour les autres fissures, les différences entrent cependant dans les incertitudes sur l'analyse ( $\pm 10\%$ ). Il en est de même pour le magnésium. Les concentrations en silicium sont quant à elles légèrement supérieures ( $\sim$  facteur 2) dans le cas des valeurs simulées.

Ces résultats restent difficiles à interpréter à cause du peu de données (1 point d'analyse en fin d'expérience pour chaque fissure modèle). Mais la comparaison des épaisseurs équivalentes des différents produits d'altération (Figure 114), représentées en fonction de la géométrie de la fissure, dans la simulation et dans l'expérience, permet cependant de tester le modèle.





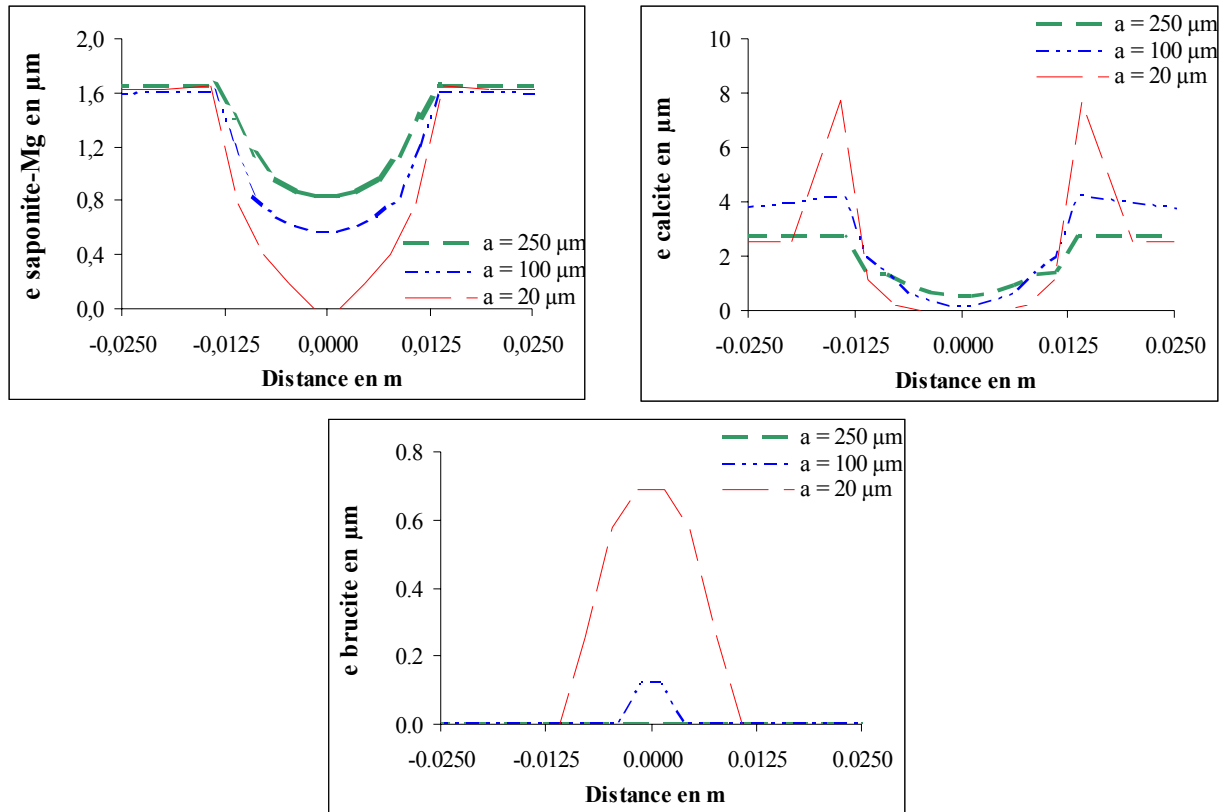


Figure 114 : Influence de l'ouverture de la fissure sur le pH et les épaisseurs de produits d'altération à 50°C en eau de mer au bout de 282 j.

Les épaisseurs totales de verre altéré mesurent entre 3 et 3,5  $\mu\text{m}$  dans les fissures selon l'ouverture (20, 100 et 250  $\mu\text{m}$ ) et 4  $\mu\text{m}$  à l'extérieur et sont en bon accord avec les observations ( $4 \pm 1 \mu\text{m}$ ). Les épaisseurs de saponite s'échelonnent entre 0 et 1,6  $\mu\text{m}$  en fonction de l'ouverture et de la position dans la fissure. Ces valeurs correspondent aux ordres de grandeur des observations, bien qu'il subsiste des incertitudes sur la porosité et la masse volumique de ces phases. En effet, les valeurs de masse volumique ne tiennent pas compte de la porosité de ces phases. Il précipite également de la brucite au sein des plus fines fissures (20  $\mu\text{m}$ ) mais en faible quantité ( $\sim 0,7 \mu\text{m}$ ). La formation de calcite a lieu principalement à l'extérieur de la fissure car les concentrations en carbonates dissous chutent rapidement dans les fissures et sont très faiblement renouvelées (uniquement par diffusion des éléments présents dans la solution extérieure). Les quantités de calcite sont difficiles à comparer dans la mesure où ce minéral précipite sous forme d'amas isolés dans l'expérience.

Les simulations des expériences de fissures modèles sont globalement en bon accord avec les observations. Les écarts les plus importants se situent au niveau des concentrations en alcalins mais proviennent probablement d'erreurs d'analyse. Ces expériences auraient mérité un suivi régulier des éléments relâchés en solution. L'observation des épaisseurs d'altération permet tout de même la comparaison des résultats simulés et expérimentaux. **Les différentes épaisseurs équivalentes (verre altéré, saponite, calcite) sont cohérentes, ce qui permet d'augmenter la confiance accordée au modèle.**

Ces résultats (Figure 114) permettent aussi de mettre en évidence un couplage entre la chimie et le transport. Plus l'ouverture diminue, plus le pH augmente au sein de la fissure et plus les épaisseurs totales de verre altéré sont faibles. Les épaisseurs de saponite diminuent également avec l'ouverture, au profit de la brucite favorisée par un pH plus élevé.

## E. Etude prospective sur le couplage chimie-transport en conditions d'altération

Cette étude se propose de tester l'influence de plusieurs paramètres sur l'altération d'une fissure dans des conditions identiques à celles du bloc, c'est-à-dire en eau de mer et à 15°C. La durée de la simulation est fixée à 1 an afin de limiter les temps de calculs. Ces résultats n'ont pas encore pour objet de discuter de l'altération du bloc sur 1800 ans et d'établir des comparaisons mais seulement d'étudier l'influence de ces paramètres de transport, avant de lancer des simulations sur une durée de 1800 ans, dont les paramètres soient pertinents.

### 1. Construction du maillage

Le système étudié est représenté par deux zones (Figure 115) :

- La zone externe (zone\_ext) correspond à la solution d'eau de mer. Celle-ci est renouvelée en permanence grâce à l'introduction d'une condition-limite.
- La zone interne (zone\_int) est constituée du verre et de la fissure.

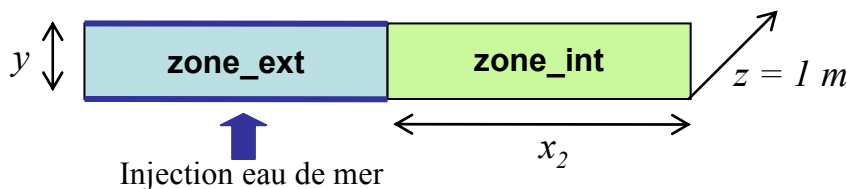


Figure 115 : Géométrie d'une fissure du bloc dans HYTEC.

Les dimensions de la zone externe sont peu contraignantes dans la mesure où la composition de la solution est renouvelée et reste constante.

La largeur de la zone interne est de 6 cm ( $x_2 = 6 \text{ cm}$ ), ce qui correspond approximativement au rayon du bloc de verre étudié dans deux directions (Figure 25). La hauteur  $y$  est prise de telle sorte qu'une ouverture de 10  $\mu\text{m}$  soit équivalente à une porosité de 0,1, soit  $y = 0,01 \text{ cm}$ . La surface spécifique et le rapport S/V sont calculés de manière identique au maillage précédent.

### 2. Effet de l'ouverture de la fissure

Les paramètres des différentes simulations sont donnés dans le Tableau 63. Quatre ouvertures de fissures sont testées : 10, 5, 2 et 1  $\mu\text{m}$ .

Ouverture $a$ en $\mu\text{m}$	10	5	2	1
Porosité $\omega$	0,1	0,05	0,02	0,01
[verre] en $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	22329	47059	121951	245700
Surface spécifique en $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	0,00896	0,0085	0,0082	0,00814
S/V en $\text{cm}^{-1}$	2000	4000	10000	20000

Tableau 63 : Paramètres géométriques et chimiques des expériences de fissures modèles dans Hytec.

La Figure 116 montre que le pH évolue beaucoup au cours des premiers mois de l'altération mais qu'il est relativement stable par la suite, que ce soit pour une ouverture de 1 ou de 10  $\mu\text{m}$ . La durée de la simulation (1 an) dépasse donc la durée de l'état transitoire et permet une comparaison pertinente des résultats.

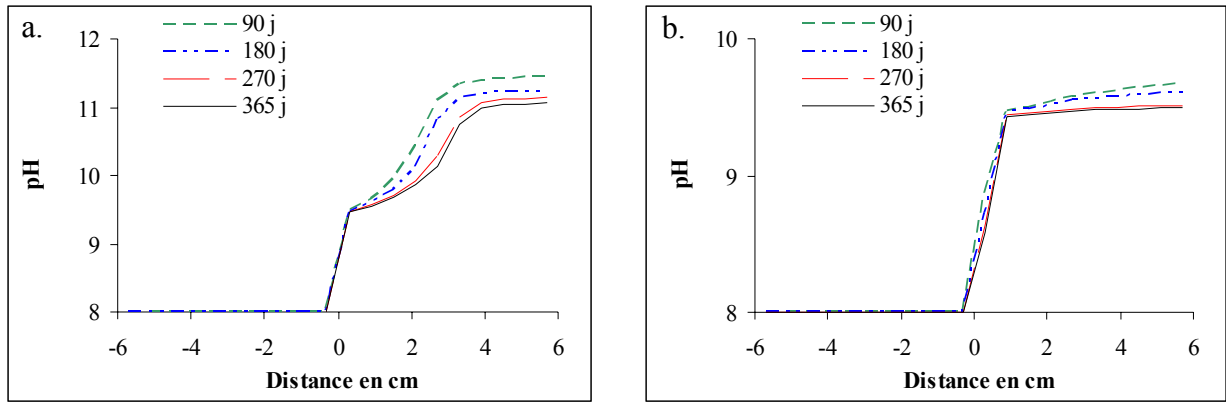
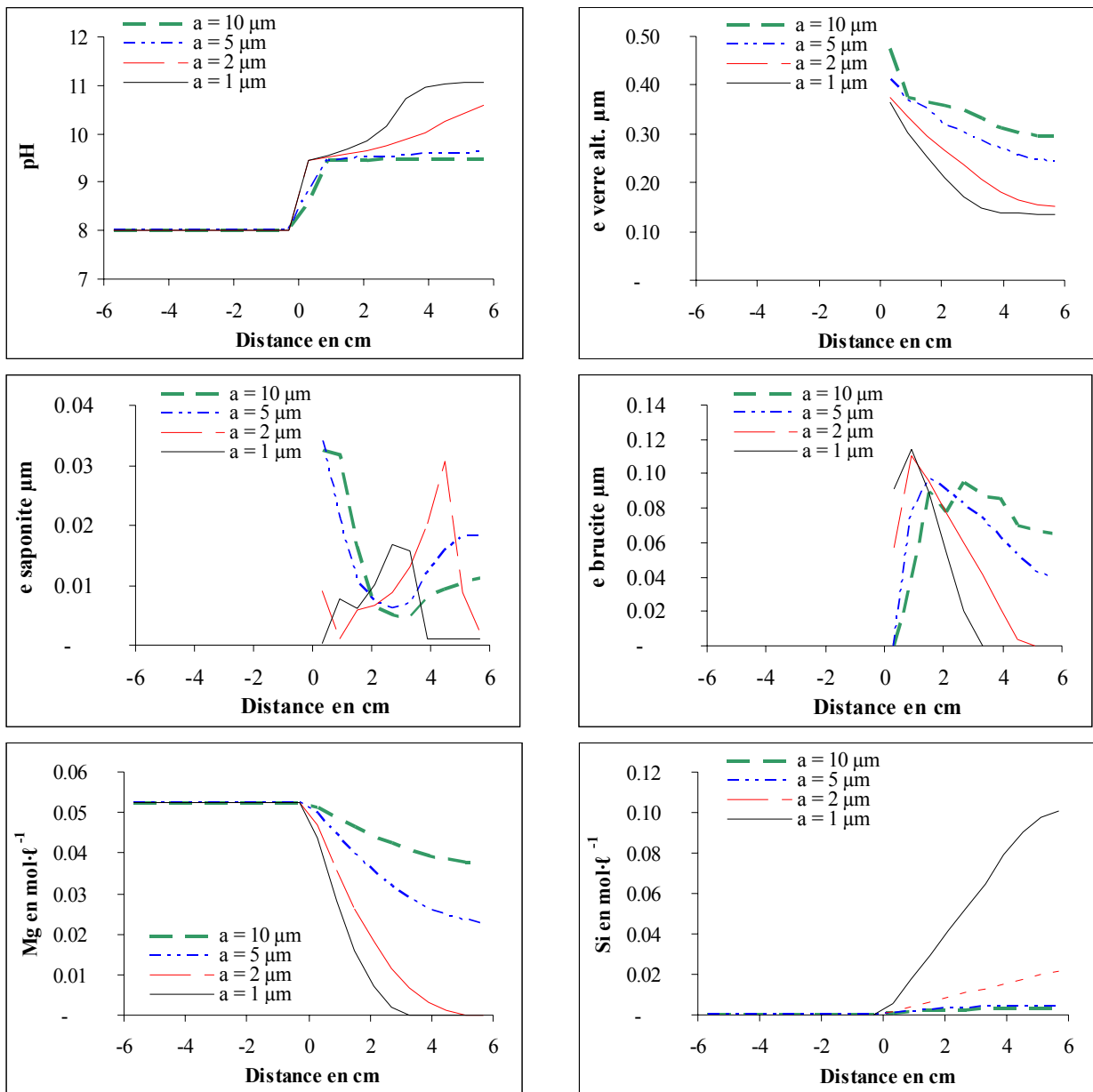


Figure 116 : Evolution du pH à différentes échéances de temps dans les simulations des fissures d'ouverture a. 1 µm et b. 10 µm.



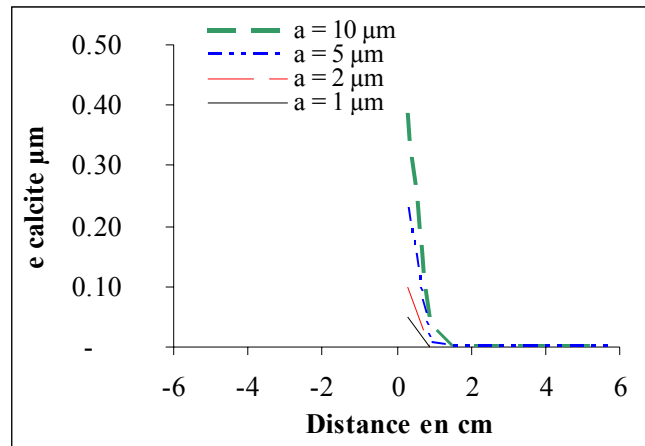


Figure 117 : Résultats des simulations de l'effet de l'ouverture d'une fissure altérée en eau de mer à 15°C pendant 1 an : pH, concentrations élémentaires et épaisseurs équivalentes de produits d'altération.

Les résultats des simulations sont présentés sur la Figure 117 et indiquent que le pH augmente dans les fissures. On peut distinguer deux comportements et mettre en évidence l'existence d'un **seuil d'ouverture entre 2 et 5 µm**. Pour les fissures d'ouverture supérieure, le pH se stabilise autour de 9,5, du fait de la précipitation de phases secondaires (en particulier la brucite). Pour les ouvertures inférieures, le pH augmente fortement. Le magnésium est rapidement consommé en fond de fissure et le flux diffusif est insuffisant pour réalimenter la solution interne. La précipitation de phase magnésienne (brucite et saponite) cesse, ce qui explique les concentrations en silicium plus élevées dans les fissures de faible ouverture.

La hausse du pH engendre des épaisseurs totales de verre altéré plus fines. Il existe approximativement un facteur 2 de différence entre les fissures inférieures et supérieures au seuil. Les couches de brucite et de saponite mériteraient un maillage plus fin pour une meilleure comparaison. Mais, les variations d'épaisseur reflètent que leur formation résulte d'une combinaison d'effets du pH et du flux de magnésium, grandeurs qui varient spatialement. Il en est de même pour la calcite qui précipite à proximité de la solution extérieure (entre 0 et 2 cm) car le pH augmente et la concentration en carbonates dissous est suffisante (alors qu'elle est très rapidement nulle en fond de fissure).

En ce qui concerne le modèle cinétique, nous avons vu qu'à pH très basique, les concentrations en silicium totales étaient généralement surestimées par le modèle. Cela peut engendrer des erreurs, notamment pour les fissures d'ouverture très petite. Cependant, la vitesse de dissolution du réseau vitreux et donc de relâchement de silicium ne peut excéder la vitesse de formation du verre hydraté, ce qui est en accord avec les observations sur les blocs de verre archéologique (couche de verre hydraté présente dans toutes les fissures internes). Par ailleurs, d'après ces résultats, l'élément limitant de la formation des phases secondaires est le magnésium. Donc, si les concentrations en silicium sont trop élevées, cela engendre une erreur sur les concentrations en solution mais non sur la quantité de phases secondaires formées.

### 3. Effet du coefficient de diffusion en solution

Jusqu'à présent, le coefficient de diffusion des espèces aqueuses en solution correspondait à la valeur du coefficient de diffusion du sodium dans l'eau pure [Handbook, 1998]. Or nous avons vu que la précipitation de phases secondaires induisait un colmatage des fissures avec une réduction notable de la perméabilité (chapitre 3 – G.). On peut donc raisonnablement envisager une baisse du coefficient de diffusion d'un ou deux ordres de grandeur [Aertsens et al., 2004 ; Gaucher et al., 2004 ; Malikova et al., 2005]. Pour tester l'effet de ce paramètre,

nous avons repris un cas traité précédemment - la fissure d'ouverture 5  $\mu\text{m}$  – avec 3 valeurs de coefficient de diffusion en solution :  $1,5 \cdot 10^{-9}$ ,  $1,5 \cdot 10^{-10}$ ,  $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les résultats (Figure 118) des simulations mettent en évidence une **influence non négligeable du coefficient de diffusion en solution**. En effet, une valeur de  $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  fait augmenter le pH dans la fissure de près de 1,5 unités. Le profil obtenu ressemble alors à celui d'une fissure d'ouverture 1  $\mu\text{m}$ . Lorsque D vaut  $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , le pH n'augmente plus, mais ces valeurs élevées se rencontrent jusque dans la zone au contact de la solution extérieure. En outre, plus le coefficient de diffusion est faible, plus le renouvellement du magnésium se fait lentement.

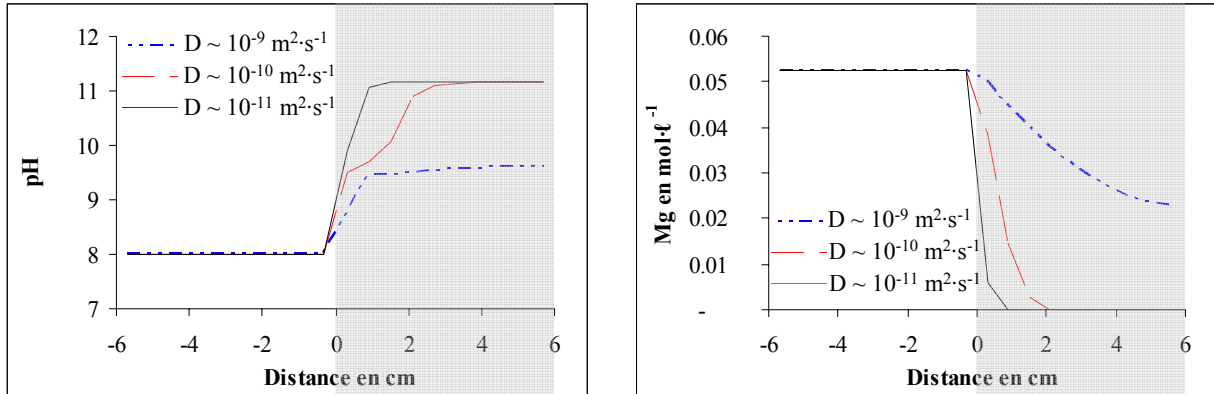


Figure 118 : Résultats des simulations de l'effet du coefficient de diffusion en solution dans la fissure d'ouverture 5  $\mu\text{m}$  altérée en eau de mer à 15°C pendant 1 an : pH et concentrations en magnésium.

Cette étude montre le rôle important de deux paramètres de transport : l'ouverture de la fissure et le coefficient de diffusion des ions en solution. Comme dans les conditions d'altération précédentes (50°C, eau de mer / eau pure), plus l'ouverture est faible, plus le pH augmente dans la fissure, ce qui conduit à des épaisseurs totales de verre altéré plus fines. Le pH résulte à la fois du faible volume de solution et du renouvellement lent par diffusion, qui rend certains flux d'éléments limitants (essentiellement le magnésium et les carbonates dissous) pour la formation de phases secondaires, qui jouent elles aussi sur le pH. Ces interactions complexes permettent de justifier la variabilité des épaisseurs de produits d'altération observées *in situ*. Par ailleurs, le coefficient de diffusion en solution est également un facteur d'influence majeur. Sa valeur est assujettie à la précipitation de phases secondaires qui colmatent les fissures. Sa diminution contribue à amplifier le couplage chimie – transport en augmentant le pH et en ralentissant les flux d'éléments.

F. Etude prospective de la capacité du modèle à rendre compte de l'état d'altération du bloc de verre archéologique au bout de 1800 ans

1. Simulation d'une fissure d'ouverture 100  $\mu\text{m}$  altérée pendant 1800 ans

a. Influence du coefficient de diffusion en solution

L'influence du coefficient de diffusion en solution a été testée sur l'altération d'une fissure d'ouverture 100  $\mu\text{m}$  pendant 1800 ans (Figure 119).

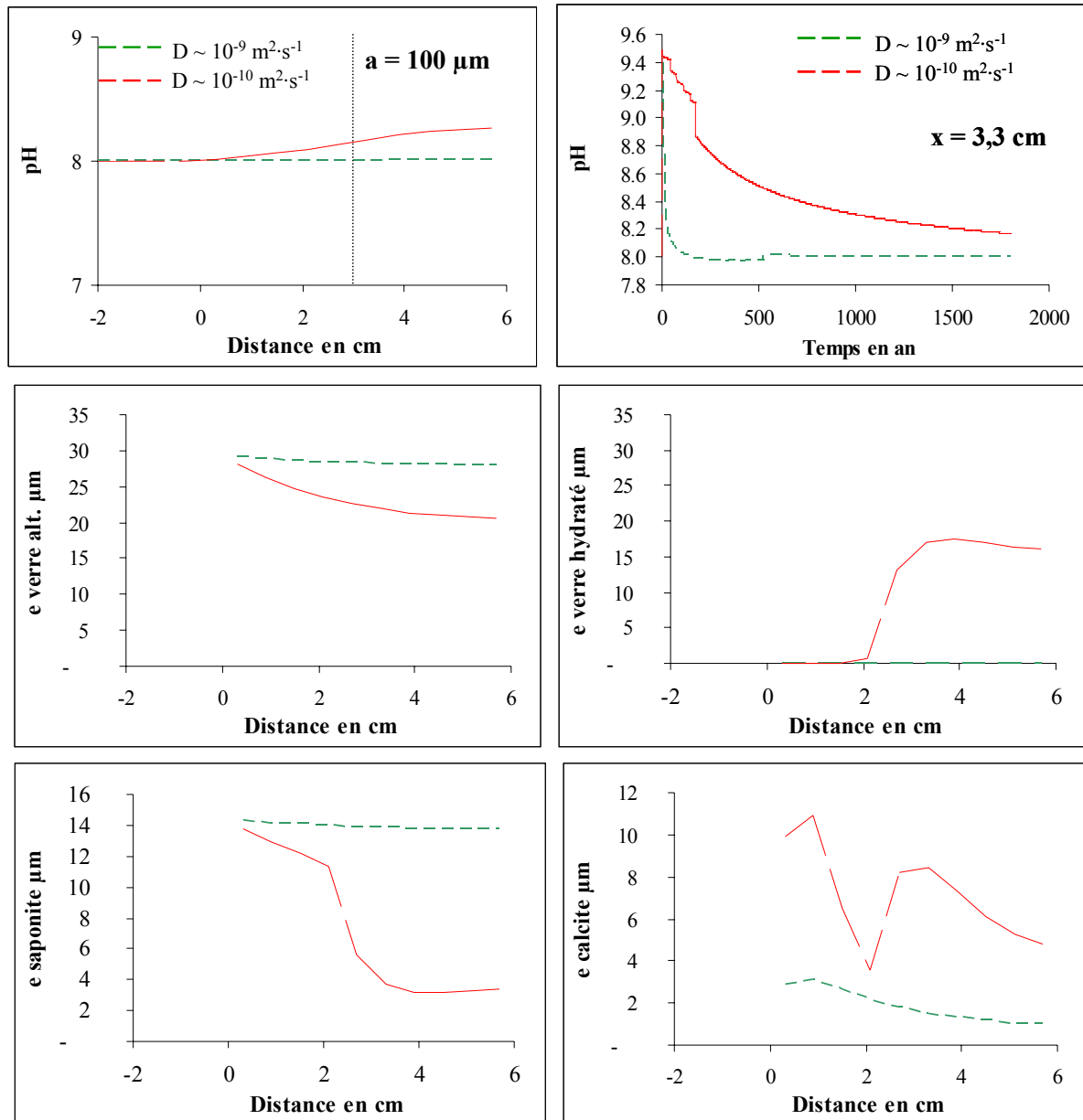


Figure 119 : Résultats des simulations des fissures d'ouverture 100  $\mu\text{m}$  altérées pendant 1800 ans : influence du coefficient de diffusion en solution ( $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) sur le pH et les épaisseurs de produits d'altération.

L'effet de ce paramètre est particulièrement marqué. En effet, lorsque  $D$  est de  $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (cas 1), le renouvellement de l'eau de mer est suffisant pour maintenir un pH de 8 dans les fissures d'ouverture 100  $\mu\text{m}$ . Le pH augmente légèrement dans les premières années de

l'altération puis retrouve ensuite la valeur de l'eau de mer. En revanche, quand  $D$  est de  $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (cas 2), le renouvellement est trop lent et le pH augmente dans la fissure. Celui-ci reste supérieur à 9 pendant 200 ans environ puis diminue progressivement. Au bout de 1800 ans, l'écart est de 0,2 unité pH. Les conséquences de ces évolutions de pH conduisent à des épaisseurs d'altération distinctes. La baisse du coefficient de diffusion induit une diminution des épaisseurs totales altérées au sein de la fissure d'environ 25 % (28  $\mu\text{m}$  dans le cas 1 et 21  $\mu\text{m}$  dans le cas 2). Par ailleurs, en comparant les épaisseurs totales de verre altéré et de verre hydraté, on constate que la couche de verre hydraté se dissout entièrement dans le cas 1 à cause de l'augmentation du pH et cela au profit de la formation de saponite ( $\sim 14 \mu\text{m}$ ). La vitesse de dissolution a rattrapé celle de formation de verre hydraté par diffusion, ce qui peut conduire à sous-estimer l'épaisseur totale de verre altéré (limitée par la diffusion). Dans le cas 2, l'épaisseur de verre hydraté se dissout à proximité de l'extérieur de la fissure (sur  $\sim 2 \text{ cm}$ ) mais au sein de la fissure, elle n'est pas très différente de l'épaisseur totale de verre altéré, car les épaisseurs de saponite dans la zone interne sont faibles ( $\sim 4 \mu\text{m}$ ). Cependant les épaisseurs de calcite sont plus élevées dans le cas 2 car le pH est lui-même plus basique.

### b. Comparaison avec les fissures du bloc

Une ouverture de fissure de 100  $\mu\text{m}$  correspond *a priori* à une valeur élevée d'ouverture initiale. En effet, la consommation intégrale du verre hydraté au fur et à mesure qu'il se forme (cas 1) semble indiquer que sa vitesse de dissolution est en réalité plus rapide que sa formation et que le verre s'altère en vitesse initiale, ce qui conduit à sous-estimer les épaisseurs totales de verre altéré. Cette supposition est cohérente avec l'absence de couplage au niveau du pH (maintien à pH 8).

Dans le cas où la fissure se colmate ( $D = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), le verre semble s'altérer en vitesse initiale sur une distance d'environ 2 cm, ce qui est en relativement bon accord avec l'épaisseur de la zone externe du bloc que nous avons observée (0,8 – 1 cm, sans prendre en compte la tortuosité des fissures).

## 2. Simulation de fissures d'ouverture 20, 10 et 2 $\mu\text{m}$ altérées pendant 1800 ans

Les résultats des simulations sur 1800 ans sont donnés dans les Figure 120 et Figure 121. Ils permettent de tester l'influence de l'ouverture initiale de la fissure (20, 10 et 2  $\mu\text{m}$ ) et du coefficient de diffusion en solution ( $D1 = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D2 = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour la fissure d'ouverture 100  $\mu\text{m}$ .

### a. Influence de l'ouverture de la fissure

Pour un coefficient de diffusion en solution de  $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , la comparaison des résultats montre que le pH au bout de 1800 ans est identique au pH de l'eau de mer dans le cas des fissures d'ouverture 20 et 10  $\mu\text{m}$ . Les ouvertures sont suffisamment grandes pour que la solution soit renouvelée. En revanche, le pH augmente jusqu'à 9,4 en fond de fissure pour la fissure d'ouverture 2  $\mu\text{m}$  (Figure 120).

La Figure 121 permet de visualiser l'évolution du pH sur 1800 ans au milieu de la fissure ( $x = 3 \text{ cm}$ ) et met en évidence que plus l'ouverture est petite, plus le pH met du temps à revenir à son niveau initial.

Le pH étant un paramètre pour l'épaisseur de verre hydraté, on constate que l'épaisseur totale de verre altéré est d'autant plus faible que l'ouverture initiale est petite (Figure 120). Il en est de même pour l'épaisseur de smectites précipitées. Il se forme également de la brucite dans la fissure d'ouverture 2  $\mu\text{m}$ , où le pH augmente. La calcite se forme en bordure et non en profondeur pour la fissure d'ouverture 2  $\mu\text{m}$  car le renouvellement en carbonates dissous par diffusion est trop lent.

La comparaison des épaisseurs de verre altéré et de verre hydraté formé montre que dans les premiers centimètres (2-3 cm) des fissures 10 et 20  $\mu\text{m}$ , la quantité de verre altéré peut être sous-estimée car tout le verre hydraté formé est dissous.

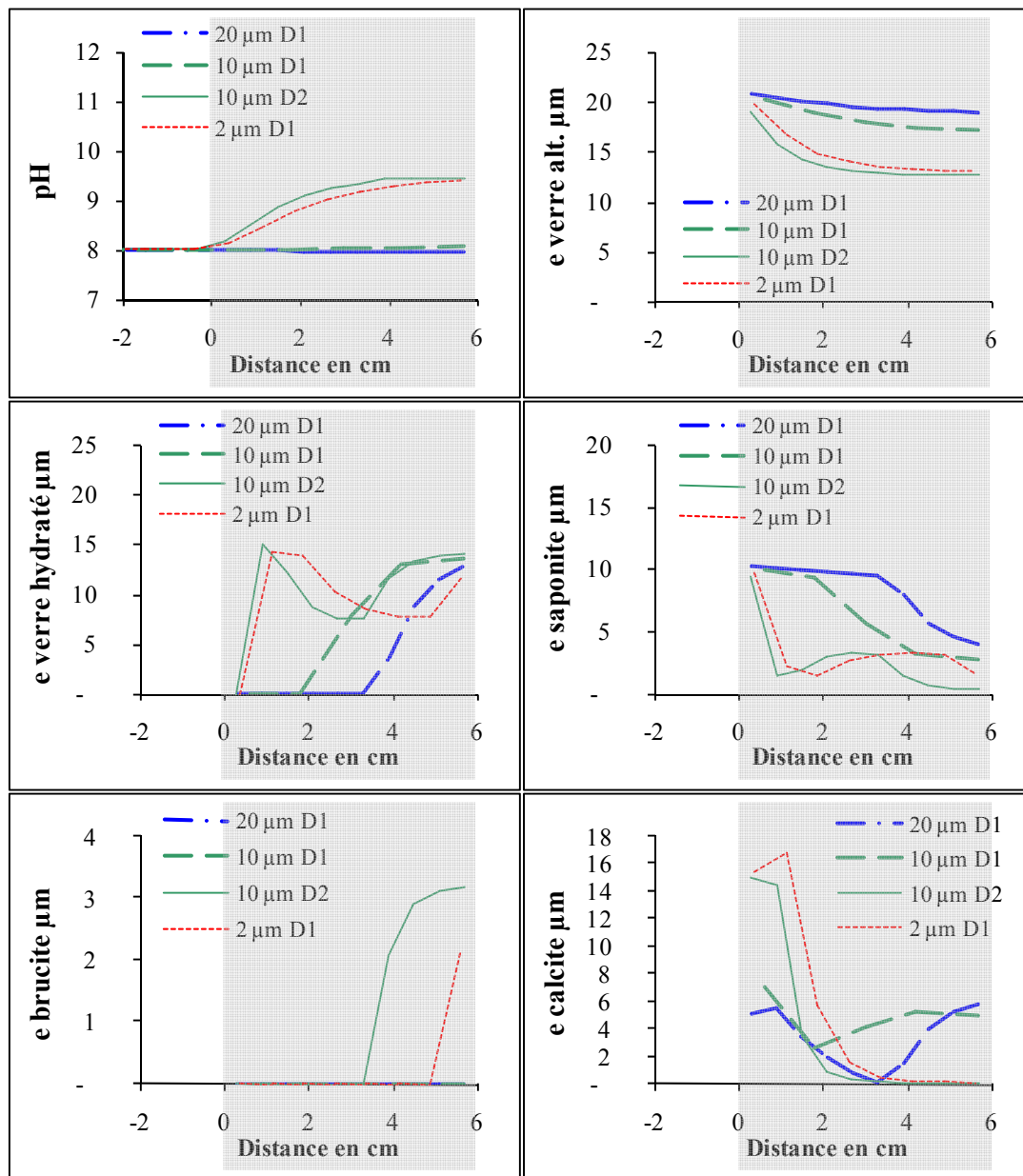


Figure 120 : Evolution du pH et des épaisseurs d'altération (verre altéré, verre hydraté, saponite, brucite, calcite) en fonction de la distance dans la fissure au bout de 1800 ans. Influence de l'ouverture initiale de la fissure (20, 10 et 2  $\mu\text{m}$ ) et du coefficient de diffusion en solution ( $D1 = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D2 = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).



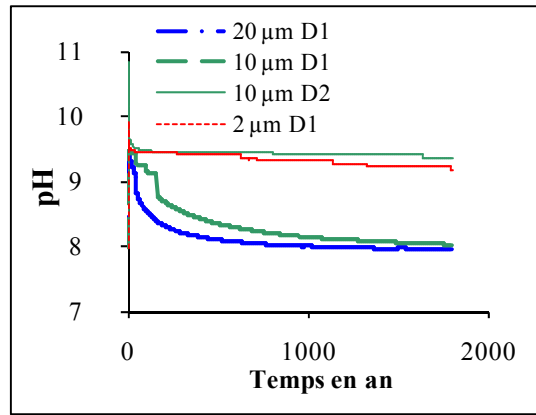


Figure 121 : Evolution du pH eau cours du temps à  $x = 3$  cm dans la fissure. Influence de l'ouverture initiale de la fissure (20, 10 et 2  $\mu\text{m}$ ) et du coefficient de diffusion en solution ( $D1 = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D2 = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

### b. Influence du coefficient de diffusion en solution

Un coefficient de diffusion de  $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  permet d'évaluer l'effet du colmatage des fissures sur le transport en solution. Dans la fissure d'ouverture 10  $\mu\text{m}$  colmatée, le pH augmente (jusqu'à  $\sim 9,4$ ) et se maintient au cours de l'altération car le renouvellement de la solution d'eau de mer est insuffisant pour maintenir son effet tampon sur le pH (Figure 120 et Figure 121). L'épaisseur totale de verre altéré est donc d'autant plus faible et comparable à la fissure d'ouverture 2  $\mu\text{m}$  (Figure 120). La diminution du coefficient de diffusion d'un ordre de grandeur engendre donc une baisse de l'épaisseur altérée de plus de 25 %. Les épaisseurs de saponite sont également faibles ( $< 4 \mu\text{m}$ ), mais il se forme un peu de brucite à cause du pH élevé (Figure 120). La calcite quant à elle ne précipite que dans les deux premiers centimètres de la fissure (Figure 120). Dans le reste de la fissure, le renouvellement de la solution en carbonates dissous est insuffisant. Le colmatage conduit donc à une forte diminution des épaisseurs de produits d'altération.

### c. Comparaison avec les fissures du bloc

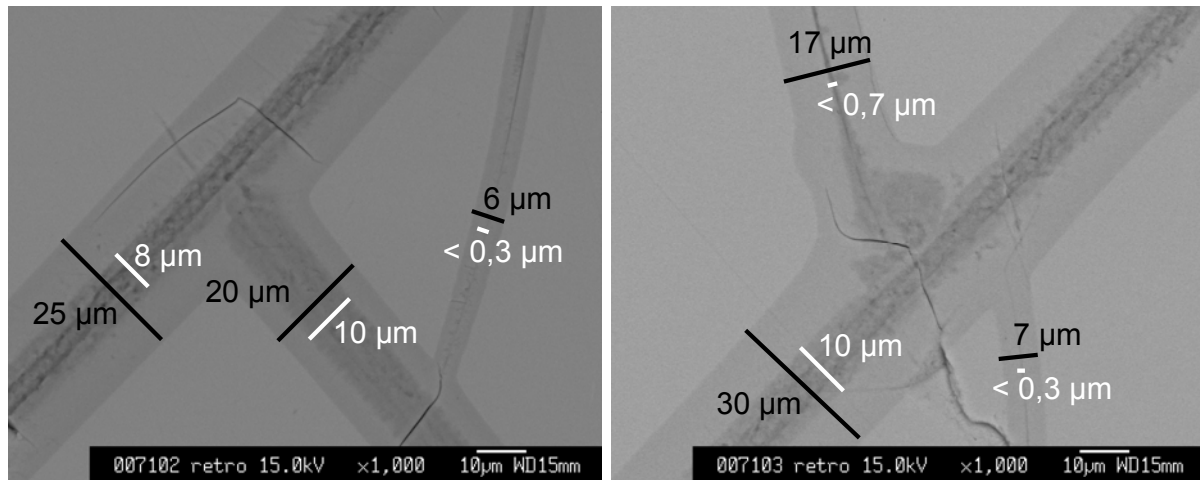
Le Tableau 64 récapitule les épaisseurs totales de verre altéré et de smectites suivant les différentes conditions des simulations ( $a = 20, 10$  et  $2 \mu\text{m}$  ;  $D = 1,5 \cdot 10^{-9}$  et  $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

a en $\mu\text{m}$	$D_{\text{sol}} \text{ m}^2/\text{s}$	Epaisseur totale de verre altéré en $\mu\text{m}$	Epaisseur totale de smectites en $\mu\text{m}$
20	$1,5 \cdot 10^{-9}$	38	8
10	$1,5 \cdot 10^{-9}$	34	5,5
10	$1,5 \cdot 10^{-10}$	25	0,7
2	$1,5 \cdot 10^{-9}$	26	3

Tableau 64 : Epaisseurs d'altération en fond de fissure dans les simulations.

Les épaisseurs totales de verre altéré vont de 26 à 38  $\mu\text{m}$  pour des ouvertures de 2 à 20  $\mu\text{m}$  et pour un coefficient de diffusion de l'ordre de  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Elles peuvent être comparées aux épaisseurs totales des fissures internes du bloc de verre archéologique qui sont comprises entre 5 et 30  $\mu\text{m}$  (exemples sur la Figure 122). Les valeurs des simulations correspondent donc bien aux épaisseurs totales mesurées des fissures internes les plus altérées. Par ailleurs, les résultats montrent que plus l'ouverture diminue et est colmatée, plus l'épaisseur totale de verre altéré est faible. Il est nécessaire de poursuivre ces calculs avec des ouvertures initiales plus petites (allant jusqu'à la centaine de nanomètres) pour obtenir des épaisseurs de verre

altéré plus fines. Les ouvertures initiales du bloc de verre archéologique ne sont pas connues mais on peut faire l'hypothèse qu'elles sont inférieures aux épaisseurs de saponite mesurées. Or, ces épaisseurs sont, dans certains cas, inférieures à 500 nm (Figure 122). Cependant ces calculs durent longtemps (le calcul pour l'ouverture 2  $\mu\text{m}$  ayant pris plus d'un mois).



**Figure 122 : Microphotographies des fissures internes du bloc de verre archéologique : mesure des épaisseurs d'altération du verre altéré (noir) et des phases secondaires (blanc).**

En ce qui concerne les épaisseurs de saponite (Tableau 64), elles sont en bon accord avec les épaisseurs observées (Figure 122). L'effet du colmatage permet de rendre compte des épaisseurs les plus fines de ces phases secondaires.

Les résultats montrent également que les carbonates ne peuvent précipiter que dans la zone externe du bloc et non dans les fissures de plus petite ouverture, à cause du renouvellement insuffisant de la solution en carbonates dissous.

**Le modèle permet donc de bien rendre compte des épaisseurs d'altération observées dans les fissures internes du bloc et de leur variabilité grâce au couplage chimie-transport et à l'influence de paramètres tels que l'ouverture initiale des fissures et le coefficient de diffusion en solution.** Il serait nécessaire de poursuivre les calculs pour des ouvertures initiales plus fines.

**La simulation de l'altération de fissures sur 1800 ans permet de rendre compte des épaisseurs observées sur les blocs. Les fissures d'ouverture initiale 100  $\mu\text{m}$  sont suffisamment larges pour que le milieu soit bien renouvelé. En revanche, pour les fissures d'ouverture plus fine ( $< 20 \mu\text{m}$ ), avec ou sans colmatage, le modèle permet d'expliquer des épaisseurs totale de verre altéré entre 25 et 38  $\mu\text{m}$  en fond de fissures, ce qui correspond bien aux épaisseurs observées (entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ ) sur les fissures internes du bloc de verre archéologique. Les résultats des simulations pour des fissures d'ouverture plus petite ( $< 2 \mu\text{m}$ ) devraient conduire à des épaisseurs encore plus fines. Les épaisseurs de saponite sont elles aussi en accord avec les mesures (1 à 5  $\mu\text{m}$  en fond de fissures).**

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires et a pour objectif d'appliquer la méthodologie d'étude des analogues naturels à des verres archéologiques fracturés altérés pendant 1800 ans en eau de mer.

Ces verres ont été choisis d'une part car ce sont des blocs fracturés qui présentent de ce fait une forte analogie morphologique avec les verres nucléaires et car leur environnement d'altération est bien caractérisé et stable au cours du temps, ce qui limite les incertitudes sur les paramètres de modélisation.

L'apport principal de cette thèse est de proposer un **modèle géochimique capable de simuler l'altération à long terme (1800 ans) d'un bloc de verre fissuré**. Les prévisions de ce modèle, paramétré à partir d'expériences de laboratoire, sont en effet en bon accord avec les observations à long terme (caractérisation des produits d'altération et quantification de l'altération du réseau de fissures).

Les analogies mises en évidence lors des expériences de laboratoire entre ces verres archéologiques et les verres SON68 permettent d'envisager une transposition de ce modèle au cas des verres nucléaires.

### **Modélisation de l'altération du verre archéologique sur le long terme**

Les expériences d'altération ont permis de déterminer les constantes cinétiques des différents mécanismes mis en jeu (diffusion et dissolution du réseau vitreux) et les paramètres thermodynamiques (affinité, nature des phases secondaires) en vue de développer un modèle géochimique d'altération du verre archéologique. Celui-ci prend en compte deux étapes dans l'altération du verre : la formation d'un verre hydraté par interdiffusion, dont la cinétique est gérée par un coefficient de diffusion qui varie avec le pH et la température, et la dissolution du verre hydraté contrôlée d'une part par une constante cinétique également dépendante du pH et de la température et d'autre part par un terme d'affinité basé sur une phase de silice (cristobalite  $\beta$ ). Les éléments dissous en solution peuvent précipiter sous forme de phases secondaires (hydroxydes, silicates de calcium hydratés, carbonates de calcium, smectites magnésiennes).

Dans un premier temps, ce modèle a été testé sur des expériences de laboratoire dans différentes solutions (eau pure, Tris, eau de mer). Il simule de manière précise les concentrations des différents éléments et le pH, paramètre crucial du couplage chimie-transport, mais surestime les concentrations en silicium à fort pH (comportement complexe du silicium) et en eau de mer (écarts de stoechiométrie sur les smectites magnésiennes). Ce point devra être approfondi et amélioré par la suite.

Couplé au transport des éléments en solution par diffusion, ce modèle permet de retrouver, aux incertitudes près, les épaisseurs de produits d'altération (verre hydraté, smectites, aragonite) des expériences de fissures modèles et donc de valider le couplage chimie-transport sur le court terme.

Le modèle a pu alors être mis à l'épreuve du temps (1800 ans). Les résultats aboutissent aux conclusions suivantes :

- ✓ Les mécanismes mis en jeu dans les expériences en laboratoire sont bien ceux qui prédominent sur des échelles de temps de l'ordre du millier d'années, ce qui

augmente la confiance dans les modèles prédictifs d'altération basés sur des études de laboratoire.

- ✓ Les calculs déduits du modèle de Boksay et le modèle géochimique confirment que les surfaces externes (bordure et zone externe du bloc) s'altèrent en vitesse initiale et conduisent à la formation de smectites magnésiennes sur une épaisseur totale de 400 – 500  $\mu\text{m}$ , conformément aux épaisseurs mesurées sur le bloc.
- ✓ La zone où les fissures semblent s'altérer en vitesse initiale s'étend sur une distance variable par rapport au bord (2-3 cm pour des ouvertures de 10-20  $\mu\text{m}$ ), ce qui est cohérent avec la détermination des dimensions de la zone externe ( $\sim$  1 cm sans tortuosité).
- ✓ Le modèle met en évidence que les fissures internes sont beaucoup moins altérées (1 à 2 ordres de grandeur) du fait d'un couplage entre la chimie et le transport. Les rapports S/V élevés et le faible renouvellement par diffusion engendrent une augmentation du pH dans les fissures et une atteinte rapide de l'état de saturation par rapport au silicium, conduisant à une diminution des épaisseurs de verre hydraté et de saponite, respectivement.
- ✓ L'influence de l'ouverture initiale des fissures et du coefficient de diffusion en solution a pu être étudiée.
  - Plus les ouvertures initiales sont faibles, plus le pH a tendance à augmenter dans les fissures et plus les épaisseurs totales de verre altéré sont fines.
  - De plus, les petites ouvertures ont tendance à favoriser un colmatage rapide des fissures. Celui-ci, mis en évidence sur les blocs de verre grâce à une diminution de la perméabilité ainsi que l'estimation de la porosité des smectites, permet d'envisager une baisse du coefficient de diffusion d'un ordre de grandeur. L'influence de cette variable est considérable et met en évidence les effets du colmatage.

Les effets combinés de ces deux paramètres permettent d'expliquer quantitativement non seulement les épaisseurs d'altération mais également leur variabilité. Ainsi, les épaisseurs obtenues au bout de 1800 ans pour des ouvertures initiales de 2 à 20  $\mu\text{m}$  et une prise en compte du colmatage vont de 25 à 38  $\mu\text{m}$ , en accord avec les épaisseurs mesurées sur les fissures internes des blocs (entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ ). Il serait toutefois nécessaire de poursuivre les calculs avec des ouvertures initiales plus fines.

Les bons résultats donnés par ce modèle rendent compte des épaisseurs d'altération du bloc grâce au couplage chimie – transport et valident ainsi la capacité prédictive de ce modèle. Cela implique que les fissures qui présentent les épaisseurs les plus fines ont pu se former il y a 1800 ans et qu'il n'est pas nécessaire d'invoquer des phénomènes de croissance sous-critique pour les expliquer.

Par ailleurs, le travail de caractérisation des blocs de verre archéologique démontre principalement que **les fissures internes**, qui sont pourtant les plus nombreuses (densité 6 fois plus élevée dans la zone interne que dans la zone externe) **ne contribuent que faiblement à l'altération globale**. Au sein de la zone interne, les fissures d'épaisseur d'altération inférieure à 30  $\mu\text{m}$  correspondent à 86 % du nombre total de fissures mais ne participent qu'à seulement 15,7 % de l'altération surfacique de la zone. A l'échelle du bloc, les fissures qui développent pourtant une surface réactive 86 fois supérieure à la surface géométrique, engendrent un volume de verre altéré de  $12,2 \pm 4,1$  % au bout de 1800 ans (ce volume serait d'environ 1 % si le bloc n'était pas fracturé). Sur ce volume total altéré, la zone interne représente 4,8 % et la zone externe 7,4 %, alors que le volume interne est pourtant près de deux fois supérieur au volume externe. La détermination des fissures qui s'altèrent en vitesse initiale est donc

déterminante. Les fissures internes quant à elles, soumises à un fort couplage chimie-transport, ont une contribution mineure à l'altération sur le long terme. De plus, dans la mesure où les fissures de la zone externe s'altèrent à une vitesse qui évolue de manière linéaire avec le temps, alors que les fissures internes s'altèrent à une vitesse qui décroît au cours du temps, la contribution de ces fissures externes à l'altération globale devrait encore diminuer lors de la poursuite de l'altération.

Ce travail démontre donc que le modèle géochimique appliqué à un réseau de fissures bien caractérisé (densité volumique de fissures, distribution des ouvertures initiales, longueurs caractéristiques) permet de rendre compte avec succès de l'état global d'altération d'un bloc de verre pourtant soumis à des interactions complexes entre la chimie et le transport.

Les simulations du modèle géochimique du verre archéologique, validé par la cohérence entre ses prévisions et les résultats des observations des blocs altérés sur 1800 ans peuvent dès lors **se poursuivre de manière prospective sur des temps plus longs.**

### **Analogie des verres archéologiques et des verres nucléaires SON68 à court terme**

La transposition aux verres nucléaires SON68 n'est pas immédiate mais elle peut être envisagée dans la mesure où les verres archéologiques présentent une forte analogie avec ceux-ci à court terme.

La littérature sur l'altération des verres indique que les mécanismes et les produits d'altération (verre hydraté, gel, phases cristallisées – smectites, zéolites, carbonates, hydroxydes) sont communs à l'ensemble des verres silicatés, montrant ainsi que la composition du verre joue au second ordre. Celle-ci est en revanche déterminante en ce qui concerne les constantes cinétiques intrinsèques au verre.

Dans le cas précis des verres archéologiques des Embiez, les **expériences d'altération**, réalisées selon des protocoles identiques à ceux mis en place pour les verres nucléaires, ont permis de montrer que :

- ✓ L'énergie d'activation (dépendance à la température) et la dépendance au pH de la vitesse initiale de dissolution sont, aux incertitudes près, identiques.
- ✓ Le mécanisme de diffusion a lui aussi une énergie d'activation et un coefficient de dépendance au pH proches de ceux du verre SON68.
- ✓ La vitesse de dissolution du réseau vitreux est voisine de celle du verre nucléaire SON68 (facteur 3).
- ✓ La cinétique de diffusion est plus élevée dans le cas du verre archéologique du fait de sa composition (~ 20 % Na<sub>2</sub>O massique) et de sa structure (NBO plus grand), ce qui engendre des couches de verre hydraté plus épaisses et plus aisément observables.
- ✓ Les phases d'altération observées au laboratoire en eau de mer sont des smectites magnésiennes et des carbonates de calcium, semblables aux produits caractérisés sur les blocs et aux phases identifiées dans les milieux naturels.

Du point de vue du **réseau de fissures**, la distribution spatiale des fissures du bloc de verre archéologique est différente de celle du bloc de verre SON68 à cause des conditions d'élaboration (coulées). Elle est relativement isotrope et aléatoire pour le premier et orientée dans deux directions préférentielles (fissures concentriques et radiales) pour le second. En revanche, la méthodologie de comptage des fissures en 2D et d'extrapolation des résultats en 3D à l'aide d'hypothèses simples et de relations stéréologiques fournit une valeur de taux de fracturation du verre archéologique de  $86 \pm 27$ , ce qui est relativement proche des données déterminées sur les blocs de verre SON68 à partir d'expériences de lixiviation (entre 25 et 65)

et de caractérisation préliminaire du réseau selon une démarche similaire et initiée par ce travail ( $27 \pm 8$ ).

### **Perspectives : adaptation et transposition aux verres nucléaires**

L'étape suivante de validation des modèles de comportement à long terme des **verres nucléaires** passe par un travail de **transposition des résultats** acquis sur les verres archéologiques. En vue de disposer d'un modèle géochimique semblable sur le verre nucléaire, les paramètres cinétiques sont disponibles mais la description chimique du gel (variable suivant les conditions d'altération) qui peut également jouer le rôle de barrière passivante, reste une tâche complexe, qui dépasse largement le cadre de ce travail.

Les différences de conditions d'altération sont elles aussi à considérer. L'eau de mer, riche en magnésium et en calcium, favorise la précipitation de phases secondaires qui contribuent au colmatage des fissures. L'eau de Bure (à 25°C) a une teneur en magnésium approximativement 10 fois moins élevée ( $\sim 5,4 \text{ mmol}\cdot\ell^{-1}$ ) que celle en eau de mer et une teneur en calcium légèrement inférieure ( $\sim 8,5 \text{ mmol}\cdot\ell^{-1}$ ) [Tournassat et al., 2008]. Les simulations devraient permettre de répondre sur les quantités de phases secondaires formées et sur les possibilités de colmatage.

Une fois le modèle chimique validé sur des expériences dans différentes solutions, celui-ci pourra être couplé au transport et testé sur des expériences de fissures modèles ou de gros bloc échelle 1 altérés pendant plusieurs années en conditions statiques ou dynamiques [Chomat, 2008]. Si cette étape est conduite avec succès, le modèle devrait être alors capable de simuler de manière réaliste l'altération des blocs de verres nucléaires fracturés sur de longues échelles de temps.

Il serait également intéressant d'appliquer cette même méthodologie d'étude à des verres basaltiques d'âge plus ancien et dont l'environnement est maîtrisé, dans la mesure où ces verres présentent non seulement un comportement identique à celui des verres nucléaires dans les expériences à court terme (mécanismes, cinétiques), mais également une forte analogie des produits d'altération, notamment entre la palagonite des verres basaltiques et le gel des verres nucléaires, qui peuvent agir comme une barrière de diffusion. Ces études pourraient contribuer à une définition plus fine du modèle chimique des verres nucléaires et à la validation sur le long terme du rôle protecteur du gel.

## BIBLIOGRAPHIE

- Aagaard P., Helgeson H.C. (1982) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: I. Theoretical Considerations. *American Journal of Science* **282**, 237-285.
- Abbas A., Serruys Y., Ghaleb D., Delaye J.M., Boizot B., Reynard B., Calas G. (2000) Evolution of nuclear glass structure under  $\alpha$ -irradiation. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B* **166-167**, 445-450.
- Abbas A. (2001) Effets de l'irradiation  $\alpha$  sur les verres nucléaires. Thèse de l'Université Paris VI.
- Abbas A., Delaye J.M., Ghaleb D., Calas G. (2003) Molecular dynamics study of the structure and dynamic behavior at the surface of a silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **315**, 187-196.
- Abboud-Abi Saab, M., Romano J.C., Bensoussan N., Fakhri M. (2004) Suivis temporels compares de la structure thermique d'eaux côtières libanaises (Batroun) et françaises (Marseille) entre juin 1999 et octobre 2002. *Comptes-Rendus de Geoscience* **336**, 1379-1390.
- Abrajano T.A.Jr., Bates J.K., Mazer J.J. (1989) Aqueous corrosion of natural and nuclear waste glasses II. Mechanisms of vapour hydration of nuclear waste glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **108**, 269-288.
- Abrajano T.A., Bates J.K., Woodland A.B., Bradley J.P., Bourcier W.L. (1990) Secondary phase formation during nuclear waste-glass dissolution. *Clays and Clay Minerals* **38**, 537-548.
- Advocat T. (1991) Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 213 pp.
- Advocat T., Crovisier J.L., Vernaz E., Ehret G., Charpentier H. (1991) Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media: mechanisms and rate as a function of pH. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **212**, 57-64.
- Advocat T. (1998) Influence de la radiolyse  $\alpha\beta\gamma$  sur la durabilité chimique des verres de confinement des solutions de PF. Rapport interne CEA.
- Advocat T., Chouchan J.L., Guilhem M., Phan-Tan-Luu R, Bart F. (1999) Plage de variation de la vitesse initiale d'altération  $V_0$  à 100°C des verres du domaine de composition "Eau-Légère-UOX1" type R7T7. Rapport interne CEA.
- Aertsens M., Wemaere I., Wouters L. (2004) Spatial variability of transport parameters in the Boom clay. *Applied Clay Science* **26**, 37-45.
- Allnatt A.R., Bancroft G.M., Fyfe W.S., Jacobs P.W.M., Karkhanis S.N., Melling P.J., Nishijima A., Vempati C.A., Tait J. (1983) Leaching behaviour and electrical conductivity of natural rhyolite and modified synthetic rhyolites. *Chemical geology* **38**, 329-357.
- Andra (2005a). Dossier 2005 Synthèse Argile - Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse. Collection Les Rapports, Andra. 239 pp.
- Andra (2005b). Dossier 2005 Argile. Tome Evolution phénoménologique du stockage géologique. Collection Les Rapports, Andra. 520 pp.
- Antonini M., Camagni P., Lanza F., Manara A. (1980) Atomic displacements and radiation damage in glasses incorporating HLW. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* **2**, 127-133.
- Aouri M., Jollivet P. (1996) Lixiviation en mode Soxhlet : mesures du taux de fracturation de blocs de verre de type R7T7 échelle 1. Rapport interne CEA.
- Archie G.E. (1942) The electrical resistivity log as an aid to determining some reservoir characteristics. *Transactions of the American Institute of Mining Engineers* **146**, 54-61.
- Asano M., Kou T. (1990) Thermochemical properties of SrSiO(g) et SrBO<sub>2</sub>(g). *The Journal of Chemical Thermodynamics* **22**, 1223-1230.
- Balberg I., Anderson C.H., Alexander S., Wagner N. (1984) Excluded volume and its relation to the onset of percolation. *Physical Review B* **30**, 3933-3943.
- Barbana F., Bertonecello R., Milanese L., Sada C. (2004) Alteration and corrosion phenomena in Roman submerged glass fragments. *Journal of Non-Crystalline Solids* **337**, 136-141.

- Bart G., Zwicky H.U., Aerne E.T., Graber T.H., Z'Berg D., Tokiwai M. (1987) Borosilicate glass corrosion in the presence of steel corrosion products. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **84**, 458-471.
- Bates J.K., Jardine L.J., Steindler M.J. (1982) Hydration Aging of Nuclear Waste Glass. *Science* **218**, 51-54.
- Bateson H.M., Turner W.E.S. (1939) A note on the solubility of sodium chloride in a soda-lime-silica glass. *Journal of the Society of Glass Technology* **23**, 265-267.
- Bégovic M., Copin-Montégut C. (2002) Processes controlling annual variations in the partial pressure of CO<sub>2</sub> in surface waters of the central northwestern Mediterranean Sea (Dyfamed site). *Deep-Sea Research II* **49**, 2031-2047.
- Békri S., Thovert J.F., Adler P.M. (1997) Dissolution and deposition in fractures. *Engineering geology* **48**, 283-308.
- Berger G., Claparols C., Guy C., Daux V. (1994) Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions: implications for long term alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4875-4886.
- Berkowitz B., Adler P.M. (1998) Stereological analysis of fracture network structure in geological formations. *Journal of Geophysical Research* **103**, 15339-15360.
- Berner R.A. (1978) Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. *American Journal of Science* **278**, 1235-1252.
- Bertoncello R., Milanese L., Russo U., Pedron D., Guerriero P., Barison S. (2002) Chemistry of cultural glasses: the early medieval glasses of Monselice's hill (Padova, Italy). *Journal of Non-Crystalline Solids* **306**, 249-262.
- Bildstein O., Trotignon L., Perronnet M., Jullien M. (2006) Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. *Physics and Chemistry of the Earth* **31**, 618-625.
- Bodin J., Delay F., de Marsily G. (2003a) Solute transport in a single fracture with negligible matrix permeability: 1. fundamental mechanisms. *Hydrogeology Journal* **11**, 418-433.
- Bodin J., Delay F., de Marsily G. (2003b) Solute transport in a single fracture with negligible matrix permeability: 2. mathematical formalism. *Hydrogeology Journal* **11**, 434-454.
- Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Calas G. (2001) Dose, dose rate and irradiation temperature effects in  $\beta$ -irradiated simplified nuclear glasses by EPR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **283**, 179-185.
- Boksay Z., Bouquet G., Dobos S. (1967) Diffusion processes in the surface layer of glass. *Physics and Chemistry of Glasses* **8**, 140-144.
- Boksay Z., Bouquet G., Dobos S. (1968) The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces. *Physics and Chemistry of Glasses* **9**, 69-71.
- Boksay Z., Varga M., and Wikby A. (1975) Surface conductivity of leached glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **17**, 349-358.
- Bonnet E., Bour O., Odling N.E., Davy P., Main I., Cowie P., Berkowitz B. (2001) Scaling of fracture systems in geological media. *Reviews of Geophysics* **39**, 347-383.
- Bourcier W.L., Pfeiffer D.W., Knauss K.G., McKeegan K.D., Smith D.K. (1990) A kinetic model for borosilicate glass dissolution based on the dissolution affinity of a surface alteration layer. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **176**, 209-216.
- Brawer S.A., White W.B. (1977) Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **23**, 261-278.
- Brookins D.G. (1976) Shale as a Repository for Radioactive Waste: the Evidence from Oklo. *Environmental Geology* **1**, 255-259.
- Buffière J.Y., Maire E., Cloetens P., Lormand G., Fougères R. (1999) Characterization of internal damage in a MMC<sub>p</sub> using X-ray synchrotron phase contrast microtomography. *Acta Materialia* **47**, 1613-1625.
- Bunker B.C. (1987) Waste glass leaching: chemistry and kinetics. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **84**, 493-506.
- Bunker B.C. (1994) Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **179**, 300-308.



- Burch T.E., Nagy K.L., Lasaga A.C. (1993) Free-energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Chemical Geology* **105**, 137-162.
- Byers C.D., Ewing R.C., Jercinovic M.J. (1986) Experimental alteration of basalt glass applied to the alteration of nuclear waste glass. In: Clark D. E., White W. B., Machiels A. J., Advances in Ceramics, Nuclear Waste Management, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 733-744.
- Byers C.D., Jercinovic M.J., Ewing R.C. (1987) A study of natural glass analogues as applied to alteration of nuclear waste glass. Technical report NUREG/CR-4842; ANL-86-46, 163 pp.
- Cailleteau C. (2008) Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres nucléaires : rôle du calcium et du zirconium. Thèse de l'Ecole Polytechnique de Paris. A paraître.
- Casey W. (1991) On the Relative Dissolution Rates of Some Oxide and Orthosilicates Minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* **146**, 586-589.
- Caurel J., Beaufort D., Vernaz E.Y. (1987) Mineral phase identification along two profiles from the LWR French reference glass: use of an X-ray position sensitive detector. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **112**, 663-672.
- Chave T., Frugier P., Ayrat A., Gin S. (2007) Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution. *Journal of Nuclear Materials* **362**, 466-473.
- Chave T. (2008) Etude des mécanismes d'altération par l'eau du verre R7T7 en milieu confiné, compréhension et modélisation de la cinétique résiduelle. Thèse de l'Université Montpellier II. 245 pp.
- Chen Y., Brantley S.L. (1998) Diopside and anthophyllite dissolution at 25°C and 90°C and acid pH. *Chemical Geology* **147**, 233-248.
- Chomat L. (2008) Compréhension de l'altération à long terme des colis de verre R7T7 : étude du couplage chimie – transport dans un milieu fissuré. Thèse de l'Université Paris VI. 203 pp.
- Chou L., Wollast R. (1985) Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science* **285**, 963-993.
- Cooper G.I., Cox G.A. (1996) The aqueous corrosion of potash-lime-silica glass in the range 10-250°C. *Applied Geochemistry* **11**, 511-521.
- Copin-Montégut G. (1996) Chimie de l'eau de mer. Ed. Institut Océanographique. 319 pp.
- Coullomb C. (2006) Application de la colorimétrie à l'étude de l'altération d'un verre. Rapport de stage CEA.
- Cox G.A., Ford B.A. (1989) The corrosion of glass on the sea bed. *Journal of Materials Science* **24**, 3146-3153.
- Cox G.A., Ford B.A. (1993) The long-term corrosion of glass by ground-water. *Journal of Materials Science* **28**, 5637-5647.
- Crank J. (1975) The mathematics of diffusion. Oxford university press (Second edition).
- Criscenti L.J., Kubicki J.D., Brantley S.L. (2006) Silicate Glass and Mineral Dissolution: Calculated Reaction Paths and Activation Energies for Hydrolysis of a Q<sup>3</sup> Si by H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Using Ab Initio Methods. *Journal of Physical Chemistry A* **110**, 198-206.
- Crovisier J.L. (1985) Dissolution du verre basaltique dans l'eau de mer : approche expérimentale et thermodynamique. Thèse de l'Université Louis Pasteur. 178 pp.
- Crovisier J.L., Honnorez J., Eberhart J.P. (1987) Dissolution of basaltic glass in seawater: Mechanisms and rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2977-2990.
- Crovisier J. L. (1989) Dissolution du verre basaltiques dans l'eau de mer et dans l'eau douce. Essai de modélisation. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Crovisier J.L., Atassi H., Daux V., Honnorez J., Petit J.C., Eberhart J.P. (1989a) 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. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **127**, 41-56.
- Crovisier J. L., Advocat T., Petit J.C., Fritz B. (1989b) Alteration of basaltic glass in Iceland as a natural analogue for nuclear waste glasses: geochemical modelling with DISSOL. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **127**, 57-64.
- Crovisier J.L., Atassi H., Daux V., Eberhart J.P. (1990) Hydrolyse d'un verre basaltique tholéiitique à 60°C. Dissolution sélective puis congruente par élévation du pH. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **310**, 941-946.

- Crovisier J.L., Honnorez J., Fritz, B. Petit J.C. (1992) Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland: laboratory study and modelling. *Applied Geochemistry*, Suppl. Issue No. **1**, 55-81.
- Crovisier J. L., Advocat T., and Dussossoy J. L. (2003) Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses). *Journal of Nuclear Materials* **321**, 91-109.
- Cundy C.S., Cox P.A. (2005) The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* **82**, 1-78.
- Dal Bianco B., Bertonecello R., Milanese L., Barison S. (2004) Glasses on the seabed: surface study of chemical corrosion in sunken Roman glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **343**, 91-100.
- Dal Bianco B., Bertonecello R., Milanese L., Barison S. (2005) Glass corrosion across the Alps: a surface study of chemical corrosion of glasses found in marine and ground environments. *Archaeometry* **47**, 351-360.
- Darcel C., Bour O., Davy P. (2003) Stereological analysis of fractal fracture networks. *Journal of Geophysical Research* **108**, 14 pp.
- Daux V., Crovisier J.L., Hemond C., Petit J.C. (1994) Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering: Fate of the major elements, rare earth elements, and thorium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4941-4954.
- Daux V., Guy C., Advocat T., Crovisier J.L., Stille P. (1997) Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology* **142**, 109-126.
- Davies C.W. (1962) Ion Association. Butterworths, London. 190 pp.
- Davis J.A., Fuller C.C., Cook A.D. (1987) A model for trace-metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd-2+ and subsequent solid-solution formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1477-1490.
- De Combarieu G. (2007) Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique. Thèse de l'Université Paris XI. 241 pp.
- Delage F., Dussossoy J.L. (1991) R7T7 glass initial dissolution rate measurements using a high-temperature Soxhlet device. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **212**, 41-47.
- Delage F. (1992) Etude de la fonction cinétique de dissolution d'un verre nucléaire. Thèse de l'Université Montpellier II. 178 pp.
- Delaye J.M. and Ghaleb D. (2000) Dynamic processes during displacement cascades in oxide glasses: A molecular-dynamics study. *Physical Review B* **61**, 14481-14494.
- Delaye J.M. and Ghaleb D. (2002) Volume change origin in glasses subjected to ballistic collisions: Molecular dynamics simulations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **191**, 10-16.
- Detwiler R.L., Glass R.J., Bourcier W.L. (2003) Experimental observations of fracture dissolution: The role of Peclet number on evolving aperture variability. *Geophysical Research Letters* **30**. 4 pp.
- Dibble W. E. Jr., Tiller W. A. (1981) Kinetic model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments. *Clays and Clay Minerals* **29**, 323-330.
- Dickin A.P. (1981) Hydrothermal leaching of rhyolite glass in the environment has implications for nuclear waste disposal. *Nature* **294**, 342-347.
- Dijk P., Berkowitz B. (1998) Precipitation and dissolution of reactive solutes in fractures. *Water Resources Research* **34**, 457-470.
- Doremus R.H. (1975) Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *Journal of Non-Crystalline Solids* **19**, 137-144.
- Dove P.M., Crerar D.A. (1990) Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 955-969.
- Dove P.M. (1994) The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25 to 300°C. *American Journal of Science* **294**, 665-712.
- Dove P.M., Nix C.J. (1997) The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3329-3340.
- Dran J.C., Petit J.C., Trotignon L., Paccagnella A., Della Mea G. (1989) Hydration mechanisms of silicate glasses: discussion of the respective role of ion exchange and water permeation. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **127**, 25-32.

- Dunken H., Doremus R.H. (1987) Short time reactions of a Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glass with water and salt solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids* **92**, 61-72.
- Eggleton R.A., Keller J. (1982) The palagonitization of limburgite glass – A TEM study. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 321-336.
- Ericson J.E. (1981) Durability of rhyolitic obsidian glass inferred from hydration dating research. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* **3**, 283-290.
- Ewing R. C. (1979) Natural glasses: analogues for radioactive waste forms. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* **1**, 57-68.
- Ewing R.C., Jercinovic M.J. (1987) Natural analogues: their application to the prediction of the long-term behaviour of nuclear waste forms. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **84**, 67-83.
- Ewing R. C. (2001) Nuclear Waste Form Glasses: The Evaluation of Very Long-Term Behaviour. *Materials Technology & Advanced Performance Materials* **16**, 30-36.
- Eyring L., 1935. The activated complex in chemical reactions. *Journal of Chemical Physics* **3**, 107-115.
- Feng X., Barkatt A. (1988) Structural thermodynamic model for the durability and viscosity of nuclear waste glasses. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **112**, 543-554.
- Ferrand K., Abdelouas A., Grambow B. (2006) Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modelling. *Journal of Nuclear Materials* **355**, 54-67.
- Fett T., Guin J.P., Wiederhorn S.M. (2005) Interpretation of effects at the static fatigue limit of soda-lime-silicate glass. *Engineering Fracture Mechanics* **72**, 2774-2791.
- Fiore S., Huertas F.J., Huertas F., Linares J. (2001) Smectite formation in rhyolitic obsidian as inferred by microscopic (SEM-TEM-AEM) investigation. *Clay Minerals* **36**, 489-500.
- Fontaine S.D., Foy D. (2007) L'épave Ovest-Embiez I, Var – Le commerce maritime du verre brut et manufacturé en Méditerranée occidentale dans l'Antiquité. *Revue archéologique de narbonnaise* **40**, 235-268.
- Foy D., Jézégou M.P., Fontaine S.D. (2005) La circulation du verre en Méditerranée au début du III<sup>e</sup> siècle: le témoignage de l'épave Ovest Embiez 1 dans le sud de la France (fouilles 2001-2003). *Annales du 16<sup>ème</sup> congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, 122-126.
- Freestone I.C. (2006) Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a geochemical perspective. *Geomaterials in Cultural Heritage* **257**, 201-216.
- Friedman I., Smith R.L., Long W.D. (1966) Hydration of natural glass and formation of perlite. *Geological Society of America Bulletin* **77**, 323-327.
- Friedman I., Long W. (1976) Hydration rate of obsidian. *Science* **191**, 347-352.
- Friedman I., Long W. (1984) Volcanic glasses, their origins and alteration processes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **67**, 127-133.
- Frugier P., Mestre J.P., Petit S., Chouchan J.L., Lartigue J.E. (2003) La cinétique résiduelle d'altération du verre R7T7 de référence. Rapport interne CEA.
- Frugier, P., Martin, C., Ribet, I., Advocat, T., Gin, S. (2005) The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ. *Journal of Nuclear Materials* **346**, 194-207.
- Frugier P., Gin S., Lartigue J.E., Deloule E. (2006) SON 68 glass dissolution kinetics at high reaction progress: mechanisms accounting for the residual alteration rate. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **932**, 305-312.
- Frugier P., Gin S., Minet Y., Chave T., Bonin B., Godon N., Lartigue J.E., Jollivet P., Ayral A., De Windt L., Santarini G. (2008) SON68 Nuclear Glass Dissolution Kinetics: Current State of Knowledge and Basis of the New GRAAL Model. *Journal of Nuclear Materials*. Sous presse.
- Furnes H. (1984) Chemical changes during progressive subaerial palagonitization of a subglacial olivine tholeiite hyaloclastite: a microprobe study. *Chemical Geology* **43**, 271-285.
- Gaucher E.C., Blanc P., Matray J.M., Michau N. (2004) Modeling diffusion of an alkaline plum in a clay barrier. *Applied Geochemistry* **19**, 1505-1515.
- Geneste G., Bouyer F., Gin S. (2006) Hydrogen–sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 3147-3152.

- Ghaleb D. (2003) Evolution à long terme de l'hélium produit par les désintégrations alpha dans un bloc de verre nucléaire. Rapport interne CEA.
- Gin S. (2001) Protective Effect of the Alteration Gel: A Key Mechanism in the Long-Term Behavior of Nuclear Waste Glass. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **663**, 207-215.
- Gin S., Mestre J. P. (2001) SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. *Journal of Nuclear Materials* **295**, 83-96.
- Gin S., Ribet I., Frugier P., Chave T., Angeli F., Lartigue J.E., De Combarieu G., Godon N. (2005) Assessment of nuclear glass behavior in geological disposal conditions: Current state of knowledge and recent advances. *European Nuclear Conference Proceedings*. Versailles, France, 2005. 14 pp.
- Gin S., Jégou C., Frugier P., Minet Y. (2008) Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. *Chemical Geology*. Sous presse.
- Gislason S.R., Eugster H.P. (1987) Meteoritic water-basalt interactions. I: A laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2827-2840.
- Godon N. (1988) Effet des matériaux d'environnement sur l'altération du verre R7T7. Thèse de l'Université d'Orléans. 365 pp.
- Godon N., Delaye J.M., Deneele D., Dussossoy J.L., Fillet C., Frugier P., Ganster P., Ghaleb D., Gin S., Jollivet P., Lartigue J.E., Ledieu A., Peugeot S., Pinet O., Minet Y., Rebiscoul D., Ribet I., Van Brutzel L., Vernaz E., Veyer C. (2004) Dossier de référence sur le comportement à long terme des verres nucléaires. Rapport technique CEA. 282 pp.
- Grambow B. (1985) A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **44**, 15-27.
- Grambow B., Jercinovic M.J., Ewing R.C., Byers C.D. (1986) Weathered basalt glass: a natural analogue for the effects of reactions progress on nuclear waste glass alteration. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **50**, 263-272.
- Grambow B., Müller R. (2001) First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials* **298**, 112-124.
- Guéguen Y., Dienes J. (1989) Transport Properties of Rocks from Statistics and Percolation. *Mathematical Geology* **21**, 1-13.
- Guy C., Schott J. (1989) Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chemical Geology* **78**, 181-204.
- Guy C., Schott J., Destrienneville C., Chiappini R. (1992) Low-temperature alteration of basalt by interstitial seawater, Mururoa, French Polynesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 4169-4189.
- Handbook of Chemistry and Physics (1998) David R. Lide (Editor-in-chief). 79<sup>th</sup> edition 1998-1999, CRC PRESS LLC.
- Hay R.L., Iijima A. (1968) Nature and Origin of Palagonite Tuffs of the Honolulu Group on Oahu, Hawaii. In: Coats R.R., Hay R.L., Anderson C.A, Studies in Volcanology. Geological Society of America, 331-376.
- Hekinian R., Hoffert M. (1975) Rate of palagonitization and manganese coating on basaltic rocks from the Rift Valley in the Atlantic Ocean near 36°50N. *Marine Geology* **19**, 91-109.
- Helgeson H.C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science* **267**, 724-804.
- Helgeson H. C., Murphy W. M., Aagard P. (1984) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2405-2432.
- Hellmann R. (1997) The albite-water system: Part IV. Diffusion modeling of leached and hydrogen-enriched layers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1595-1611.
- Holtz F., Bény J.M., Mysen B.O., Pichavant M. (1996) High-temperature Raman spectroscopy of silicate and aluminosilicate hydrous glasses: Implications for water speciation. *Chemical Geology* **128**, 25-39.
- Honorez J. (1972) La palagonitisation : l'altération sous-marine du verre volcanique basique de Palagonia (Sicile) Ed. Vulkaninstitut Immanuel Friedlander. Birkhäuser Verlag, Basel 9. 131 pp.

- Houser C.A., Herman J.S., Tsong I.S.T., White W.B., Lanford W.A. (1980) Sodium-hydrogen interdiffusion in sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **41**, 89-98.
- Icenhower J.P., Dove P.M. (2000) The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effects of temperature and ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 4193-4203.
- Igarashi H., Kato K., Takahashi T. (1993) Effect of calcining temperature on volatilization of ruthenium in batch calcinations of simulated high-level liquid waste. *Radiochimica Acta* **60**, 143-148
- Iler R.K. (1979) The chemistry of silica. Wiley-Interscience, New York.
- Inagaki Y., Furuya H., Idemitsu K. (1992) Microstructure of simulated high-level waste glass doped with short-lived actinides,  $^{238}\text{Pu}$  and  $^{244}\text{Cm}$ . *Materials Research Society Symposia Proceedings* **257**, 199-206.
- Inagaki Y., Furuya H., Ono Y., Idemitsu K. (1993) Effects of  $\alpha$ -decay on mechanical properties of simulated nuclear waste glass. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **294**, 191-198.
- Jaber M., Miéhé-Brendlé J. (2005) Influence du milieu de synthèse sur la cristallisation de saponite : proposition de mécanisme réactionnel en milieux acide et basique. *Comptes Rendus Chimie* **8**, 229-234.
- Jakobsson S. P. and Moore J.G. (1986) Hydrothermal minerals and alteration rates at Surtsey volcano, Iceland. *Geological Society of America Bulletin* **97**, 648-659.
- Jantzen C. M., Plodinec M. J. (1984) Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability. *Journal of Non-Crystalline Solids* **67**, 207-223.
- Jégou C. (1998) Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieu aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique. Thèse de l'Université de Montpellier II. 225 pp.
- Jégou C., Gin S., Larché F. (2000) Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate. *Journal of Nuclear Materials* **280**, 216-229.
- Jercinovic M.J., Ewing, R.C. (1987) Basaltic glasses from Iceland and the deep sea: Natural analogues to borosilicate nuclear waste-form glass. Technical report *JSS PROJECT 88-01*, 221 pp.
- Jercinovic M.J., Keil K., Smith M.R., Schmitt R.A. (1990) Alteration of basaltic glasses from north-central British Columbia, Canada. *Geochimica Cosmochimica Acta* **54**, 2679-2696.
- Jezek P.A., Noble D.C. (1978) Natural hydration and ion exchange of obsidian: an electron microprobe study. *American Mineralogist* **63**, 266-273.
- Jollivet P., Advocat T. (1998) Synthèse des connaissances sur les gels nucléaires R7T7. Rapport interne CEA.
- Kamizono H., Muraoka S. (1992) Time-dependence of volatilization of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{106}\text{Ru}$  over high-level waste glass in a canister. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **257**, 191-198.
- Karkhanis S.N., Bancroft G.M., Fyfe W.S., Brown J.D. (1980) Leaching behaviour of rhyolite glass. *Nature* **284**, 435-437.
- Kawano M., Tomito T., Kamino Y. (1993) Formation of clay minerals during low temperature experimental alteration of obsidian. *Clays and Clay Minerals* **41**, 431-441.
- Kester D. R., Duedall I.W., Connors D.N., Pytkowicz R.M. (1967) Preparation of Artificial Seawater. *Limnology and Oceanography* **12**, 176-179.
- Kim K. (2002) Plagioclase weathering in the groundwater system of a sandy, silicate aquifer. *Hydrogeological Processes* **16**, 1793-1806.
- Knauss K.G., Wolery T.J. (1986) Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 2481-2497.
- Knauss K.G., Wolery T.J. (1988) The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 43-53.
- Kralj D., Vdović N. (2000) The influence of some naturally occurring minerals on the precipitation of calcium carbonate polymorphs. *Water Research* **34**, 179-184.
- Lagneau V. (2005) R2D2 – Reactive Transport and Waterflow on an Odd Dimension 2 grid. Notice technique et vérification mise à jour pour la version 2.5. Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, Fontainebleau, France. 123 pp.

- Lanford W.A., Davis K., Lamarche P., Laursen T. (1979) Hydration of soda-lime glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **33**, 249-266.
- Larive E. (2002) Etude expérimentale des roches à très faible perméabilité par la mise en œuvre d'un perméamètre de précision. Thèse de l'Université Montpellier II. 163 pp.
- Lasaga A.C. (1995) Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In: A.F. White, S.L. Brantley, (eds), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Rev. Mineral. 31, 23-86.
- Laude F., Vernaz E., Saint-Gaudens M. (1982) Fracture appraisal of large scale glass blocks under realistic thermal conditions. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **11**, 239-247.
- Le Gal X. (1999) Etude de l'altération de verres volcaniques du Vatnajökull (Islande). Mécanismes et bilans à basse température. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 166 pp.
- Ledieu A., Devreux F., Barboux P., Sicard L., Spalla O. (2004) Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids* **343**, 3-12.
- Lee R.R., Leich D.A., Tombrello T.A., Ericson J.E., Friedman I. (1974) Obsidian hydration profile measurements using a nuclear reaction technique. *Nature* **250**, 44-47.
- Li L., Steefel C.I., Yang L. (2008) Scale dependence of mineral dissolution rates within single pores and fractures. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **72**, 360-377.
- Linard Y., Yamashita I., Atake T., Rogez J., Richet P. (2001a) Thermochemistry of nuclear waste glasses: an experimental determination. *Journal of Non-Crystalline Solids* **286**, 200-209.
- Linard Y., Advocat T., Jégou C., Richet P. (2001b). Thermochemistry of nuclear waste glasses: application to weathering studies. *Journal of Non-Crystalline Solids* **289**, 135-143.
- Longinelli A., Silvestri A., Molin G., Salviulo G. (2004) 1.8 ka old glass from the Roman ship *Julia Felix*: glass-water oxygen isotope exchange. *Chemical geology* **211**, 335-342.
- Luo J.S., Ebert W.L. (1998) Examination of subaerially altered basaltic glass with TEM and EELS. *American Ceramic Society Proceedings*, 8 pp.
- Lüttge A. (2006) Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy. *Journal of Electron spectroscopy and Related Phenomena* **150**, 248-259.
- MacQuarrie K.T.B., Mayer K.U. (2005) Reactive transport modeling in fractured rock: A state-of-the-science review. *Earth-Science Reviews* **72**, 189-227.
- Macquet C., Thomassin J.H. (1992) Archaeological glasses as modelling of the behaviour of buried nuclear waste glass. *Applied Clay Science* **7**, 17-31
- Magonthier M.C., Petit J.C., Dran J.C. (1992) Rhyolitic glasses as natural analogues of nuclear waste glasses: behaviour of an Icelandic glass upon natural aqueous corrosion. *Applied Geochemistry*. Suppl. Issue No. **1**, 83-93.
- Maher K., DePaolo D.J., Chiu-Fang Lin J. (2004) Rates of silicate dissolution in deep-sea sediment: In situ measurement using  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  of pore fluids. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **68**, 4629-4648.
- Malikova N., Cadéne A., Marry V., Dubois E., Turq P., Zanotti J.M., Longeville S. (2005) Diffusion of water in clays – microscopic simulation and neutron scattering. *Chemical Physics* **317**, 226-235.
- Matson D.W., Sharma S.K., Philpotts J.A. (1983) The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **58**, 323-352.
- Matzke H. J., Vernaz E. (1993) Thermal and physicochemical properties important for the long-term behavior of nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials* **201**, 295-309.
- Maze C., Godon N., Mestre J. P. (1997) Influence de la présence de produits de corrosion de conteneurs métalliques sur l'altération aqueuse du verre inactif de référence R7T7, 4ème partie : état d'avancement. Rapport interne CEA. 112 pp.
- McGrail B.P., Kumar A., Day D.E. (1984) Sodium Diffusion and Leaching of Simulated Nuclear Waste Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **67**, 463-467.
- McGrail B.P., Pederson L.R., Petersen D.A. (1986) The influence of surface potential and pH on the release of sodium from  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$  glass. *Physics and Chemistry of Glasses* **27**, 59-64.
- 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., Nachimuthu P. (2001a) The structure of  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass: impact on sodium ion exchange in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$ . *Journal of Non-Crystalline Solids* **296**, 10-26.

- McGrail B.P., Icenhower J.P., Darab J.G., Shuh D.K., Baer D.R., Shutthanandan V., Thevuthasan S., Engelhard M.H., Steele J.L., Rodriguez E.A., Liu P., Ivanov K.E., Booth C.H., Nachimuthu P. (2001b) Ion-Exchange Processes and Mechanisms in Glasses. Rapport pour le Département U.S. de l'Energie. 51 pp.
- McMillan P.F., Remmele R.L.Jr. (1986) Hydroxyl sites in SiO<sub>2</sub> glass: A note on infrared and Raman spectra. *American Mineralogist* **71**, 772-778.
- Meibom A., Cuif J.P., Hillion F., Constantz B.R., Juillet-Leclerc A., Dauphin Y., Watanabe T., Dunbar R.B. (2004) Distribution of magnesium in coral skeleton. *Geophysical Research Letters* **31**, 4 pp.
- Meibom A., Cuif J.P., Houbreque F., Mostefaoui S., Dauphin Y., Meibom K.L., Dunbar R. (2008) Compositional variations at ultra-structure length scales in coral skeleton. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 1555-1569.
- Michalske T.A., Freiman S.W. (1983) A molecular mechanism for stress corrosion in vitreous silica. *Journal of the American Ceramic Society* **66**, 284-288.
- Michalske T.A., Bunker B.C. (1993) A chemical kinetics model for glass fracture. *Journal of the American Ceramic Society* **76**, 2613-2618.
- Minet Y. (1999) Synthèse des connaissances sur la vitesse initiale d'altération en eau pure (Vo) des verres des domaines R7T7, AVM, CEA. Conversion en fraction annuelle de verre altéré en tenant compte de la surface utile. Rapport interne CEA.
- Minet Y., Godon N. (1999) Synthèse des connaissances sur la fracturation des blocs de verre de type R7T7 et AVM. Rapport interne CEA.
- Minet Y., Godon N. (2003) Leaching full-scale fractured glass blocks. *Proceeding of the American Ceramic Society 104th meeting*, 275-282.
- Morgenstein M., Riley T.J. (1974) Hydration-Rind Dating of Basaltic Glass: A New Method for Archaeological Chronologies. *Asian Perspectives* **17**, 145-159.
- Mourzenko V.V., Békri S., Thovert J.F. (1996) Deposition in fractures. *Chemical Engineering Communications* **148**, 431-464.
- Mourzenko V.V., Thovert J.F., Adler P.M. (2005) Percolation of three-dimensional fracture networks with power-law size distribution. *Physical Review E* **72**, 14 pp.
- Mularie W.M., Furth W.F., Westwood A.R.C. (1979) Influence of surface potential on the kinetics of glass reactions with aqueous solutions. *Journal of Materials Science* **14**, 2659-2664.
- Muller I.S., Ribet S., Pegg I.L., Gin S., Frugier P. (2006) Characterization of alteration phases on HLW glasses after 15 years of PCT leaching. *Ceramic transactions* **176**, 191-199.
- Mysen B.O., Virgo D. (1986) Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature: 1. Interaction between OH groups and Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> and H<sup>+</sup>. *Chemical Geology* **57**, 303-331.
- Mysen B.O., Frantz J.D. (1992) Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> binary compositions in the temperature range 25-1475°C. *Chemical Geology* **96**, 321-332.
- Mysen B.O., Frantz J.D. (1993) Structure and properties of alkali silicate melts at magmatic temperatures. *European Journal of Mineralogy* **5**, 393-407.
- Mysen B.O., Frantz J.D. (1994) Silicate melts at magmatic temperatures: in-situ structure determination to 1651°C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behaviour of structural units. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **117**, 1-14.
- Mysen B.O., Richet P. (2005) Silicate glasses and Melts: Properties and Structure, Developments in Geochemistry 10. Elsevier, Amsterdam.
- Nakamura K., Kinoshita S., Takatsuki H. (1996) The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator. *Waste Management* **16**, 509-517.
- Oelkers E.H., Schott J., Devidal J.L. (1994) The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica Cosmochimica Acta* **58**, 2011-2024.
- Oelkers E.H., Schott J. (1995) Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochimica Cosmochimica Acta* **59**, 5039-5053.
- Oelkers E.H. (2001) General kinetic description of multioxyde silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 3703-3719.

- Oelkers E.H., Gislason S.R. (2001) The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH = 3 and 11. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 3671-3681.
- Ojovan M.I., Pankov A., Lee W.E. (2006) The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials* **358**, 57-68.
- Orlhac X. (1999) Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme. Thèse de l'Université Montpellier II. 182 pp.
- Orowan E. (1944) The Fatigue of Glass Under Stress. *Nature* **154**, 341-343.
- Paul A. (1977) Chemical durability of glasses: a thermodynamic approach. *Journal of Materials Science* **12**, 2246-2268.
- Peacock M.A. (1926) The volcano-glacial palagonite formation of Iceland. *Geological Magazine* **63**, 385-399.
- Pederson L.R., McGrail B.P., McVay G.L., Petersen-Villalobos D.A., Settles N.S. (1993) Kinetics of alkali silicate and aluminosilicate glass reactions in alkali chloride solutions: influence of surface charge. *Physics and Chemistry of Glasses* **34**, 140-148.
- Pelmenschikov A., Strandh H., Pettersson L.G.M., Leszczynski J. (2000) Lattice Resistance to Hydrolysis of Si-O-Si Bonds of Silicate Minerals: Ab Initio Calculations of a Single Water Attack onto the (001) and (111)  $\beta$ -Cristobalite Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 5779-5783.
- Pelmenschikov A., Leszczynski J., Pettersson L.G.M. (2001). Mechanism of Dissolution of Neutral Silica Surfaces: Including Effect of Self-Healing. *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 9528-9532.
- Peters R.D., Slate S.C. (1981) Fracturing of simulated high-level waste glass in canisters. *Nuclear Engineering and Design* **67**, 425-445.
- Petit J.C., Della Mea G., Dran J.C., Magonthier M.C., Mando P.A., Paccagnella A. (1990) Hydrated-layer formation during dissolution of complex silicate glasses and minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 1941-1955.
- Petit J.C. (1992) Reasoning by analogy: rational foundation of natural analogue studies. *Applied Geochemistry Suppl. Issue 1*, 9-11.
- Rana M.A., Douglas R.W. (1961a) The reaction between glass and water. Part I. Experimental methods and observations. *Physics and Chemistry of Glasses* **2**, 179-195.
- Rana M.A., Douglas R.W. (1961b) The reaction between glass and water. Part II. Discussion of the results. *Physics and Chemistry of Glasses* **2**, 196-205.
- Rebiscoul D. (2004) Etude de la pérennité des gels d'altération de verres nucléaires. Thèse de l'Université Montpellier II. 288 pp.
- Rebiscoul D., Van der Lee A., Rieutord F., Né F., Spalla O., El-Mansouri A., Frugier P., Ayrat A., 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 I., Angeli F., Minet Y. (2004) Dossier Opérationnel verre. Modèles opérationnels et calculs d'intégration. Rapport technique CEA. 89 pp.
- Ribet S., Gin S. (2004) Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. *Journal of Nuclear Materials* **324**, 152-164.
- Richter F.M., Liang Y. (1993) The rate and consequences of Sr diagenesis in deep-sea carbonates. *Earth and Planetary Science Letters* **117**, 553-565.
- Ricol S. (1995) Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles. Thèse de l'Université Paris VI.
- Rimstidt J.D., Barnes H.L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1683-1699.
- Rimstidt J.D., Dove P.M. (1986) Mineral/solution reaction rates in a mixed flow reactor: Wollastonite hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50** 2509-2516.
- Robinet L, Coupry C., Eremin K., Hall C. (2006) Raman investigation of the structural changes during alteration of historic glasses by organic pollutants. *Journal of Raman Spectroscopy* **37**, 1278-1286.



- Robinet L, Eremin K., Couptry C., Hall C., Lacombe N. (2007) Effect of organic vapors on the alteration of soda silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 1546-1559.
- Roemich H., Gerlach S., Mottner P., Mees F., Jacobs P., van Dyck D. and Doménech Carbó T. (2003) Results from burial experiments with simulated medieval glasses. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **757**, 97-107.
- Roggendorf H. (1991) Corrosion of the borosilicate glass R7T7 in a concentrated NaCl-brine – Experimental data and surface characterization. *International Symposium on Ceramics in Nuclear and Hazardous Waste Management Proceedings*, 675-684
- Rushdi A.I., McManus J., Collier R.W. (2000) Marine barite and celestite saturation in seawater. *Marine Chemistry* **69**, 19–31.
- Saripalli K.P., Meyer P.D., Parker K.E., Lindberg M.J. (2005) Effect of chemical reactions on the hydrologic properties of fractured and rubbelized glass media. *Applied Geochemistry* **20**, 1677-1686.
- Sausse J. (2002) Hydromechanical properties and alteration of natural fracture surfaces in the Soultz granite (Bas-Rhin, France). *Tectonophysics* **348**, 169-185.
- Sayre E.V. (1963) The intentional use of antimony and manganese in ancient glasses. In: Matson F.R., Rindone G. (Eds.), *Advances in Glass Technology, Part 2*. Plenum Press, New York, 263-283.
- Scholze H. (1980) *Le verre. Nature, structure et propriétés*. Institut du verre, Paris, deuxième édition.
- Schott J., Berner R.A., Sjöberg E.L. (1981) Mechanism of pyroxene and amphibole weathering – I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 2123-2135.
- Schramm B., Devey C.W., Gillis K.M., Lackschewitz K. (2005) Quantitative assessment of chemical and mineralogical changes due to progressive low-temperature alteration of East Pacific Rise basalts from 0 to 9 Ma. *Chemical Geology* **218**, 281-313.
- Sené M.R., Bailey M., Illerhaus B., Goebbels J., Haase O., Kulish A., Godon N, Chouchan J.L. (1999) Characterisation of accessible surface area of HLW glass monoliths by high energy accelerator tomography and comparison with conventional techniques. European Commission EUR 19119 EN, 99 pp.
- Serra H., Dudoignon P., Guy C. (1998) Influence de la présence de smectite sur les mécanismes de colmatage de microfractures : exemple d'interactions eau/hawaïte. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences IIA* **326**, 93-99.
- Shiraki R., Sakai H., Endoh M., Kishima N. (1987) Experimental studies on rhyolite- and andesite-seawater interactions at 300°C and 1000 bars. *Geochemical Journal* **21**, 139-148.
- Silvestri A., Molin G., Salviulo G. (2005) Archaeological glass alteration products in marine and land-based environments: morphological, chemical and microtextural characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 1338-1349.
- Silvestri A., Molin G., Salviulo G. (2008) The colourless glass of *Iulia Felix*. *Journal of Archaeological Science* **35**, 331-341.
- Simkiss K. (1964) Variation in the crystallization form of calcium carbonate from artificial sea water. *Nature* **201**, 492-493.
- Singurindy O., Berkowitz B. (2005) The role of fractures on coupled dissolution and precipitation patterns in carbonate rocks. *Advances in Water Resources* **28**, 507-521.
- Smets B.M.J., Lommen T.P.A. (1981a) The incorporation of aluminium and boron oxide in sodium silicate glasses, studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Physics and Chemistry of Glasses* **22**, 158-162.
- Smets B.M.J., Lommen T.P.A. (1981b) The leaching of sodium aluminosilicate glasses studied by secondary ion mass spectrometry. *Physics and Chemistry of Glasses* **23**, 83-87.
- Smets R.M.J., Lommen T.P.A. (1982) The leaching of sodium aluminosilicate glasses studied by secondary ion mass spectrometry. *Physics and Chemistry of Glasses* **23**, 83-87.
- Smets R.M.J., Lommen T.P.A. (1983) The role of molecular water in the leaching of glass. *Physics and Chemistry of Glasses* **24**, 35-36.
- Smit W., Stein H.N. (1979) Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids* **34**, 357-370.
- Smith D.K. (1991) Mineralogical, textural and compositional data on the alteration of basaltic glass from Kilauea, Hawaii to 300°C: insights to the corrosion of a borosilicate glass waste-form. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **212**, 115-121.

- Staudigel H., Hart S.R. (1983) Alteration of basaltic glass: Mechanisms and significance for the oceanic crust-seawater budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 337-350.
- Steeffel C.I., Van Cappellen P. (1990) A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2657-2677.
- Sternberg E., Jeandel C., Robin E., Souhaut M. (2008) Seasonal cycle of suspended barite in the mediterranean sea. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **72**, 4020-4034.
- Sterpenich J. (1998) Altération des vitraux médiévaux. Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement. Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy, 461 p.
- Sterpenich J., Libourel G. (2001) Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices. *Chemical Geology* **174**, 181-193.
- Sterpenich J., Libourel G. (2006) Water diffusion in silicate glasses under natural weathering conditions: evidence from buried medieval stained glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 5446-5451.
- Sterpenich J. (2008) Crystal-chemistry of alteration products of vitrified wastes: Implications on the retention of polluting elements. *Waste Management* **28**, 120-132.
- Stillings L.L., Brantley S.L., Machesky M.L. (1995) Proton adsorption at an adularia feldspar surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1473-1482.
- Stroncik N.A., Schmincke H.U. (2001) Evolution of palagonite: Crystallization, chemical changes, and element budget. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **2**. 41 pp.
- Taft W. H. (1967). Physical chemistry of formation of carbonates. In: Chilingar G. V., Bissell H. J., Fairbridge R.W., Developments in sedimentology 9B. Elsevier, Amsterdam.
- Taylor A., Blum J.D. (1995) Relation between soil age and silicate weathering rates determined from the chemical evolution of a glacial chronosequence. *Geology* **23**, 979-982.
- Techer I. (1999) Apports des analogues naturels vitreux à la validation des codes de prédiction du comportement à long terme des verres nucléaires. Thèse de l'Université Montpellier II. 206 pp.
- Techer I., Advocat T., Lancelot J., Liotard J.M. (2000) Basaltic glass: alteration mechanisms and analogy with nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials* **282**, 40-46.
- Techer I. et al. (2001a) Alteration of a basaltic glass in an argillaceous medium: The Salagou dike of the Lodève Permian Basin (France). Analogy with an underground nuclear waste repository. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 1071-1086.
- Techer I. et al. (2001b) Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chemical Geology* **176**, 235-263.
- Thomassin J.H., Iijima J.T. (1988) Etude expérimentale des stades précoces de l'altération hydrothermale de matériaux vitreux : cas d'une obsidienne (300°C – 100 MPa). *Bulletin de Minéralogie* **111**, 633-647.
- Thorseth I.H., Pedersen R.B., Christie D.M. (2003) Microbial alteration of 0-30-Ma seafloor and sub-seafloor basaltic glasses from the Australian Antarctic Discordance. *Earth and Planetary Science Letters* **315**, 237-247.
- Thovert J.F., Adler P.M. (2004) Trace analysis for fracture network of any convex shape. *Geophysical Research Letters* **31**, 5 pp.
- Tole M.P., Lasaga A.C., Pantano C., White W.B. (1986) The kinetics of dissolution of nepheline (NaAlSiO<sub>4</sub>). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 379-392.
- Tournassat C., Blanc P., Gaucher E. (2008) Estimation de la composition de l'eau porale du Callovo-Oxfordien à 50, 70, 80 et 90°C. Rapport interne du BRGM.
- Tovena I., Advocat T., Ghaleb D., Vernaz E., Larché F. (1994) Thermodynamic and structural models compared with the initial dissolution rates of "SON" glass samples. *Materials Research Society Symposia Proceedings* 333, 595-602.
- Tovena I. (1995) Influence de la composition des verres nucléaires sur leur altérabilité. Thèse de l'Université Montpellier II. 228 pp.
- Tsong I.S.T., Houser C.A., White W.B. (1981) Evidence for interdiffusion of hydronium and alkali ions in leached glasses. *Applied Physics Letters* **39**, 669-670.
- Valle N. (2001) Traçage isotopique (<sup>29</sup>Si et <sup>18</sup>O) des mécanismes de l'altération du verre de confinement des déchets nucléaires : SON 68. Thèse de l'INPL, Nancy. 260 pp.

- van der Lee J., De Windt L. (2001) Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems. *Journal of Contaminant Hydrology* **47**, 265-282.
- van der Lee J. et De Windt L. (2002) CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, Fontainebleau, France. 112 pp.
- van der Lee J. (2005) Reactive transport modelling with Hytec. Users guide and tutorial. Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, Fontainebleau, France. 114 pp.
- Van Lier J.H., De Bruyn P.L., Overbeek T.G. (1960) The solubility of quartz. *Journal of Physical Chemistry* **64**, 1675-1682.
- Vernaz E., Gin S., Jégou C., Ribet I. (2001) Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling. *Journal of Nuclear Materials* **298**, 27-36.
- Verney-Carron A., Gin S., Libourel G. (2008) A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 5372-5385.
- Von Waltershausen, W.S. (1845) Über die submarinen Ausbrüche in der tertiären Formation des Val di Noto im Vergleiche mit verwandten Erscheinungen am Ätna. *Göttingen Studien* **1**, 371-431.
- Weber W.J., Roberts F.P. (1983) A review of radiation effects in solid nuclear waste forms. *Nuclear Technology* **60**, 178-198.
- Weber W.J. (1988) Radiation effects in nuclear waste glasses. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B* **32**, 471-479.
- White A.F., Claasen H.C. (1980) Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass. *Chemical Geology* **28**, 91-109.
- White A.F. (1983) Surface chemistry and dissolution kinetics of glassy rocks at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 805-815.
- White A.F., Blum A.E., Schulz M.S., Bullen T.D., Harden J.W., Peterson M.L. (1996) Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium. 1. Quantification of mineralogical and surface area changes and calculation of primary silicate reaction rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2533-2550.
- White A.F., Bullen T.D., Schulz M.S., Blum A.E., Huntington T.G., Peters N.E. (2001) Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 847-869.
- White A.F., Brantley S.L. (2003) The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology* **202**, 479-506.
- Wiederhorn S.M., Bolz L.H. (1970) Stress Corrosion and Static Fatigue of Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **53**, 543-548.
- Wiederhorn S.M., Johnson H. (1973) Influence of Sodium-Hydrogen Ion Exchange on Crack Propagation in Soda-Lime Silicate Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **56**, 108-109.
- Wiederhorn S. M., Freiman S. W., Fuller, E. R., Simmons, C. J. (1982) Effects of Water and Other Dielectrics on Crack Growth, *Journal of Materials Science* **17**, 3460-3478.
- Wieland E., Wehrli B., Stumm W. (1988) The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1969-1981.
- Winsauer W.O., Shearin H.M.J., Masson P.H., Williams M. (1952) Resistivity of brine saturated sands in relation to pore geometry. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists* **36**, 213-238.
- Wolff-Boenisch D., Gislason S.R., Oelkers E.H., Putnis C.V. (2004) The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 4843-4858.
- Wolff-Boenisch D., Gislason S.R., Oelkers E. H. (2006) The effect of cristallinity on dissolution rates and CO<sub>2</sub> consumption capacity of silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 858-870.
- Yatabe A., Vanko D.A., Ghazi A.M. (2000) 11. Petrography and chemical compositions of secondary calcite and aragonite in Juan de Fuca Ridge basalts altered at low temperature. *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results* **168**, 137-148.
- Zhou Z., Fyfe W.S. (1989) Palagonitization of basaltic glass from DSDP Site 335, Leg 37: Textures, chemical composition, and mechanism of formation. *American Mineralogist* **74**, 1045-1053.

Zhou W., Peacor D.R., Alt J.C., Van der Voo R., Kao L-S. (2001) TEM study of the alteration of interstitial glass in MORB by inorganic processes. *Chemical Geology* **174**, 365-376.

## ANNEXES

---

**ANNEXE 1 : GLOSSAIRE DES MINÉRAUX CITÉS (Classe, groupe et formule chimique)**

**ANNEXE 2 : COMPOSITION DU VERRE ARCHÉOLOGIQUE (en % massique et molaire d'oxyde et d'élément)**

**ANNEXE 3 : MICROPHOTOGRAPHIES ET PROFILS EPMA DES DIFFÉRENTES FISSURES ANALYSÉES**

**ANNEXE 4 : RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES D'ALTÉRATION**

Résultats des tests colonnes

Résultats des tests en soxhlet ou soxhlet dérivé

Résultats des expériences en conditions statiques (12°C)

Résultats des expériences en conditions statiques (30°C)

Résultats des expériences en conditions statiques (30°C) : effet de la composition de la solution

Résultats des expériences en conditions statiques (50°C) : Tris

Résultats des expériences en conditions statiques (50°C) : Tris + NaCl

Résultats des expériences en conditions statiques (50°C) : Tris + MgCl<sub>2</sub>

Résultats des expériences en conditions statiques (50°C) : Eau pure

Résultats des expériences en conditions statiques (50°C) : Eau de mer (diluée 10 fois)

Résultats des expériences en conditions statiques (50°C) : Eau de mer

**ANNEXE 5 : BIBLIOGRAPHIE SUR LES PHÉNOMÈNES DE CROISSANCE SOUS-CRITIQUE**

**ANNEXE 6 : FICHIERS CHESS ET HYTEC**

**ANNEXE 7 : RÉSULTATS DES SIMULATIONS À L'AIDE DU CODE HYTEC ET COMPARAISON AUX DONNÉES EXPÉRIMENTALES**

Expérience en Tris 0,2 M – 30°C – 20 cm<sup>-1</sup>

Expérience en Tris 0,2 M – 50°C – 100 cm<sup>-1</sup>

Expérience en eau pure – 12°C – 100 cm<sup>-1</sup>

Expérience en eau pure – 30°C – 10 cm<sup>-1</sup>

Expérience en eau pure – 50°C – 100 cm<sup>-1</sup>

Expérience en eau de mer – 50°C – 50 cm<sup>-1</sup>

Expérience en eau de mer – 50°C – 100 cm<sup>-1</sup>

**ANNEXE 1 : GLOSSAIRE DES MINÉRAUX CITÉS (Classe, groupe et formule chimique)**

Groupe	Minéral	Formule
Classe des oxydes et hydroxydes		
	Ferrihydrite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
	Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
	Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Classe des carbonates		
	Aragonite	$\text{CaCO}_3$
	Calcite	$\text{CaCO}_3$
	Dolomite	$(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$
	Huntite	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$
	Magnésite	$\text{MgCO}_3$
	Hydrotalcite	$\text{Mg}_6(\text{Al})_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Classe des silicates		
Inosilicates	Hornblende	$(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_5\text{Si}_6(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Xonotlite	$\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}\text{OH}_2$
	Enstatite	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
	Diopside	$\text{CaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
	Anthophyllite	$(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{OH}_2$
Phyllosilicates 1:1	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Serpentine	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Phyllosilicates 2:1	Illite	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si}_3, \text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Phyllosilicates 2:1 (smectites)	Saponite	$(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na})_{0.3}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Nontronite	$(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na})_{0.3}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Montmorillonite	$(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na})_{0.3}(\text{Mg}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Stevensite	$(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na})_{0.3}(\text{Mg}, \text{Al})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Beidellite	$\text{Na}_{0.5}\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Sauconite	$\text{Na}_{0.3}\text{Zn}_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Pimélite	$\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Phyllosilicates 2:1 (micas)	Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Al}, \text{Si}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Biotite	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}_3, \text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Céladonite	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Phyllosilicates 2:1:1	Chlorite	$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{4-6}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Silicate de calcium hydratés (€ inosilicates / phyllosilicates)	Tobermorite	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Phyllosilicates	Réyerite	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{Ca}_{14}(\text{Si}, \text{Al})_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Gyrolite	$\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Tectosilicates (polymorphes de la silice)	Quartz	$\text{SiO}_2$
	Calcédoine	$\text{SiO}_2$
	Opale ou silice amorphe	$\text{SiO}_2$
	Cristobalite (β)	$\text{SiO}_2$
Tectosilicates (feldspaths - plagioclases)	Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
	Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Tectosilicates (feldspathoïdes)	Néphéline	$\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$

Tectosilicates (zéolites)	Analcime	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Chabazite	$(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	K-clinoptilolite	$\text{K}_3\text{Al}_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Erionite	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})\text{MgAl}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
	Garronite	$\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{64} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	Gismondine	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Gonnardite	$\text{Na}_2\text{CaAl}_4\text{Si}_6\text{O}_{20} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	Laumontite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Merlinoite	$(\text{K}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Ba})_7\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$
	Mésolite	$\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	Natrolite	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Phillipsite	$(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})_2(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Pollucite	$(\text{Cs}, \text{Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Thomsonite	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Wairakite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**ANNEXE 2 : COMPOSITION DU VERRE ARCHÉOLOGIQUE par fluorescence X  
(en % massique et molaire d'oxyde et d'élément) et par ICP-AES/MS**


---

## Fluorescence X

	<b>% massique</b>	<b>% molaire</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	70,70	71,47
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,78	1,06
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	19,52	19,13
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,38	0,25
<b>CaO</b>	4,94	5,35
<b>MgO</b>	0,38	0,57
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,30	0,12
<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,83	0,17
<b>Cl</b>	1,00	1,71
<b>SO<sub>4</sub></b>	0,26	0,17

	<b>% massique</b>	<b>% molaire</b>
<b>Si</b>	33,01	24,34
<b>Al</b>	0,94	0,72
<b>Na</b>	14,47	13,03
<b>K</b>	0,32	0,17
<b>Ca</b>	3,53	1,82
<b>Mg</b>	0,23	0,19
<b>Fe</b>	0,21	0,08
<b>Sb</b>	0,70	0,12
<b>Cl</b>	1,00	0,58
<b>S</b>	0,09	0,06
<b>O</b>	45,51	58,89

## ICP-AES/MS

	<b>% massique</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	69.16
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.82
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.34
<b>MnO</b>	0.01
<b>MgO</b>	0.38
<b>CaO</b>	5.25
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	17.70
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.36
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.06
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.01

	<b>ppm</b>
<b>As</b>	26.43
<b>Ba</b>	140.6
<b>Ce</b>	8.712
<b>Co</b>	1.207
<b>Cr</b>	12.76
<b>Cs</b>	0.12
<b>Cu</b>	11.62

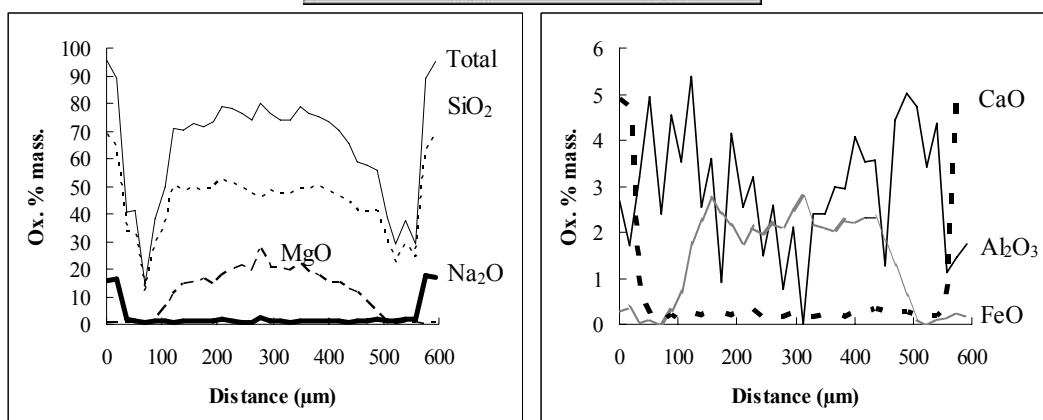
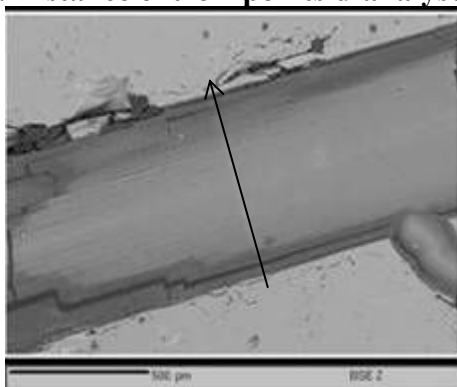


<b>Dy</b>	0.746
<b>Er</b>	0.419
<b>Eu</b>	0.267
<b>Ga</b>	1.91
<b>Gd</b>	0.799
<b>Ge</b>	0.552
<b>Hf</b>	0.902
<b>Ho</b>	0.149
<b>La</b>	5.27
<b>Lu</b>	0.061
<b>Nb</b>	1.039
<b>Nd</b>	4.406
<b>Ni</b>	9.441
<b>Pb</b>	22.20
<b>Pr</b>	1.13
<b>Rb</b>	5.45
<b>Sb</b>	5670
<b>Sm</b>	0.914
<b>Sn</b>	0.433
<b>Sr</b>	325.4
<b>Ta</b>	0.089
<b>Tb</b>	0.126
<b>Th</b>	0.758
<b>Tm</b>	0.063
<b>U</b>	0.839
<b>V</b>	7.20
<b>Y</b>	4.72
<b>Yb</b>	0.396
<b>Zn</b>	22.00
<b>Zr</b>	37.05

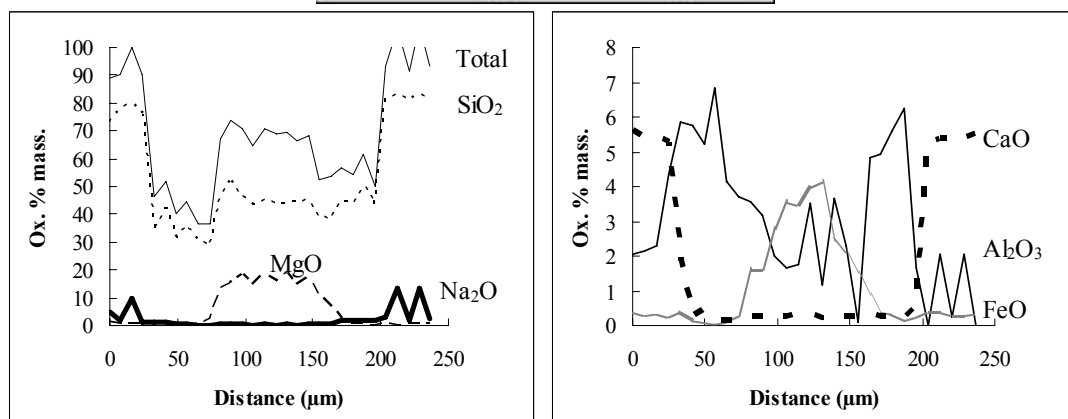
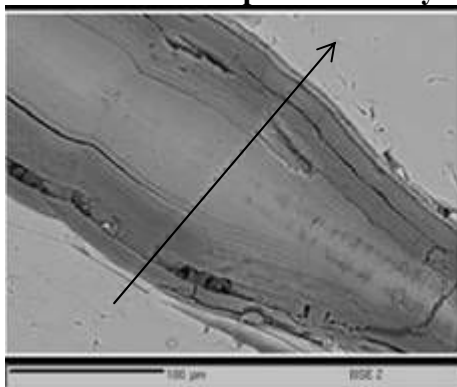
Le total est de 95.08 %

### ANNEXE 3 : MICROPHOTOGRAPHIES ET PROFILS EPMA DES DIFFÉRENTES FISSURES ANALYSÉES

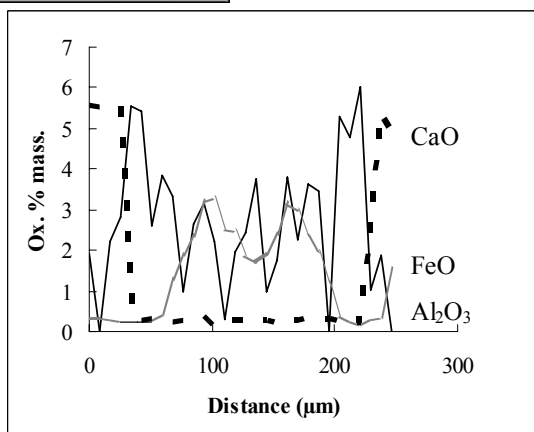
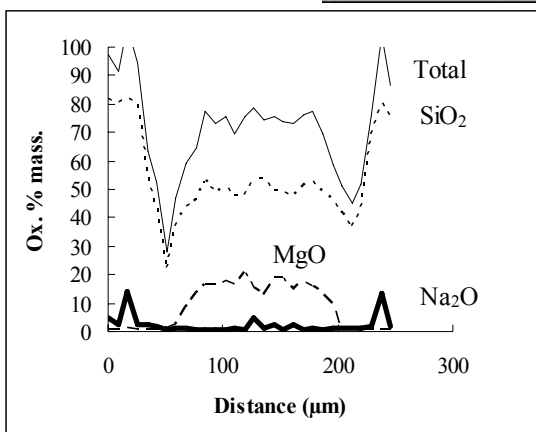
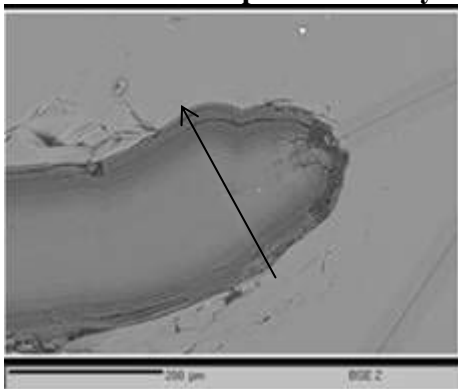
- Grosse fissure (1p1). Distance entre 2 points d'analyse : 17,5  $\mu\text{m}$ .



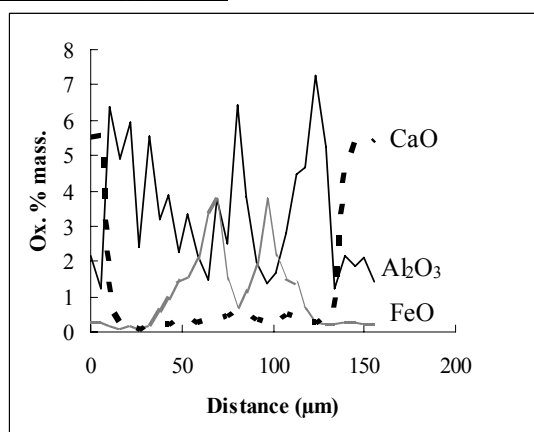
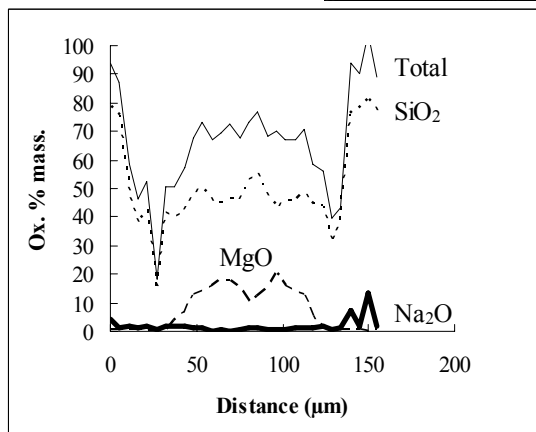
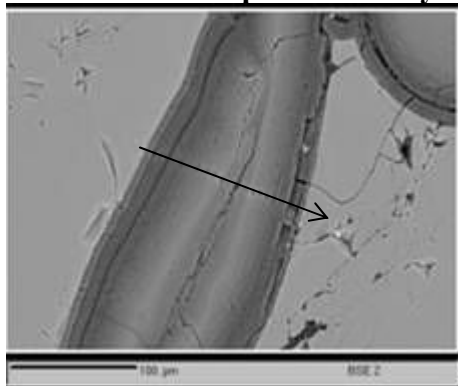
- Grosse fissure (1p3). Distance entre 2 points d'analyse : 8  $\mu\text{m}$ .



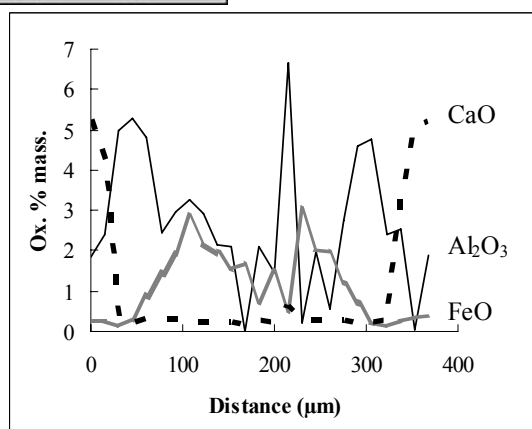
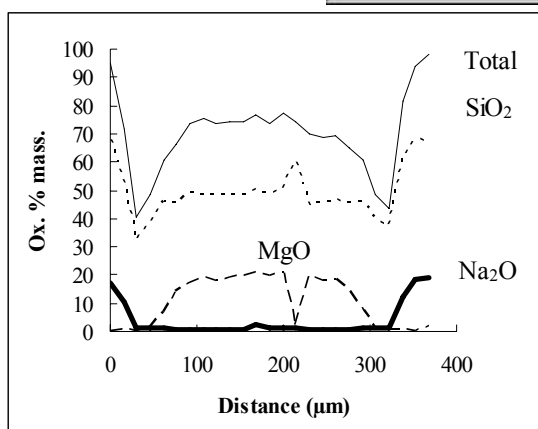
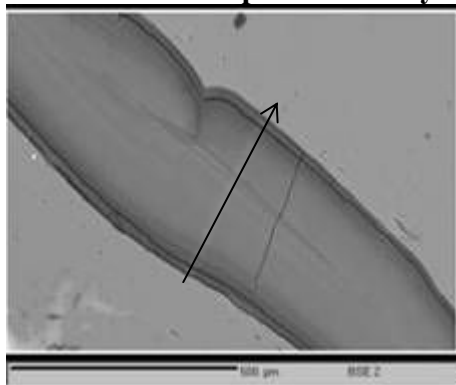
- **Grosse fissure (1p5). Distance entre 2 points d'analyse : 8,5  $\mu\text{m}$ .**



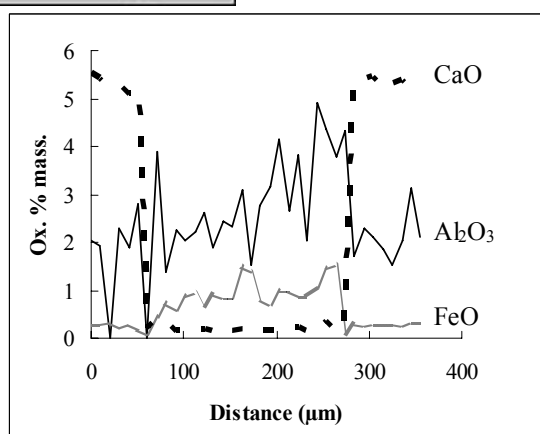
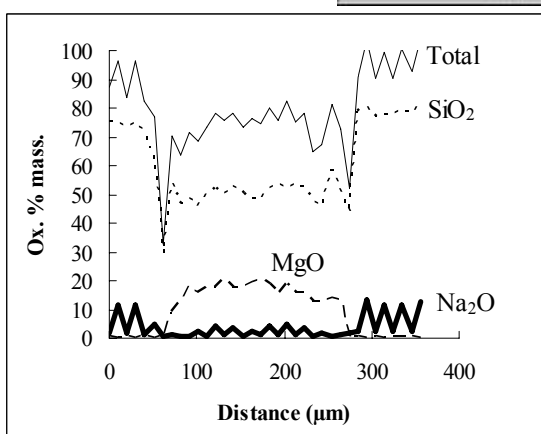
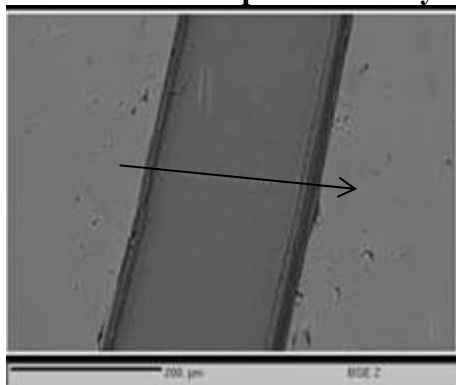
- **Grosse fissure (1p6). Distance entre 2 points d'analyse : 5,5  $\mu\text{m}$ .**



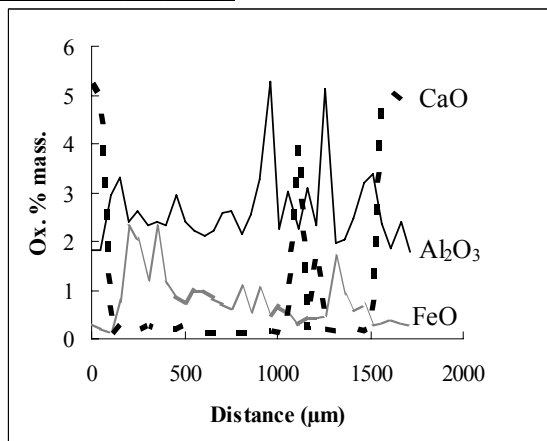
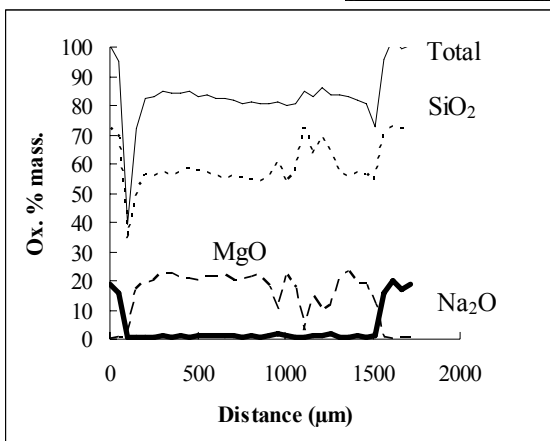
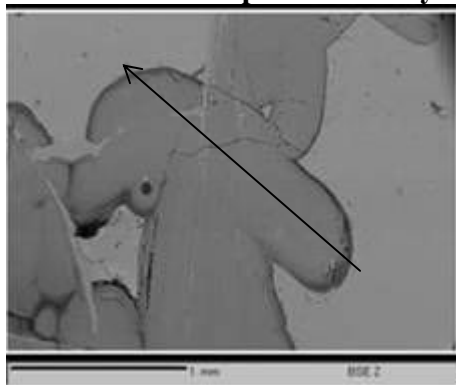
- **Grosse fissure (1p7). Distance entre 2 points d'analyse : 15,5  $\mu\text{m}$ .**



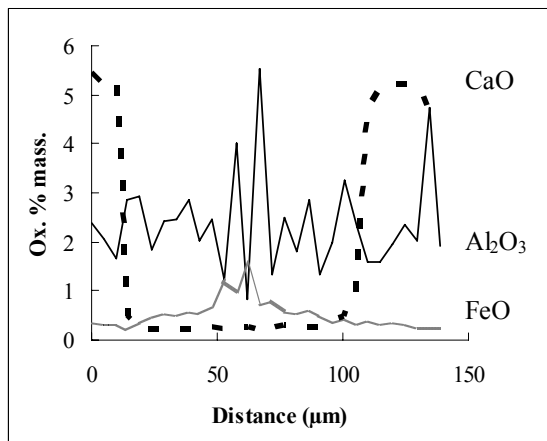
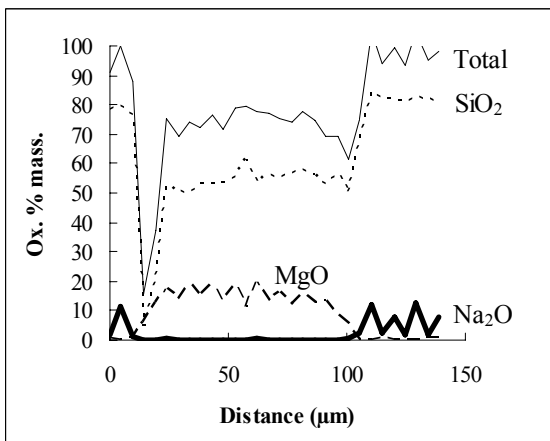
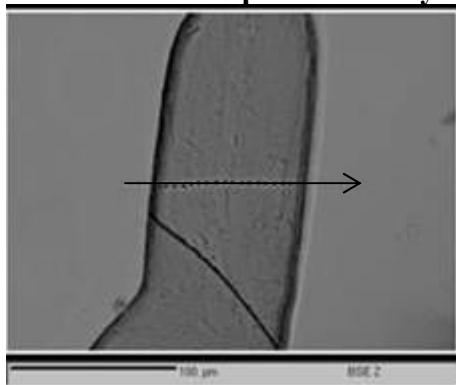
- **Grosse fissure (3p1). Distance entre 2 points d'analyse : 10  $\mu\text{m}$ .**



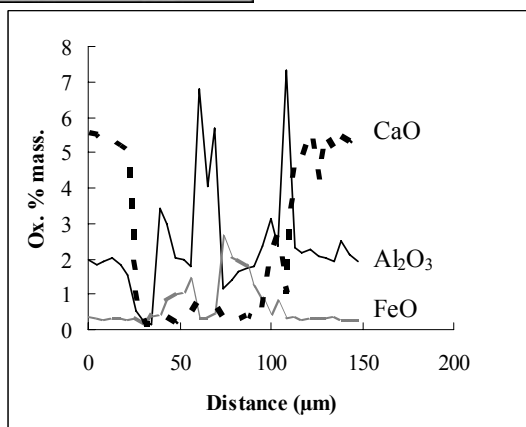
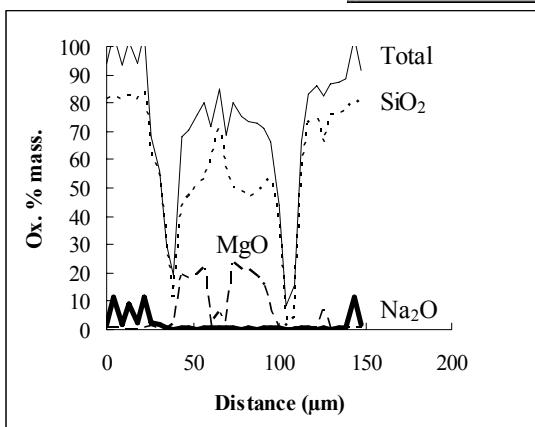
- **Grosse fissure (3p6). Distance entre 2 points d'analyse : 50  $\mu\text{m}$ .**



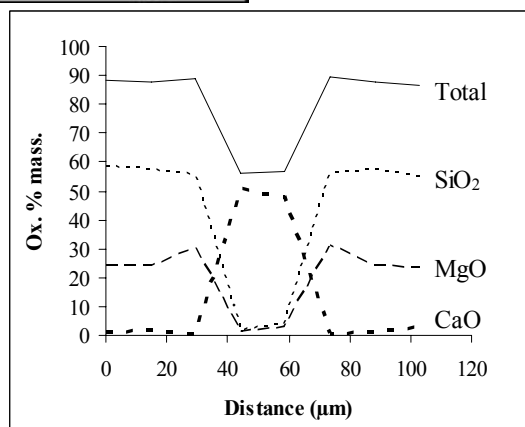
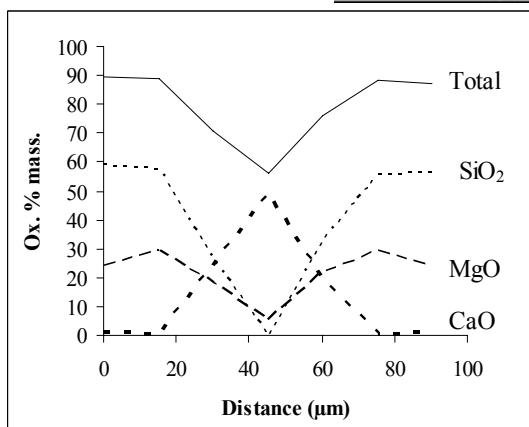
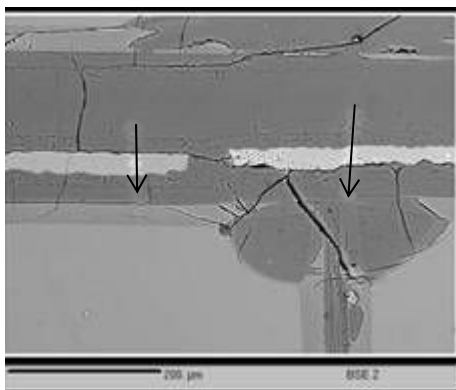
- **Grosse fissure (4p1). Distance entre 2 points d'analyse : 5  $\mu\text{m}$ .**



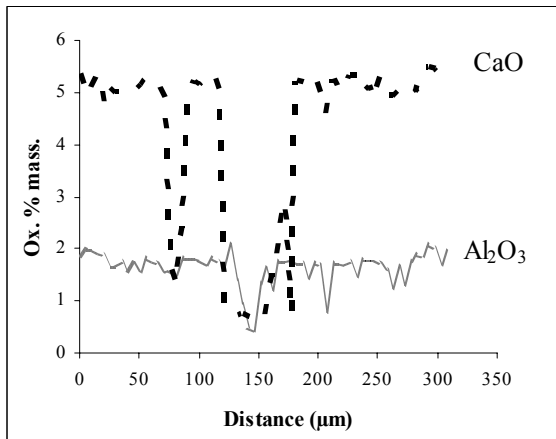
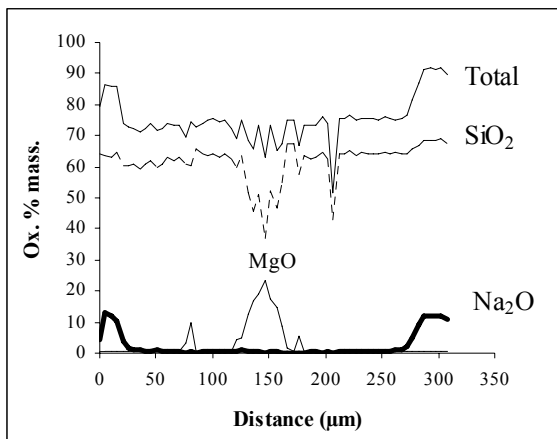
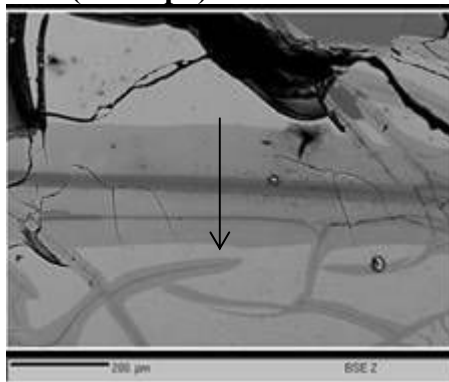
- **Grosse fissure (4p5). Distance entre 2 points d'analyse : 4,5 µm.**



- **Fissure avec carbonates (2Ab1-p19 et p20). Distance entre 2 points d'analyse : 15 µm.**



- **Petite fissure carbonates (2Ab3-p6). Distance entre 2 points d'analyse : 5  $\mu\text{m}$ .**



## ANNEXE 4 : RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES D'ALTÉRATION

---

### Résultats des tests colonnes

Solution	T °C	pH	V <sub>0</sub> en g·m <sup>-2</sup> ·j <sup>-1</sup>
0,044 M de NaOH	89.1	10.78	10.0
	77.8	11.1	4.7
	68.8	11.36	2.6
	58.3	11.66	1.2
	49	11.92	0.62
	39	12.21	0.29
	30	12.47	0.13
0,0014 M NaOH +0,043 M NaCl	90	9.5	5.9
Eau de mer	89.2	7.29	0.63
	83.3	7.32	0.44
	78.3	7.34	0.30
	73	7.37	0.210
	67.9	7.4	0.129
	62.5	7.43	0.084
	58	7.47	0.060
	47.4	7.54	0.024



**Résultats des tests en soxhlet ou soxhlet dérivé**

Caractéristiques du matériau			
Référence de l'exp.	SD16		
Référence du verre	VA2		
Plage granulométrique	63-125	$\mu\text{m}$	
Surface spécifique	610	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
Paramètres de l'expérience			
Masse initiale de poudre	5.0010	g	
Surface réactive	0.3051	$\text{m}^2$	
Solution	Eau pure		
Volume initial de solution	50.00	$\text{cm}^3$	
Débit	1.55	$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	
Tare bouilleur	476.39		
température	16.5	$^{\circ}\text{C}$	

Caractéristiques du matériau			
Référence de l'exp.	SD30		
Référence du verre	VA2		
Plage granulométrique	63-125	$\mu\text{m}$	
Surface spécifique	610	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
Paramètres de l'expérience			
Masse initiale de poudre	5.4720	g	
Surface réactive	0.3338	$\text{m}^2$	
Solution	Eau pure		
Volume initial de solution	350.00	$\text{cm}^3$	
Débit	1.80	$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	
Tare bouilleur	463.08		
température	30.0	$^{\circ}\text{C}$	

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )**

DUREE:J	Si	Na	Ca
1	5.5	16.1	0.5
2	7.0	19.0	0.7
6	10.1	24.8	0.4
9	10.9	27.8	0.5
13	13.2	33.1	0.4
21	15.5	39.9	0.5
27	16.4	43.0	0.7

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )**

DUREE:J	Si	Na	Ca
1.0	4.2	19.5	0.0
2.0	6.4	27.5	0.4
4.8	10.3	40.6	0.7
8.8	16.3	59.8	1.2
13.8	23.4	82.0	2.0
20.8	34.6	111.4	3.1

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(Si)	NL(Na)	NL(Ca)
1	0.019	0.120	0.017
2	0.024	0.142	0.022
6	0.034	0.184	0.014
9	0.037	0.205	0.016
13	0.044	0.242	0.013
21	0.051	0.289	0.014
27	0.054	0.310	0.021

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(Si)	NL(Na)	NL(Ca)
1.0	0.0132	0.1354	0.0000
2.0	0.0201	0.1900	0.0105
4.8	0.0322	0.2779	0.0194
8.8	0.0503	0.4052	0.0344
13.8	0.0715	0.5501	0.0557
20.8	0.1041	0.7348	0.0859

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'exp.	SD50	
Référence du verre	VA2	
Plage granulométrique	63-125 $\mu\text{m}$	
Surface spécifique	610 $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	0.7640	g
Surface réactive	0.0466	$\text{m}^2$
Solution	Eau pure	
Volume initial de solution	350.00	$\text{cm}^3$
Débit	1.80	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Tare bouilleur	465.21	
température	50	$^{\circ}\text{C}$

Caractéristiques du matériau	
Référence de l'exp.	SoxVA
Référence du verre	VA

Paramètres de l'expérience	
Masse pastille	3.8128 g
Surface réactive	0.0015 $\text{m}^2$
Solution	Eau pure
Vol. initial de solution	302.01 $\text{cm}^3$
température	100.0 $^{\circ}\text{C}$

#### CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )

DUREE:J	Si	Na	Ca
1.0	2.2	11.5	0.0
2.0	4.4	19.7	0.2
4.8	8.7	32.9	0.7
8.8	14.6	48.7	1.3
13.8	24.9		2.2
15.8	24.0	72.4	2.1
19.1	30.8	86.5	2.8
20.8	33.3	90.1	3.2
23.1			4.6
25.8	42.1	108.0	4.0
29.9	48.5	122.0	4.4

#### CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )

DUREE:J	Si	Na	Al	Ca
1	6.2	7.4	0.2	0.0
3	11.2	14.2	0.3	0.1
7	15.9	23.2	0.4	1.0
10	18.8	25.8	0.5	2.1
21	30.4	38.0	0.6	1.8
28	39.2	48.3	0.7	2.3

#### PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )

DUREE:J	NL(Si)	NL(Na)	NL(Ca)
1.0	0.05	0.58	0.00
2.0	0.10	0.98	0.05
4.8	0.19	1.61	0.13
8.8	0.32	2.37	0.26
13.8	0.55		0.44
15.8	0.53	3.52	0.43
19.1	0.67	4.12	0.55
20.8	0.72	4.29	0.63
23.1			0.90
25.8	0.91	5.15	0.78
29.9	1.02	5.69	0.89

#### PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )

DUREE:J	NL(Si)	NL(Na)	NL(Al)	NL(Ca)
1	3.779	9.883	3.184	0.000
3	6.807	18.890	6.325	0.502
7	9.600	30.604	8.388	5.502
10	11.296	33.869	10.011	11.446
21	17.877	49.072	12.772	9.797
28	22.754	61.573	14.888	12.359

**Résultats des expériences en conditions statiques (12°C)**

Les résultats grisés correspondent aux points d'analyse considérés pour la détermination du coefficient de diffusion (à pH constant).

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'exp.	MGT1	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique BET	1550	$\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	1.4663	g
Surface réactive	0.2273	$\text{m}^2$
Solution	<b>Tris + <math>\text{MgCl}_2</math> 0.0058M</b>	
Volume initial de solution	50.40	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>45.09</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>12</b>	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ )**

DUREE:J	Si	B	Na	Mg	Mg conso.
Blanc	0	0	0.000	141.0	
1	6.5	0.49	76.9	138.1	2.89
3	13.8	0.42	110.5	135.9	5.10
4	15.6	0.44	121.7	135.0	6.01
7	18.3	0.44	151.6	135.1	5.92
11	20.2	0.42	179.8	132.9	8.13
16	23.1	0.37	219.3	137.7	3.28
24	24.3	0.37	251.2	134.2	6.84
30	25.6	0.42	275.3	132.2	8.76
38	27.4	0.43	315.2	134.0	7.00
43	28.3	0.49	332.0	131.5	9.47
91	33.0	0.77	495.9	136.8	4.15
213	37.6		1275.7	136.0	5.01

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(Si)	NL(Na)	pH (25°C)	% V.A. (Na)
1	0.0045	0.117	8.26	1.8
3	0.0093	0.165	8.30	2.5
4	0.0105	0.181	8.31	2.6
7	0.0120	0.220	8.34	3.1
11	0.0131	0.254	8.30	3.5
16	0.0147	0.301	8.33	4.0
24	0.0153	0.336	8.35	4.3
30	0.0159	0.361	8.38	4.4
38	0.0167	0.400	8.44	4.7
43	0.0171	0.415	8.48	4.6
91	0.0187	0.543	8.54	6.0
213	0.0202	1.103	8.55	14.2

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	JLC12EP	
Référence du verre	VA3	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique BET	4400	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	5.0053	g
Surface réactive	2.2023	$\text{m}^2$
Solution	<b>Eau pure</b>	
Volume initial de solution	100.14	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>219.92</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>12</b>	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )**

DUREE:J	Si	Na	Al	Ca	Mg
3	61	185.5	1.46	4.88	1.46
7	87	237.4	1.23	4.3	1.8
28	132	313	1.1	6.0	2.0
59	150	542	<0.47	8.9	<0.47
89	183		0.9	6.8	<0.43
364	238	623	0.5	9.2	<0.54
486	257	640	1.2	9.9	<0.58
1190	282	773	1.1	9.2	0.5

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(Si)	NL(Na)	NL(Al)	NL(Ca)	NL(Mg)	pH	% V.A. (Na)
3	0.009	0.057	0.007	0.006	0.033	11.99	2.5
7	0.012	0.073	0.006	0.006	0.040	12.18	3.2
28	0.019	0.096	0.005	0.008	0.045	12.07	4.1
59	0.021		<0.002	0.012	<0.01	12.09	7.1
89	0.026	0.129	0.004	0.009	<0.01	12.41	
364	0.033	0.191	0.003	0.012	<0.01	12.29	7.9
486	0.036	0.196	0.006	0.013	0.012	12.37	8.0
1190	0.039	0.235	0.005	0.012	0.010	12.36	9.5

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	JLC12EM	
Référence du verre	VA3	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique BET	4400	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	5.0074	g
Surface réactive	2.2033	$\text{m}^2$
Solution	<b>Eau de mer</b>	
Volume initial de solution	100.09	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>220.13</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>12</b>	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )**

DUREE:J	Si	Na tot	Na verre	Al	Ca	Mg
Blanc	24	11500		50	470	1400
3	18	11799	299	61	405	1357
7	27	11823	323	94	376	1344
28	28	12055	555	70	357	1155
59	109	11722	222	<0.51	325	1035
89	25	12040	540	<0.46	342	1017
364	24	13510	2010	<0.53	419	710
486	23	14073	2573	1	449	619
1190	7	13937	2437	10	431	246

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(Si)	NL(Na)	pH	% V.A. (Na)
3	0.001	0.093	9.92	4.0
7	0.002	0.100	9.76	4.3
28	0.003	0.173	9.47	7.3
59	0.014	0.066	9.35	2.9
89	0.002	0.164	9.33	7.0
364	0.002	0.695	9.17	25.6
486	0.002	0.931	9.12	32.1
1190	0.000	0.850	9.49	30.0

Caractéristiques du matériau	
Référence de l'expérience	EP-T12
Référence du verre	VS5
Plage granulométrique	20-63 $\mu\text{m}$
Surface spécifique BET	1635 $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience	
Masse initiale de poudre	3.0582 g
Surface réactive	0.5000 $\text{m}^2$
Solution	<b>Eau pure</b>
Volume initial de solution	50.01 $\text{cm}^3$
S/V initial	<b>99.98</b> $\text{cm}^{-1}$
température	<b>12</b> $^{\circ}\text{C}$

#### CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )

DUREE:J	Si	B	Na	Li	Al	Ca
5.9	42	<LQ	133.1	2.6	< LQ	5.4
29.7	78	0.45	182	3.9	0.86	6.8
90.7	95	0.55	228	4.8	0.93	7.6
180.7	106	0.59	256	5.5	0.77	7.5
260.7	123	0.58	283	6.3	0.85	7.7

#### PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )

DUREE:J	NL(Si)	NL(B)	NL(Na)	NL(Li)	NL(Al)	NL(Ca)	pH	% V.A. (Na)	% V.A. (B)
5.9	0.013		0.091	0.056		0.016	11.38	1.5	
29.7	0.024	0.028	0.124	0.084	0.009	0.020	11.61	2.0	0.48
90.7	0.029	0.035	0.153	0.104	0.010	0.022	11.80	2.5	0.57
180.7	0.032	0.037	0.170	0.117	0.008	0.021	11.81	2.7	0.59
260.7	0.037	0.037	0.187	0.132	0.009	0.022	11.63	2.8	0.56

**Résultats des expériences en conditions statiques (30°C)**

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	Cl1	
Référence du verre	VS2a	
Plage granulométrique	63-125	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	680	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	3.6700	g
Surface réactive	0.2496	$\text{m}^2$
Solution	Eau pure	
Volume initial de solution	252.70	$\text{cm}^3$
S/V initial	9.88	$\text{cm}^{-1}$
température	30	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )**

DUREE:J	Si	Na	Ca	B
0	0.7			0.16
1	4.5	14.8	0.40	0.27
2	7.6	22.3	0.72	0.27
3	9.5	25.9	0.95	0.29
7	15.4	36.3	1.50	0.31
10	19.7	45.1	1.86	0.45
20	26.3	58.9	2.78	0.42
31	31.3	68.7	3.59	0.50
58	38.2	81.1	3.93	0.39
90	41.6	95.0	2.36	0.39

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(Si)	NL(Na)	NL(Ca)	NL(B)	pH	% V.A. (Na)
1	0.014	0.100	0.011	0.087	10.43	0.7
2	0.023	0.150	0.021	0.088	10.56	1.0
3	0.029	0.174	0.027	0.095	10.60	1.2
7	0.047	0.242	0.042	0.101	10.75	1.6
10	0.059	0.298	0.052	0.145	10.79	2.0
20	0.079	0.387	0.077	0.136	10.87	2.6
31	0.093	0.449	0.098	0.160	11.02	3.0
58	0.113	0.526	0.107	0.127	10.90	3.4
90	0.122	0.612	0.066	0.126	10.86	4.0

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	MGT2	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	1.4663	g
Surface réactive	0.2273	$\text{m}^2$
Solution	Tris + $\text{MgCl}_2$ 0.0058M	
Volume initial de solution	51.60	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>44.05</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>30</b>	$^{\circ}\text{C}$

#### CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )

DUREE:J	Si	B	Na	Mg	Mg conso.
Blanc	<LQ	<LQ	<LQ	141.0	
0.1	4.7	0.23	81.8	135.4	5.65
0.2	9.0	0.26	111.6	136.4	4.59
0.9	19.0	0.30	206.7	137.3	3.70
1.3	21.2	0.33	231.7	135.2	5.84
1.9	24.2	0.33	275.3	134.3	6.66
2.9	29.0	0.49	353.4	138.0	3.04
3.3	29.3	0.47	367.0	137.1	3.86
3.9	31.6	0.56	401.2	135.4	5.58
7.0	38.6	0.71	550.1	133.2	7.80
60.2	47.2	1.50	1413.1	122.0	19.05
136.9	76.5	2.76	2255.4	0.0	141.00

#### PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )

DUREE:J	NL(Si)	NL(B)	NL(Na)	pH	%V.A. (Na)	%V.A. (B)
0.1	0.003	0.034	0.127	8.27	2.0	0.53
0.2	0.006	0.038	0.166	8.28	2.6	0.58
0.9	0.012	0.041	0.290	8.33	4.5	0.63
1.3	0.013	0.042	0.308	8.33	4.8	0.65
1.9	0.014	0.039	0.344	8.35	5.3	0.61
2.9	0.016	0.055	0.419	8.40	6.5	0.86
3.3	0.015	0.051	0.410	8.41	6.4	0.79
3.9	0.015	0.056	0.418	8.43	6.5	0.87
7.0	0.017	0.067	0.536	8.52	8.3	1.0
60.2	0.020	0.131	1.287	9.01	19.9	2.0
136.9	0.029	0.220	1.868	9.54	29.0	3.4



Caractéristiques du matériau	
Référence de l'expérience	30Tris20
Référence du verre	V55
Plage granulométrique	63-100 $\mu\text{m}$
Surface spécifique	885 $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience	
Masse initiale de poudre	2.2598 g
Surface réactive	0.2000 $\text{m}^2$
Solution	Tris 0.2 M
Volume initial de solution	100.00 $\text{cm}^3$
S/V initial	20.00 $\text{cm}^{-1}$
température	30 $^{\circ}\text{C}$

CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )

Durée j	Si	B	Na	Li	Al	Ca	Mg	pH
1	7.22	0.16	70.9	1.89	<LQ	nd	nd	8.04
2	8.32	0.19	93.1	2.50	<LQ	nd	nd	8.07
3	8.67	0.17	106	2.88	<LQ	nd	nd	8.06
4	9.24	0.23	122	3.31	<LQ	nd	nd	8.06
7	10.79	0.23	157	4.31	<LQ	nd	nd	8.08
14	14.76	0.48	244	6.58	<LQ	nd	nd	8.12
21	18.56	0.48	297	8.13	<LQ	nd	nd	8.17
28	22.83	0.53	358	9.97	<LQ	nd	nd	8.12
42	27.8	0.58	443	12.52	<LQ	nd	nd	8.15
56	31.6	0.76	526	15.23	<LQ	nd	nd	8.14
95	36.2	0.95	691	19.98	1.1	19.54	3.80	8.25
200	41.6	<LQ	1068	30.98	<LQ	29.06	<LQ	8.27
336	45.9	1.75	1513	48.82	<LQ	34.11	5.12	8.40
455	46.6	1.81	1532	47.72	<LQ	46.96	5.12	8.45

PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )

Durée j	NL(Si)	NL(B)	NL(Na)	NL(Li)	NL(Al)	NL(Ca)	NL(Mg)	% VA (Na)	% VA (B)
1	0.011	0.053	0.243	0.208				0.4	0.09
2	0.013	0.063	0.318	0.274				0.6	0.11
3	0.014	0.056	0.363	0.315				0.7	0.10
4	0.014	0.076	0.414	0.361				0.8	0.14
7	0.017	0.075	0.531	0.467				1.0	0.14
14	0.023	0.155	0.814	0.704				1.5	0.29
21	0.028	0.152	0.985	0.864				1.9	0.29
28	0.034	0.169	1.178	1.051				2.3	0.33
42	0.042	0.183	1.445	1.309				2.9	0.36
56	0.047	0.237	1.705	1.580				3.5	0.48
95	0.053	0.293	2.210	2.048	0.054	0.253	0.855	4.6	0.60
200	0.061		3.338	3.102		0.373		7.2	
336	0.067	0.521	4.652	4.791		0.436	1.107	10.4	1.15
455	0.068	0.536	4.706	4.689		0.593	1.107	10.8	1.22

### Résultats des expériences en conditions statiques (30°C) : effet de la composition de la solution

Caractéristiques du matériau	
Référence de l'exp.	DEP1
Référence du verre	VS5
Plage granulométrique	20-63 $\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550 $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience	
Masse initiale de poudre	3.1527 g
Surface pastille	13.36 $\text{cm}^2$
Surface réactive	0.4900 $\text{m}^2$
Solution	<b>Tris + Si 80 ppm</b>
Volume initial	98.09 $\text{cm}^3$
S/V initial	<b>49.95 <math>\text{cm}^{-1}</math></b>
température	<b>30 °C</b>

#### CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )

DUREE:J	Si	B	Na	Li	Ca	Mg	K
Blanc	11.2	0.04	0.09	0.00	0.19	0.04	0.11
1.0	12.5	0.25	139	3.9	5.9	0.2	2.2
5.0	29.0	0.19	334	9.3	11.8	0.4	4.7
8.0	32.7	0.20	412	11.7	14.3	0.4	4.8
14.0	38.2	0.62	548	15.7	18.2	0.6	5.4
19.0	41.3	0.63	647	18.8	21.9	0.8	6.7
28.0	44.6	0.81	803	23.4	25.8	0.8	8.3
35.0	45.2	1.65	908	26.6	28.5	0.8	9.3
42.2	46.2	1.28	1026	30.1	31.0	0.4	10.7
56.0	47.8	1.87	1123	33.0	37.3	<LQ	nd
182.0	51.5	3.3	2036	62.8	70.5	<LQ	nd
365.2	56.8	3.8	2802	104.8	22.1	2.0	nd

#### PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )

DUREE:J	NL(Si)	NL(B)	NL(Na)	NL(Li)	NL(Ca)	NL(Mg)	NL(K)	pH	%VA (Na)	%VA (B)
0.0	0.007	0.005	0.000	0.000	0.001	0.004	0.007		0.0	
1.0	0.008	0.033	0.187	0.169	0.034	0.021	0.136	8.18	3.0	0.5
5.0	0.018	0.025	0.445	0.397	0.066	0.037	0.290	8.27	7.0	0.4
8.0	0.020	0.026	0.546	0.496	0.080	0.039	0.284	8.28	8.4	0.4
14.0	0.023	0.077	0.718	0.660	0.101	0.060	0.316	8.31	10.9	1.2
19.0	0.025	0.078	0.842	0.783	0.121	0.079	0.384	8.35	12.7	1.2
28.0	0.027	0.099	1.032	0.963	0.141	0.077	0.466	8.41	15.3	1.5
35.0	0.027	0.194	1.155	1.084	0.154	0.078	0.506	8.39	16.9	3.0
42.2	0.028	0.154	1.290	1.214	0.166	0.045	0.566	8.38	18.4	2.2
56.0	0.028	0.218	1.399	1.316	0.196			8.43	19.6	3.1
182.0	0.030	0.373	2.412	2.380	0.351			8.76	34.7	5.4
365.2	0.033	0.416	3.219	3.795	0.137	0.169		9.08	46.4	6.0

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	DEP2	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	3.2258	g
Surface pastille	13.3600	$\text{cm}^2$
Surface réactive	0.5013	$\text{m}^2$
Solution	<b>Tris + Si 80 ppm</b>	
Volume initial de solution	100.02	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>50.12</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>30</b>	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )**

DUREE:J	B	Na	Li	Ca
Blanc	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1.3	<LQ	233.0	6.4	8.4
5.2	0.63	386	10.8	14.6
8.2	0.76	511	14.4	17.3
15.0	1.04	688	19.6	24.7
28.0	1.47	957	27.9	30.4
55.9	1.85	1277	38.1	39.5
90.9	2.40	1605	49.2	47.6
184.2	3.79	2127	73.0	7.1

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(B)	NL(Na)	NL(Li)	NL(Ca)	pH	% V.A. (Na)	% V.A (B)
1.3		0.312	0.276	0.048	8.13	4.9	0.0
5.2	0.080	0.515	0.463	0.082	8.21	8.0	1.3
8.2	0.097	0.677	0.613	0.097	8.23	10.4	1.5
15.0	0.130	0.903	0.825	0.137	8.31	13.7	2.0
28.0	0.183	1.243	1.161	0.167	8.42	18.7	2.8
55.9	0.228	1.640	1.567	0.215	8.66	24.5	3.4
90.9	0.292	2.041	2.002	0.257	8.93	30.2	4.3
184.2	0.450	2.660	2.905	0.054	9.50	39.1	6.7

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	DNa1	
Référence du verre	V55	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	3.1542	g
Surface pastille	10.95	$\text{cm}^2$
Surface réactive	0.4900	$\text{m}^2$
Solution	<b>Tris + Si 80 ppm + NaCl 0.4685 M</b>	
Volume initial de solution	98.88	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>49.55</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>30</b>	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )**

DUREE:J	Na	Li	Ca	K
0	11445.7	0.00		
1		3.2	7.6	
5	11554.6	7.2	14.4	
8	11814.5	9.1	18.7	
14	11896.8	12.7	24.5	
19	12033.3	14.9	27.6	
28	12019.0	18.5	30.8	
35	11844.2	20.9	33.5	2.1
42	12503.3	24.4	40.3	2.5

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(Na)	NL(Li)	NL(Ca)	NL(K)	pH
1.0		0.321	0.044		8.22
5.0	0.149	0.498	0.084		8.30
8.0	0.493	0.577	0.108		8.30
14.1	0.591	0.728	0.140		8.32
19.0	0.754	0.820	0.157		8.35
28.0	0.720	0.964	0.173		8.41
35.0	0.483	1.059	0.187	0.117	8.36
42.2	1.253	1.190	0.221	0.139	8.38

<b>Caractéristiques du matériau</b>		
Référence de l'expérience	DNa2	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
<b>Paramètres de l'expérience</b>		
Masse initiale de poudre	3.1540	g
Surface pastille	11.25	$\text{cm}^2$
Surface réactive	0.4900	$\text{m}^2$
Solution	<b>Tris + Si 80 ppm + NaCl 0.1 M</b>	
Volume initial de solution	97.84	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>50.08</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>30</b>	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )**

DUREE:J	B	Na	Li	Ca	K
0		2446.2	0.00		
1		2529.5	3.5	6.7	
5		2810.7	7.5	13.1	
8		2814.8	10.8	15.7	
14		2924.8	14.0	22.1	
19		3085.3	17.4	24.5	
28		3279.3	22.3	31.6	
35	1.1	3347.0	25.6	34.1	0.4
42	1.7	3489.1	25.1	33.4	

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(B)	NL(Na)	NL(Li)	NL(Ca)	NL(K)	pH
1.0			0.154	0.038		8.20
5.0		0.486	0.320	0.074		8.27
8.0		0.481	0.453	0.089		8.27
14.1		0.612	0.574	0.123		8.31
19.0		0.799	0.696	0.136		8.32
28.0		1.014	0.869	0.172		8.40
35.0	0.119	1.049	0.956	0.185	0.023	8.38
42.2	0.185	1.184	0.912	0.181		8.38

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	DNa3	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	3.1542	g
Surface pastille	10.92	$\text{cm}^2$
Surface réactive	0.4900	$\text{m}^2$
Solution	<b>Tris + Si 80 ppm + NaCl 0.01 M</b>	
Volume initial de solution	97.72	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>50.14</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>30</b>	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )**

DUREE:J	B	Na	Li	Ca	K
0		233.9	0.00		
1		386.5	3.5	6.2	
5		532.4	7.8	10.0	
8		597.3	10.2	12.8	
14		751.5	14.6	16.7	
19		802.5	16.1	19.0	
28		884.9	19.7	21.6	
35	2.1	1058.2	24.3	29.1	12.5
42	1.9	1138.6	27.0	31.4	

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(B)	NL(Na)	NL(Li)	NL(Ca)	NL(K)	pH
1.0		0.205	0.152	0.035		8.19
5.0		0.395	0.330	0.056		8.28
8.0		0.472	0.423	0.070		8.27
14.1		0.662	0.597	0.090		8.29
19.0		0.712	0.644	0.100		8.34
28.0		0.798	0.773	0.112		8.41
35.0	0.235	0.972	0.920	0.145	0.681	8.36
42.2	0.214	1.040	0.996	0.152		8.38

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	DK	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	3.1534	g
Surface pastille	12.16	$\text{cm}^2$
Surface réactive	0.4900	$\text{m}^2$
Solution	<b>Tris + Si 80 ppm + KCl 0.01 M</b>	
Volume initial de solution	98.17	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>49.91</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>30</b>	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )**

DUREE:J	B	Na	Li	Ca	K
0		0.2	0.00	1.11	400.05
1		116.7	1.9	5.2	385.0
5		237.5	6.0	10.9	386.4
8		297.5	7.1	14.0	380.4
14	0.21	392.7	10.4	17.5	363.5
19	0.42	481.1	13.4	21.2	375.2
28	0.62	587.6	16.2	23.9	367.5
35	1.05	673.5	18.9	27.4	366.2
42	1.16	674.5	19.4	26.6	323.7

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(B)	NL(Na)	NL(Li)	NL(Ca)	pH
1.0		0.159	0.084	0.030	8.20
5.0		0.320	0.260	0.062	8.25
8.0		0.399	0.304	0.079	8.26
14.1	0.026	0.522	0.444	0.099	8.25
19.0	0.052	0.634	0.562	0.118	8.31
28.0	0.076	0.766	0.675	0.132	8.38
35.0	0.125	0.868	0.780	0.150	8.32
42.2	0.137	0.869	0.796	0.146	8.34

**Résultats des expériences en conditions statiques (50°C) : Tris**

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	Tris20-2	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	100-125	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	555	$\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	3.6036	g
Surface réactive	0.2000	$\text{m}^2$
Solution	Tris 0.2 M	
Volume initial de solution	100.00	$\text{cm}^3$
S/V initial	20.00	$\text{cm}^{-1}$
température	50	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ )**

DUREE:J	Si	B	Na	Li	Al	Ca	Mg
1.9	13.7	0.38	284	7.97		6.4	
14.9	33.7	0.68	746	21.5		15.5	
20.8	41.0	0.85	981	28.8		20.1	
34.9	47.1	1.24	1430	41.7		26.9	
58.9	53.2	1.43	1972	58.7		34.0	
121.8	65.3	2.05	2771	81.9	1.7	48.2	
239.8	76.7	2.02	3137	93.5		56.8	1.4

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(Si)	NL(B)	NL(Na)	NL(Li)	NL(Al)	NL(Ca)	NL(Mg)	pH
1.9	0.021	0.117	0.981	0.867		0.094		7.68
14.9	0.052	0.210	2.558	2.321		0.229		7.87
20.8	0.063	0.262	3.350	3.089		0.295		7.91
34.9	0.072	0.376	4.829	4.438		0.391		8.02
58.9	0.081	0.432	6.581	6.161		0.490		8.29
121.8	0.098	0.607	9.110	8.479	0.077	0.684		8.38
239.8	0.114	0.599	10.233	9.597		0.798	0.240	8.72

**% DE VERRE ALTÉRÉ**

DUREE:J	% VA (B)	%VA (Na)
1.9	0.7	5.40
14.9	1.2	13.92
20.8	1.5	17.95
34.9	2.1	25.60
58.9	2.4	34.52
121.8	3.4	47.25
239.8	3.2	51.91



Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	Tris100 / SATEP 2	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1635	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	2.9325	g
Surface réactive	0.4795	$\text{m}^2$
Solution	Tris 0.2 M	
Volume initial de solution	49.98	$\text{cm}^3$
S/V initial	95.93	$\text{cm}^{-1}$
température	50	$^{\circ}\text{C}$

### CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )

DUREE:J	Si	B	Na	Li	Al	Ca	Mg	pH
1	38		789	22.4				7.90
2	48		1072	30.8				7.95
3	52		1285	37.3				8.00
4	55		1524	44.8				8.10
7	62		2049	62.0				8.18
14	69		3033	95.7				8.65
18	71		3285	104.7				8.83
42	121	5.13	4127	133.1	4.1	38.1	2.4	9.70
56	190	5.47	4386	142.7				9.92
95	329	6.52	4454	142.8	5.3	13.1	2.7	10.24
200	507	7.75	6028	192.8				10.07

### PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) / % DE VERRE ALTÉRÉ

DUREE:J	NL(Si)	NL(B)	NL(Na)	NL(Li)	NL(Al)	NL(Ca)	NL(Mg)	% VA (B)	% VA (Na)
1	0.012		0.544	0.487					9.2
2	0.015		0.735	0.665					12.2
3	0.016		0.875	0.800					14.3
4	0.017		1.029	0.952					16.6
7	0.019		1.358	1.290					21.7
14	0.021		1.959	1.940					31.4
18	0.021		2.110	2.108					33.1
42	0.035	0.274	2.612	2.642	0.035	0.098	0.083	4.8	40.3
56	0.052	0.292	2.761	2.816				4.9	41.3
95	0.087	0.344	2.798	2.818	0.043	0.031	0.085	5.6	40.2
200	0.122	0.393	3.495	3.515				5.3	43.2

**Résultats des expériences en conditions statiques (50°C) : Tris + NaCl**

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	Tris20-Na1	
Référence du verre	VS4	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	1.1732	g
Surface réactive	0.1818	$\text{m}^2$
Solution	Tris 0.1 M + NaCl 0.1 M	
Volume initial de solution	100.00	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>18.18</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>50</b>	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )**

DUREE J	Si	Na - Na(sol)	Ca	Al	B	Li	Mg
1	23.3	117	4.6	0.0	0.53	4.4	0.5
2	35.9	64	6.7	0.1	0.62	6.4	0.6
3	45.1	95	8.5	0.2	0.44	8.0	0.6
15	70.4	308	19.4	1.8	0.85	17.0	2.9
22	73.3	525	23.9	0.8	0.93	24.1	2.0
28	72.0	671	24.2	0.2	1.03	26.3	1.2
221	65.5	2338	48.6	1.8	2.52	59.4	0.7
365	76.3	2746	42.3	<LQ	<LQ	69.3	<LQ

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE J	NL(Si)	NL(Na)	NL(Ca)	NL(Al)	NL(B)	NL(Li)	NL(Mg)
1	0.040	0.44	0.07	0.000	0.19	0.54	0.13
2	0.060	0.23	0.10	0.008	0.22	0.75	0.16
3	0.074	0.34	0.13	0.011	0.15	0.92	0.16
15	0.112	1.07	0.29	0.099	0.28	1.90	0.75
22	0.113	1.78	0.34	0.045	0.30	2.62	0.49
28	0.111	2.28	0.35	0.012	0.33	2.86	0.30
221	0.096	7.47	0.65	0.089	0.77	6.08	0.16
365	0.111	8.74	0.57			7.07	

**% DE VERRE ALTÉRÉ**

DUREE J	pH	% VA (Li)	% VA (B)
1	7.58	8	3
2	7.60	12	3
3	7.64	14	2
15	7.75	29	4
22	7.88	41	5
28	7.95	43	5
221	8.59	94	12
365	8.70	107	

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	Tris100-Na2 / SATNa 2	
Référence du verre	V55	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1635	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	2.9325	g
Surface réactive	0.4795	$\text{m}^2$
Solution	Tris 0.1 M + NaCl 0.1 M	
Volume initial de solution	50.06	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>95.78</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>50</b>	$^{\circ}\text{C}$

### CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )

DUREE:J	Si	Na-Na(sol)	B	Li	Al	Ca	Mg	pH
1	28	617.33	nd	19.88	nd	nd	nd	7.91
2	38	876.18	nd	27.3	nd	nd	nd	7.97
3	45	1110.27	nd	34.6	nd	nd	nd	8.02
4	50	1241.07	nd	42.7	nd	nd	nd	8.11
7	58	1846.54	nd	59.4	nd	nd	nd	8.18
14	72	2889.26	nd	101.2	nd	nd	nd	8.59
18	73	3111.91	nd	109.2	nd	nd	nd	8.77
42	100	3987.75	6.14	129.8	3.1	57.4	1.0	9.51
95	297	4479.58	6.73	144.5	2.3	14.8	0.5	10.16
200	644	5034.24	<LQ	164.3	<LQ	<LQ	<LQ	10.51
336	1090	6291.80	14.76	228.8	<LQ	3.1	0.5	10.39

### PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )

#### % DE VERRE ALTÉRÉ

DUREE:J	NL(Si)	NL(Na)	NL(B)	NL(Li)	NL(Al)	NL(Ca)	NL(Mg)	% VA (Li)	% VA (B)
1	0.009	0.423		0.437				7.5	
2	0.012	0.586		0.584				10.0	
3	0.013	0.724		0.724				12.3	
4	0.015	0.789		0.871				14.8	
7	0.016	1.145		1.181				20.1	
14	0.020	1.741		1.957				33.4	
18	0.020	1.824		2.054				35.0	
42	0.027	2.352	0.347	2.456	0.029	0.143	0.043	40.2	5.7
95	0.076	2.432	0.351	2.516	0.020	0.034	0.018	41.2	5.7
200	0.151	2.403	0.042	2.819				42.9	
336	0.243	2.832	0.680	3.751		0.006	0.015	51.9	10.0

**Résultats des expériences en conditions statiques (50°C) : Tris + MgCl<sub>2</sub>**

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	MGT3	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	20-63	μm
Surface spécifique	1550	cm <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	1.4663	g
Surface réactive	0.2273	m <sup>2</sup>
Solution	Tris 0.2M + MgCl <sub>2</sub> 0.0058 M	
Volume initial de solution	50.00	cm <sup>3</sup>
S/V initial	<b>45.46</b>	cm <sup>-1</sup>
température	<b>50</b>	°C

**CONCENTRATIONS (mg·ℓ<sup>-1</sup>)**

DUREE:J	Si	B	Na	Mg	Mg consommé
0	<LQ	<LQ	<LQ	141.0	
0.07	10.6	0.26	156.7	137.3	3.67
0.16	16.1	0.35	223.5	135.4	5.57
0.24	19.6	0.34	269.8	134.3	6.71
0.36	22.9	0.40	328.5	134.2	6.83
1.0	35.8	0.91	595.8	136.8	4.23
2.0	48.4	1.06	875.3	132.5	8.47
3.0	55.1	1.28	1099.7	132.2	8.81
6.0	62.6	1.53	1572.0	127.7	13.31

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES (g·m<sup>-2</sup>)**

DUREE:J	NL(Si)	NL(B)	NL(Na)	pH
0.07	0.007	0.037	0.236	8.32
0.16	0.011	0.049	0.323	8.34
0.24	0.012	0.044	0.371	8.36
0.36	0.014	0.051	0.432	8.39
1.0	0.021	0.110	0.752	8.49
2.0	0.027	0.123	1.057	8.64
3.0	0.029	0.141	1.256	8.77
6.0	0.031	0.160	1.715	9.14

**% DE VERRE ALTÉRÉ**

DUREE:J	% VA (Na)	% VA (B)
0.07	3.7	0.6
0.16	5.0	0.8
0.24	5.8	0.7
0.36	6.7	0.8
1.0	11.7	1.7
2.0	16.4	1.9
3.0	19.5	2.2
6.0	26.6	2.5

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	MGT4	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	0.5865	g
Surface réactive	0.0909	$\text{m}^2$
Solution	Tris 0.2M + $\text{MgCl}_2$ 0.0058 M	
Volume initial de solution	49.99	$\text{cm}^3$
S/V initial	18.19	$\text{cm}^{-1}$
température	50	$^{\circ}\text{C}$

#### CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )

DUREE:J	Si	B	Na	Mg	Mg conso.
0	<LQ	<LQ	<LQ	141.0	
0.07	6.3	0.20	63.9	133.4	7.6
0.19	8.5		100.4	131.4	9.6
0.35	10.4		134.5	130.6	10.4
1.0	15.5		219.1	126.9	14.1
2.0	23.0	0.06	337.3	135.8	5.2
2.3	24.9		358.0	129.4	11.6
3.0	28.7		407.5	127.1	13.9
3.3	30.3		426.4	127.3	13.7
6.0	44.2	1.07	663.9	132.4	8.6

#### PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )

##### % DE VERRE ALTÉRÉ

DUREE:J	NL(Si)	NL(B)	NL(Na)	pH	% VA (Na)	% VA (B)
0.07	0.011	0.073	0.241	8.290	3.7	1.1
0.19	0.014		0.360	8.280	5.6	
0.35	0.016		0.459	8.300	7.1	
1.0	0.023		0.708	8.370	11.0	
2.0	0.033	0.019	1.043	8.400	16.2	0.3
2.3	0.033		1.048	8.420	16.2	
3.0	0.036		1.124	8.450	17.4	
3.3	0.036		1.103	8.470	17.1	
6.0	0.049	0.248	1.605	8.580	24.9	3.8

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	MGT5	
Référence du verre	V55	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	2.9326	g
Surface réactive	0.4546	$\text{m}^2$
Solution	Tris 0.2M + $\text{MgCl}_2$ 0.0058 M	
Volume initial de solution	50.01	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>90.89</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>50</b>	$^{\circ}\text{C}$

### CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )

DUREE:J	Si	B	Na	Mg	Mg conso
0.1	16.5	0.11	315.8	129.9	11.0
0.2	24.5		407.7	128.4	12.6
0.3	28.9		483.3	128.1	12.8
0.4	33.3	0.13	557.3	125.6	15.3
1.0	40.7		905.7	117.8	23.1
1.3	46.2		1087.3	115.3	25.7
0.6	20.9		631.3	121.0	20.0
0.8	30.0		713.1	118.3	22.7
0.9	35.9		800.8	125.1	15.9
3.7	49.1		1745.2	85.1	55.9

### PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )

#### % DE VERRE ALTÉRÉ

DUREE:J	NL(Si)	NL(B)	NL(Na)	pH	% VA (Na)
0.10	0.006	0.008	0.238		3.7
0.18	0.008		0.291		4.5
0.27	0.009		0.326		5.0
0.35	0.010	0.008	0.353		5.5
1.0	0.011		0.539		8.3
1.3	0.012		0.607	8.79	9.4
0.6	0.007		0.476		7.4
0.8	0.010		0.509	8.67	7.9
0.9	0.011		0.540	8.63	8.4
3.7	0.014		1.099	9.28	17.0

**Résultats des expériences en conditions statiques (50°C) : Eau pure**

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	EP20	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	100-125	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	555	$\text{cCm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	3.6036	g
Surface réactive	0.2000	$\text{m}^2$
Solution	Eau pure	
Volume initial de solution	99.97	$\text{cm}^3$
S/V initial	20.01	$\text{cm}^{-1}$
température	50	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )**

DUREE:J	Si	B	Na	Li	Al	Ca	pH
1.9	41	0.21	105.4	2.92	0.92	3.32	10.84
14.9	113	0.59	258.0	7.5	2.98	9.7	11.21
20.8	119	0.53	289	8.3	3.1	10.2	11.36
34.9	134	0.65	354	10.3	3.4	10.6	11.30
58.9	200	1.01	426	12.3	3.7	6.0	11.50
121.9	273	1.59	555	16.1	3.0	4.3	11.40
177.9	373	2.10	731	23.4	3.0	6.4	11.35
364.9	409	2.32	868	28.1	2.2	5.4	11.28

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(Si)	NL(B)	NL(Na)	NL(Li)	NL(Al)	NL(Ca)
1.9	0.064	0.070	0.361	0.322	0.050	0.048
14.9	0.176	0.192	0.878	0.815	0.161	0.139
20.8	0.185	0.174	0.981	0.909	0.166	0.147
34.9	0.207	0.212	1.192	1.116	0.180	0.151
58.9	0.303	0.320	1.421	1.315	0.197	0.090
121.9	0.406	0.493	1.822	1.698	0.161	0.067
177.9	0.544	0.641	2.352	2.400	0.161	0.094
364.9	0.591	0.701	2.747	2.830	0.125	0.082

**% DE VERRE ALTÉRÉ ET ÉPAISSEUR ALTÉRÉE ( $\mu\text{m}$ )**

DUREE:J	% V.A (B)	e(VA) $\mu\text{m}$	%VA (Na)	e(VA) $\mu\text{m}$
1.9	0.4	0.07	2.00	0.38
14.9	1.1	0.20	4.82	0.91
20.8	0.9	0.17	5.28	1.00
34.9	1.1	0.21	6.34	1.21
58.9	1.7	0.32	7.44	1.42
121.9	2.6	0.49	9.41	1.81
177.9	3.3	0.62	11.92	2.32
364.9	3.5	0.65	13.55	2.65

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	EP100	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	3.2258	g
Surface réactive	0.5000	$\text{m}^2$
Solution	Eau pure	
Volume initial de solution	50.01	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>99.98</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>50</b>	$^{\circ}\text{C}$

#### CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )

DUREE:J	Si	B	Na	Li	Al	Ca	Mg
1.9	115	0.65	337.1	8.18	1.58	3.13	0.24
14.9	224	1.11	630.0	15.3	4.06	8.5	0.4
20.8	265	1.32	698	16.9	4.4	5.2	0.4
34.9	399	2.27	852	20.4	5.5	2.7	0.5
58.9	552	2.97	1025	24.2	5.3	1.3	0.6
121.9	751	4.33	1291	29.6	4.4		
177.9	1241	2.97	1806	47.8	2.6	2.3	

#### PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )

DUREE:J	NL(Si)	NL(B)	NL(Na)	NL(Li)	NL(Al)	NL(Ca)	NL(Mg)	pH
1.9	0.036	0.040	0.234	0.178	0.016	0.009	0.009	11.24
14.9	0.069	0.068	0.431	0.330	0.040	0.025	0.015	11.62
20.8	0.081	0.080	0.475	0.363	0.044	0.016	0.017	11.68
34.9	0.118	0.134	0.572	0.432	0.053	0.009	0.018	11.55
58.9	0.160	0.172	0.676	0.504	0.051	0.005	0.019	11.84
121.9	0.212	0.243	0.831	0.603	0.044			11.73
177.9	0.332	0.176	1.112	0.916	0.030	0.005		11.66

#### % DE VERRE ALTÉRÉ ET ÉPAISSEUR ALTÉRÉE ( $\mu\text{m}$ )

DUREE:J	% V.A (B)	e(VA) $\mu\text{m}$	%VA (Na)	e(VA) $\mu\text{m}$
1.9	0.6	0.04	3.6	0.22
14.9	1.0	0.06	6.5	0.40
20.8	1.2	0.07	7.0	0.42
34.9	2.0	0.12	8.2	0.50
58.9	2.4	0.15	9.4	0.58
121.9	3.4	0.20	11.3	0.70
177.9	2.2	0.13	15.1	0.94



**Résultats des expériences en conditions statiques (50°C) : Eau de mer (diluée 10 fois)**

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	MgEM	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550	$\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	1.6129	g
Surface réactive	0.2500	$\text{m}^2$
Solution	Eau de mer diluée 10 fois	
Volume initial de solution	50.06	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>49.94</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>50</b>	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ )**

DUREE:J	Si	B	Li	Mg
Blanc	<LQ	<LQ	<LQ	123.01
0.2	0.00	0.35	2.75	101.5
0.3	1.93	0.28	3.70	0
1	20.9	0.80	7.01	0
2	57.6	1.05	9.93	0
5	139	1.80	13.63	0
9	201	1.92	15.89	0
12	235	2.22	17.22	0
19	267	2.23	18.76	0
25	359	3.02	24.3	0

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ )****% DE VERRE ALTÉRÉ**

DUREE:J	NL(Si)	NL(B)	NL(Li)	pH	% VA (Li)	% VA (B)
0.2	0.000	0.046	0.121	9.79	1.9	0.7
0.3	0.001	0.037	0.162	9.78	2.4	0.5
1	0.012	0.102	0.299	9.68	4.5	1.5
2	0.033	0.132	0.417	10.25	6.1	1.9
5	0.079	0.220	0.563	10.70	8.1	3.2
9	0.112	0.235	0.649	10.66	9.2	3.3
12	0.131	0.267	0.698	10.71	9.6	3.7
19	0.147	0.269	0.753	11.05	10.1	3.6
25	0.192	0.349	0.942	11.33	12.5	4.6

**Résultats des expériences en conditions statiques (50°C) : Eau de mer**

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	2EM20	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	100-125	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	555	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	3.6036	g
Surface réactive	0.2000	$\text{m}^2$
Solution	Eau de mer	
Volume initial de solution	100.00	$\text{cm}^3$
S/V initial	20.00	$\text{cm}^{-1}$
température	50	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )**

DUREE:J	Si	Li	Ca	Mg	Na-Na(EM)
0.0	0	0.05	372	1033	
1.0	6.3	1.99	298	1129	446
3.7	11.5	3.9	291	1116	162
6.9	11.1	7.3	297	1106	519
14.7	7.5	12.7	297	1033	732
20.9	5.6	16.7	296	975	749
57.7	1.0	34.5	251	741	1361
183.8	3.9	109.9	69	290	3756

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(Si)	NL(Li)	NL(Na)	pH
1.0	0.010	0.218	1.526	8.38
3.7	0.018	0.431	0.555	8.39
6.9	0.017	0.786	1.725	8.60
14.7	0.012	1.359	2.391	8.45
20.9	0.009	1.765	2.397	8.43
57.7	0.003	3.547	4.256	8.42
183.8	0.007	10.954	11.496	8.56

**% DE VERRE ALTÉRÉ**

DUREE:J	%VA (Na)	%VA (Li)
1.0	8	1
3.7	3	2
6.9	10	4
14.7	13	7
20.9	13	9
57.7	24	19
183.8	64	60

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	1EM50	
Référence du verre	VS5	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1550	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	3.2258	g
Surface réactive	0.5000	$\text{m}^2$
Solution	Eau de mer	
Volume initial de solution	100.00	$\text{cm}^3$
S/V initial	<b>50.00</b>	$\text{cm}^{-1}$
température	<b>50</b>	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ )**

DUREE:J	Si	Li	Ca	Mg	Na-Na(EM)
0.0	<0	<0	370.00	1028.00	0.00
34.9	7	63.8	277.66	273.80	1898.85
58.1	11	78.4	276.45	33.29	1993.91
91.1	41	86.1	214.13	<LQ	2541.82
182.1	86	132.3	136.17	4.09	2492.42

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(Si)	NL(Li)	NL(Na)	pH
34.9	0.004	2.802	2.601	8.56
58.1	0.007	3.426	2.728	8.92
91.1	0.025	3.744	3.436	9.59
182.1	0.050	5.405	3.374	9.99

**% DE VERRE ALTÉRÉ**

DUREE:J	%VA (Na)	%VA (Li)
34.9	40	43
58.1	41	52
91.1	51	55
182.1	49	83

Caractéristiques du matériau		
Référence de l'expérience	2EM100	
Référence du verre	V55	
Plage granulométrique	20-63	$\mu\text{m}$
Surface spécifique	1635	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Paramètres de l'expérience		
Masse initiale de poudre	3.0614	g
Surface réactive	0.5005	$\text{m}^2$
Solution	Eau de mer	
Volume initial de solution	50.50	$\text{cm}^3$
S/V initial	99.12	$\text{cm}^{-1}$
température	50	$^{\circ}\text{C}$

**CONCENTRATIONS ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )**

DUREE:J	Si	Li	Ca	Mg	Na-Na(EM)
14.7	16	57.7	357.2	185.4	1025.89
20.9	36	71.0	352.3	11.3	1531.71
57.7	88	83.7	198.0	0.2	1913.16
183.8	141	144.1	80.0	<LQ	3615.42

**PERTES DE MASSE NORMALISÉES ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )**

DUREE:J	NL(Si)	NL(Li)	NL(Na)	pH
14.7	0.005	1.158	0.641	8.69
20.9	0.010	1.415	0.928	9.08
57.7	0.024	1.654	1.114	10.06
183.8	0.038	2.733	2.014	10.55

**% DE VERRE ALTÉRÉ**

DUREE:J	%VA (Na)	%VA (Li)
14.7	10	19
20.9	15	23
57.7	18	26
183.8	33	42

## ANNEXE 5 : BIBLIOGRAPHIE SUR LES PHÉNOMÈNES DE CROISSANCE SOUS-CRITIQUE

### 1. Croissance des fissures

Un verre est un matériau à comportement fragile, généralement caractérisé par une faible résistance à la propagation de fissures, appelée ténacité. Une fissure dans un matériau à comportement fragile, dont le facteur d'intensité des contraintes  $K_I$  dépasse la ténacité  $K_{IC}$ , se propage de manière brutale et souvent irrémédiable.

Les études de [Griffith \(1920\)](#) apportent les bases fondamentales de la compréhension des fractures dans le verre. Dans un solide élastique qui contient une fissure, un équilibre existe entre l'énergie élastique stockée relâchée au cours de la fracturation et l'énergie des surfaces de la fracture. Quand l'énergie relâchée est supérieure à l'énergie requise pour créer de nouvelles surfaces, le système peut abaisser son énergie totale en étendant la fissure. Si cette énergie est plus faible, la fissure doit s'arrêter.

### 2. Croissance sous-critique des fissures

Pourtant, une fissure soumise à des niveaux de sollicitation inférieurs peut également se propager. En effet, dans la majorité des verres, on observe une croissance lente ou propagation sous-critique de fissures qui intervient pour des valeurs de facteur d'intensité des contraintes inférieures à la ténacité. Ce phénomène se caractérise par la propagation de fissures initiées des interactions chimiques entre l'environnement, notamment les molécules d'eau, et les fissures du matériau sous contrainte.

[Wiederhorn \(1967\)](#) est le premier à quantifier la vitesse de croissance des fissures en utilisant des techniques de la mécanique des fractures. La propagation des fissures en régime sous-critique se décrit à l'aide d'un diagramme de fissuration qui présente l'évolution de la vitesse de fissuration en fonction du facteur d'intensité des contraintes  $K$  (Figure A).

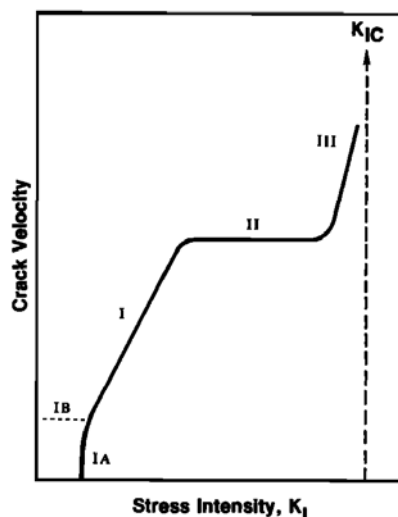


Figure A – Courbe d'évolution de la vitesse de croissance d'une fissure dans un verre à l'air en fonction du facteur d'intensité de contraintes [[Freiman, 1984](#)].

[Wiederhorn \(1967\)](#) a observé les trois stades I, II et III (Figure A), qui se produisent avant d'atteindre une vitesse correspondant à la rupture brutale. Ces stades peuvent être associés à des étapes limitantes et donc des mécanismes distincts. Les étapes limitantes d'une réaction de surface peuvent être le transport des réactifs à la surface par diffusion ou la réaction

chimique. La première est indépendante de la contrainte en fond de fissure, contrairement à la seconde.

Dans la **région I**, la fissure est gouvernée par la réaction chimique qui intervient entre les liaisons chimiques du fond de la fissure (siège de contraintes très élevées) et le milieu environnant [Wiederhorn, 1967 ; Freiman, 1984]. Dans ce régime, la vitesse de transport du milieu environnant en fond de fissure est supérieure à la vitesse à laquelle le réactif est consommé. C'est donc la réaction chimique qui est l'étape limitante.

Le début de cette région est caractérisé par des vitesses de propagation très lentes. Leur détermination est délicate du point de vue expérimental [cf. revue des techniques dans Kocer et Collins, 2001] mais fondamentale pour vérifier la pertinence de l'extrapolation de lois empiriques basées sur des données à des vitesses de propagation relativement élevées ( $> 10^{-9} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Les études de Wiederhorn (1967) et de Wiederhorn et al. (1982) fournissent de nombreuses données expérimentales qui confirment l'effet de l'eau sur la croissance des fissures. La première teste l'influence du taux d'humidité relative sur la vitesse de croissance des fissures et la seconde la concentration en eau dans une solution d'alcool. Il est en effet possible de réaliser des solutions d'eau et d'alcool qui ont le même potentiel chimique, mais des concentrations en eau différentes, en jouant sur le fait que la solubilité de l'eau dans les alcools diminue quand la longueur des chaînes augmente.

Dans les deux études, la vitesse augmente quand la quantité d'eau (humidité relative, concentration en eau) augmente, ce qui tend à prouver l'attaque du verre par la vapeur d'eau.

Dans la **région II**, un plateau apparaît : la vitesse de propagation dépend de la quantité d'eau mais très peu du facteur d'intensité des contraintes [Wiederhorn, 1967 ; Wiederhorn et al., 1982]. Les résultats expérimentaux de Wiederhorn et al. (1982) mettent en évidence le rôle de la viscosité. Le facteur limitant de la croissance des fissures est alors l'accessibilité du réactif en fond de fissure. Le réactif est consommé plus rapidement que sa vitesse d'approvisionnement (vitesse de diffusion dans cette zone).

Dans la **région III**, il n'y a plus d'influence de l'environnement. Wiederhorn (1967) montre que la croissance est ici indépendante de la concentration en eau pour des verres sodocalciques. Au voisinage et au-dessus de la ténacité ( $K_{IC}$ ), la vitesse augmente très rapidement avec le facteur d'intensité des contraintes jusqu'à une vitesse caractéristique (de l'ordre de  $1500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour des verres silico-sodo-calciques). Les mécanismes qui opèrent dans cette région ne sont pas encore pleinement compris. Wiederhorn et al. (1982) mettent en évidence un effet des alcools dans cette région car en comparant les courbes de croissance des fissures en fonction de  $K_I$  dans différents milieux (alcools, azote), ils notent :

- un décalage systématique des courbes vers les fortes valeurs de  $K_I$  quand la longueur de chaîne des alcools augmente,
- des pentes différentes comparées à celle de l'azote,
- une croissance de fissure sur des verres de silice, phénomène qui n'a pu être observé en présence d'azote.

Les auteurs avancent des interactions électrostrictives entre le verre et le fluide, liées à la formation de charge sur les atomes de Si et O au cours de la fracturation, et donc une dépendance de la vitesse de croissance à la constante diélectrique du milieu.

### 3. Mécanismes et cinétiques de la croissance sous-critique

La croissance sous-critique est associée à plusieurs mécanismes : corrosion sous-contrainte, dissolution, échange d'ion, diffusion [Atkinson, 1984]. En ce qui concerne l'étude des verres

archéologiques et nucléaires, les deux principaux mécanismes à considérer, associés aux processus d'altération décrits précédemment, sont la corrosion sous-contrainte, telle que décrite par [Atkinson \(1984\)](#) qui correspond à l'hydrolyse du réseau silicaté et l'échange d'ion.

#### a. Hydrolyse du réseau silicaté

##### ▪ Mécanisme

L'attachement de groupe de surface à  $\text{SiO}_2$  provoque des réactions qui augmentent les contraintes en fond de fissure. [Michalske et Freiman \(1983\)](#) ont décrit ce mécanisme chimique spécifique de réaction des liaisons Si-O déformées de la silice vitreuse avec les molécules d'eau. Il se décompose en trois étapes :

- Etape 1. La molécule d'eau s'oriente par rapport à la liaison Si-O-Si de telle sorte que la paire d'électrons célibataires de l'orbitale de l'oxygène présent dans la molécule d'eau soit alignée avec le silicium et qu'une liaison hydrogène ait lieu entre l'oxygène de la silice ( $\text{O}_{\text{silice}}$ ) et l'hydrogène. La déformation (jusqu'à 20 %) sur la liaison Si-O-Si augmente la tendance à réagir avec ce site.
- Etape 2. Un transfert d'électron de l'oxygène de la molécule d'eau ( $\text{O}_{\text{eau}}$ ) à Si se produit simultanément avec un transfert de proton à  $\text{O}_{\text{silice}}$ .
- Etape 3. La rupture de la liaison hydrogène faible entre  $\text{O}_{\text{eau}}$  et l'hydrogène transféré a lieu pour apporter des groupes de surface Si-OH à chaque surface de fracture.

Ce modèle ne requiert pas de dissociation préalable de la molécule d'eau, ni que les produits de réactions soient détachés du solide.

[Michalske et Bunker \(1993\)](#) cherchent à vérifier de manière mécanistique l'augmentation de la réactivité des liaisons siloxanes sous la contrainte, en supposant une analogie entre l'hydrolyse des liaisons siloxanes en fond de fissure et des cyclosiloxanes, dont la réactivité est plus facile à étudier. Les cyclosiloxanes sont des molécules en anneau composées d'unités de tétraèdres de silice qui partagent des oxygènes pontants. Les contraintes stériques imposent la géométrie de l'anneau. L'énergie de déformation est estimée par des calculs d'orbitales moléculaires. Ils montrent alors que les déformations des liaisons augmentent effectivement la réactivité chimique.

##### ▪ Cinétiques

La vitesse de croissance des fissures est souvent ajustée avec une fonction empirique dérivée d'une loi de puissance de la forme  $v = AK_I^n$ , où  $v$  est la vitesse de la fissure,  $K_I$  est l'intensité de contrainte appliquée et  $A$  et  $n$  des paramètres d'ajustement empirique caractéristiques du matériau [e.g. [Kocer et Collins, 2001](#)]. Plus  $n$  est petit, plus le matériau est sensible à la fissuration sous-critique. Pour des verres sodo-calciques, cet exposant est d'environ 16 [[Kocer et Collins, 2001](#)]. Mais cette loi est empirique et non mécanistique.

La vitesse de croissance de la fissure est déterminée par les cinétiques du processus chimique, donc par la vitesse d'attaque chimique des liaisons siloxanes [[Wiederhorn, 1967](#)]. Afin de prendre en compte la dépendance de la vitesse de propagation à l'intensité de la contrainte, [Wiederhorn et al. \(1982\)](#) applique la théorie de l'état de transition à la description de l'hydrolyse des liaisons siloxanes en fond de fissure.



où  $\chi$  est le complexe activé.

La croissance est supposée proportionnelle à la vitesse de réaction chimique en fond de fissure et cette réaction est du premier ordre par rapport à l'eau en solution (valable pour les fortes concentrations en eau). D'où :

$$v = v_0 a_s \exp(-\Delta G_0^* / RT) \quad (2)$$

où  $a_s$  est l'activité de l'eau en solution,  $\Delta G_0^*$  l'énergie libre d'activation de Gibbs, c'est-à-dire l'énergie libre standard de Gibbs associée au processus d'activation.

$\Delta G_0^*$  peut être reliée aux potentiels chimiques standard des réactifs et du complexe activé :

$$\Delta G_0^* = \mu_{s0} + \mu_g - \mu_0^* \quad (3)$$

où  $\mu_{s0}$ ,  $\mu_g$  et  $\mu_0^*$  se réfèrent respectivement aux potentiels chimiques de l'eau en solution, des espèces réactives du verre et du complexe activé.  $\mu_g$  et  $\mu_0^*$  dépendent de l'état de contrainte en fond de fissure, contrairement à  $\mu_{s0}$ .

On obtient donc :

$$v = v_0 a_s \exp((- \mu_{s0} + \mu_g - \mu_0^*) / RT) \quad (4)$$

Un autre traitement de la dépendance de  $\Delta G^*$  est proposé par [Wiederhorn et al. \(1980\)](#) :

$$\Delta G^* = -T\Delta S^* + \Delta E^* - [2K_I / (\pi\rho)^{1/2}] \Delta V^* - (\gamma^* V^* - \gamma V) / \rho \quad (5)$$

où  $\Delta S^*$ ,  $\Delta E^*$  et  $\Delta V^*$  sont respectivement l'entropie d'activation, l'énergie d'activation et le volume d'activation,  $[2K_I / (\pi\rho)^{1/2}]$  représente la contrainte à laquelle sont soumises les espèces réactives en fond de fissure avec  $\rho$  le rayon de courbure du fond de fissure,  $(\gamma^* V^* - \gamma V) / \rho$  rend compte du fait que la surface de courbure peut modifier le potentiel chimique des espèces réactives, avec  $\gamma$  la tension de surface et  $V$  le volume molaire des espèces réactives,  $\gamma^*$  et  $V^*$  les mêmes grandeurs pour le complexe activé.

Sur cette base, [Michalske et Bunker \(1993\)](#) reprennent la relation empirique :

$$v = v_0 a_s \exp(-(E + bK_I / RT)) \quad (6)$$

où  $v_0$ ,  $E$  et  $b$  sont des constants empiriques de l'ajustement des courbes.

Ces lois ont donc la forme d'une exponentielle, non d'une loi de puissance. [Michalske et Bunker \(1993\)](#) comparent les extrapolations de ces deux lois pour de faibles valeurs de  $K_I$  ( $< 0.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ) et les valeurs expérimentales. La loi de puissance diverge fortement par rapport aux valeurs expérimentales, alors que l'exponentielle est en bonne accord pour des vitesses inférieures à  $10^{-10} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (5 ordres de grandeur pour  $K_I = 0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ).

Ces équations permettent d'expliquer les courbes de la **région I**. Pour une température et une contrainte donnée,  $v_0$ ,  $\mu_{s0}$ ,  $\mu_g$  et  $\mu_0^*$  sont constants. D'après l'équation (6),  **$v$  ne dépend que de l'activité de l'eau en solution  $a_s$ , qui correspond également à l'humidité relative.**



Dans la **région II**, l'élément limitant est le transport. [Wiederhorn \(1967\)](#) et [Wiederhorn et al. \(1982\)](#) développent un modèle basé sur la diffusion.

$$v = 0,0275 D X_0 / n \delta \quad (7)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'eau dans les alcools,  $X_0$  la concentration molaire de l'eau en solution,  $n$  l'ordre de la réaction et  $\delta$  l'épaisseur de la couche de diffusion.

D'après la relation de Stokes-Einstein, le coefficient de diffusion s'exprime :

$$D = kT / 6\pi r \eta \quad (8)$$

avec  $k$  la constante de Boltzmann,  $r$  le rayon de la molécule diffusante,  $\eta$  la viscosité.

Ainsi, dans le cas où  $n = 1$  :

$$v = (0,0275 kT) / (6\pi r \delta) \cdot X_0 / \eta \quad (9)$$

**La vitesse dans la région II est donc proportionnelle à  $X_0 / \eta$ , le ratio de la concentration molaire de l'eau dans les alcools sur la viscosité des alcools.**

Dans la **région III**, le composant électrostatique est introduit dans le volume d'activation  $\Delta V^*$ , qui représente la différence de volume molaire entre les réactifs et le complexe activé.

#### **b. Echange d'ions**

##### ▪ Mécanisme

Le phénomène d'échange d'ions peut jouer de deux manières sur la croissance des fissures. Tout d'abord, il rend l'environnement plus basique. Or le pH joue sur la pente des courbes de vitesse [[Wiederhorn et Johnson, 1973b](#)]. Cela engendre des différences de comportement suivant la composition des verres. Les verres qui contiennent des alcalins imposent rapidement un pH très basique, alors que les verres dépourvus d'alcalins conduisent à un pH acide (ionisation de l'acide silicique dissous et des groupes silanols). [Wiederhorn et Bolz \(1970\)](#) montrent que ce sont les verres de silice qui sont les plus résistants à la croissance sous-critique, puis les verres aluminosilicatés contenant peu d'alcalins, les verres borosilicatés et les verres sodocalciques. Cette baisse de résistance est corrélée à la quantité de sodium présent dans le verre.

D'autres auteurs attribuent un rôle direct de l'échange d'ion sur la création de contraintes supplémentaires [[Fett et al., 2005](#)]. Les différences de taille des ions échangés au cours de la réaction augmentent les contraintes résiduelles dans le verre. La nature de ces contraintes (tension / compression) va dépendre de l'ion échangé ( $H^+$  /  $H_3O^+$ ) et de sa taille ( $H^+ < Na^+ < H_3O^+$ ).

#### **4. Existence d'un seuil de non-propagation**

Cette question est importante, dans la mesure où si ces phénomènes de croissance sous critique se produisent, c'est à des valeurs de facteur d'intensité de contraintes très faibles. Un seuil de non-propagation suppose qu'en deçà d'un certain  $K_I$ , les fissures ne se propagent pas. Le comportement de la vitesse de propagation des fissures est difficile à établir à de faibles  $K_I$  et de faibles  $v$  à cause des difficultés expérimentales de mesure de très faibles vitesses et des incertitudes sur les lois de vitesse de croissance. [Michalske \(1983\)](#) établit une valeur limite de

$K_I$  pour laquelle plus de croissance n'est observée, dans le cas de verres sodocalco-siliciques. Kocer et Collins (2001) mesurent des vitesses très faibles allant jusqu'à  $10^{-14}$  m·s<sup>-1</sup> et établissent cette valeur limite à  $0,26 \pm 0,03$  MPa·m<sup>0.5</sup> dans l'eau. Des données sur les verres borosilicatés [Wiederhorn et Johnson, 1973a ; Simmons et Freiman, 1980] vont également dans ce sens. L'existence de cette valeur seuil correspond à la région IA sur la figure. En revanche, Simmons et Freiman (1981) notent un plateau pour des vitesses allant de  $10^{-10}$  to  $10^{-8}$  m·s<sup>-1</sup> pour des verres binaires silicates alcalins (région IB sur la figure).

## **Bibliographie**

- Atkinson B.K. (1984) Subcritical Crack Growth in Geological Materials. *Journal of Geophysical Research* **89**, 4077-4114.
- Fett T., Guin J.P., Wiederhorn S.M. (2005) Interpretation of effects at the static fatigue limit of soda-lime-silicate glass. *Engineering Fracture Mechanics* **72**, 2774-2791.
- Freiman S.W. (1984) Effects of Chemical Environments on Slow Crack Growth in Glasses and Ceramics. *Journal of Geophysical Research* **89**, 4072-4076.
- Griffith A.A. (1920) The Phenomena of Rupture and Flows in Solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* **221**, 163-198.
- Kocer C., Collins R.E. (2001) Measurement of Very Slow Crack Growth in Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **84**, 2585-2593.
- Michalske T.A. (1983) Crack arrest in glass: the blunt truth. *Fracture Mechanics of Ceramics* **5**, 277-289.
- Michalske T.A., Freiman S.W. (1983) A molecular mechanism for stress corrosion in vitreous silica. *Journal of the American Ceramic Society* **66**, 284-288.
- Michalske T.A., Bunker B.C. (1993) A chemical kinetics model for glass fracture. *Journal of the American Ceramic Society* **76**, 2613-2618.
- Simmons C.J., Freiman S.W. (1980) Effects of phase separation on crack growth in borosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **38-39**, 503-508.
- Simmons C.J., Freiman S.W. (1981) Effect of corrosion processes on subcritical crack growth in glass. *Journal of the American Ceramic Society* **64**, 683-686.
- Wiederhorn S.M. (1967) Influence of Water Vapor on Crack propagation in Soda-Lime Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **50**, 407-414.
- Wiederhorn S.M., Bolz L.H. (1970) Stress Corrosion and Static Fatigue of Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **53**, 543-548.
- Wiederhorn S.M., Johnson H. (1973a) Effect of Electrolyte pH on Crack Propagation in Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **56**, 192-197.
- Wiederhorn S.M., Johnson H. (1973b) Influence of Sodium-Hydrogen Ion Exchange on Crack Propagation in Soda-Lime Silicate Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **56**, 108-109.
- Wiederhorn S. M., Freiman S. W., Fuller, E. R., Simmons, C. J. (1982) Effects of Water and Other Dielectrics on Crack Growth, *Journal of Materials Science* **17**, 3460-3478.
- Wiederhorn S.M., Fuller E.R., Thomson R. (1980) Micromechanics of crack-growth in ceramics and glasses in corrosive environments. *Metal science* **14**, 450-458.

## ANNEXE 6 : FICHIERS CHESS ET HYTEC

### ###Fichiers CHESS des expériences sur poudre en eau pure, en Tris (en rouge), en eau de mer (en bleu)

database = /home/laure/aurelie/form\_marcoule.tdb

redox = enabled

correction-model = b-dot

exclude minerals

exclude colloids

include Vsimple

include gelV

include Gyrolite, Tobermorite-14A

include Analcime

include Cristobalite(beta)

include Calcite

include Aragonite

include Brucite

include Saponite-Mg

##### SOLUTION #####

temperature = 12 C

temperature = 30 C

temperature = 50 C

#total Tris(aq) = 0.39 mol/l

#total HCl(aq) = 0.23 mol/l

#total H[+] = 1e-14 molal

#balance on H[+]

total Cl[-] = 540.07 mmol/l

total Ca[2+] = 9.01 mmol/l

total Mg[2+] = 52.52 mmol/l

total Na[+] = 467.67 mmol/l

total SO4[2-] = 28.16 mmol/l

total K[+] = 8.89 mmol/l

total Br[-] = 0.84 mmol/l

total B(OH)3(aq) = 0.49 mmol/l

total CO2(aq) = 2.39 mmol/l

total OH[-] = 1e-14 mol/l

balance on OH[-]

##### VERRE #####

mineral Vsimple = 61.164 g/l, surface = 0.1635 m2/g #S/V = 100 cm-1 EP-T12

mineral Vsimple = 14.523 g/l, surface = 0.0680 m2/g #S/V = 10 cm-1 Cl1

mineral Vsimple = 22.598 g/l, surface = 0.0885 m2/g #S/V = 20 cm-1 50EP20

mineral Vsimple = 64.516 g/l, surface = 0.1550 m2/g #S/V = 100 cm-1 50EP100

mineral Vsimple = 22.598 g/l, surface = 0.0885 m2/g #S/V = 20 cm-1 30Tris20

mineral Vsimple = 36.036 g/l, surface = 0.0555 m2/g #S/V = 20 cm-1 50Tris20

mineral Vsimple = 58.65 g/l, surface = 0.1635 m2/g #S/V = 100 cm-1 50Tris100

mineral Vsimple = 36.033 g/l, surface = 0.0555 m2/g #S/V = 20 cm-1 2EM20

mineral Vsimple = 32.258 g/l, surface = 0.1550 m2/g #S/V = 50 cm-1 1EM50

mineral Vsimple = 60.622 g/l, surface = 0.1635 m2/g #S/V = 100 cm-1 2EM100

##### MINERAUX ET CINETIQUES #####

define mineral Vsimple {

composition = 0.2418 SiO2(aq), 0.0078 Al[3+], 0.1326 Na[+], 0.0139 Li[+], \

0.0177 Ca[2+], 0.10265 H2O, -0.2053 H[+]

logK = -500

vol.weight = 2480 kg/m3

}

```

define mineral gelV {
  composition = 0.2418 SiO2(aq), 0.0078 Al[3+], 0.0177 Ca[2+], 0.0294 H2O, \
  -0.0588 H[+]
  vol.weight = 2120 kg/m3
  logK = 2(50)
}
kinetics of Vsimple {
  area = Vsimple
  rate = variable {
    law = fractional
    start-value = -4e-4 mol/m2/s #12 C
    start-value = -5e-4 mol/m2/s #30 C
    start-value = -4e-3 mol/m2/s #50 C
    power1 = 0.5
  }
  w-term {
    species = H[+]
    power = 0.21
  }
}
kinetics of gelV {
  area = Vsimple
  rate = variable {
    law = fractional
    start-value = 4e-4 mol/m2/s #12 C
    start-value = 5e-4 mol/m2/s #30 C
    start-value = 4e-3 mol/m2/s #50 C
    power1 = 0.5
  }
  w-term {
    species = H[+]
    power = 0.21
  }
}
kinetics of gelV {
  area = Vsimple
  rate = -6.2e-4 g/m2/d #12 C pH8
  rate = -5.3e-3 g/m2/d #30 C pH8
  rate = -4.3e-2 g/m2/d #50 C pH8
  y-term, species = Cristobalite(beta)
}

#####Fichiers de sortie
timestep = 10 s
sample = 400
output = exp
bring time to 200 d

select time in d
select pH
select aqueous{SiO2(aq)} in mol/l
select SiO2(aq) in mol/l
select Na[+] in mol/l
select Ca[2+] in mol/l
select Li[+] in mol/l
select aqueous{Al[3+]} in mol/l
select aqueous{Mg[2+]} in mmol/l
select aqueous{HCO3[-]} in mmol/l
select minerals in mol/l

```

**# Fichiers Hytec : fissures modèles en eau pure et en eau de mer (en bleu)**

```

lancer {
transport = /home/laure/HYTEC/hytec-3.5.6/src/r2d2/r2d2-2.5 on vrh010166
hytec = /home/laure/HYTEC/hytec-3.5.6/src/hytec/hytec-3.5 on vrh010166 vrh010166
mpi = mpich, /home/laure/MPICH/bin/mpirun
}

```

```

redox = enabled
correction-model = b-dot
temperature = 50 C

```

```

#####GEOMETRIE : ZONES ET UNITES
domain = -51.25,0 51.25,0 51.25,0.015 -51.25,0.015 cm

```

```

zone exterieur {
  geometry = rectangle 0,0.0075 102.5,0.015 cm, nodes = 4,1
  geometry = rectangle -2.5,0.0075 2.5,0.015 cm, nodes = 5,1
  geometry = rectangle 2.5,0.0075 2.5,0.015 cm, nodes = 5,1
  porosity = 1
  diff = 1.5e-5 m2/s
  geochem = glass_ext1
}
zone interieur {
  geometry = rectangle 0,0.0075 2.5,0.015 cm, nodes = 10,1
  porosity = 0.0167 #a = 100 µm
  porosity = 0.042 #a = 250 µm
  porosity = 0.0017 #a = 10 µm
  porosity = 0.00017 #a = 1 µm
  diff = 1.5e-9 m2/s
  geochem = glass_int
}
unit glass_ext1 {
  mineral Vsimple = 61.65 g/l, surface = 0.0002 m2/g
  #mineral Vsimple = 61.65 g/l, surface = 0.0010 m2/g #rugosité 5
  total Cl[-] = 540.07 mmol/l
  total Ca[2+] = 9.01 mmol/l
  total Mg[2+] = 52.52 mmol/l
  total Na[+] = 467.67 mmol/l
  total SO4[2-] = 28.16 mmol/l
  total K[+] = 8.89 mmol/l
  total Br[-] = 0.84 mmol/l
  total B(OH)3(aq) = 0.49 mmol/l
  total CO2(aq) = 1.7 mmol/l
  total OH[-] = 1e-14 mol/l
  balance on OH[-]
}
unit glass_int {
  mineral Vsimple = 149250 g/l, surface = 0.000134 m2/g #a = 100 µm rugosité 1
  mineral Vsimple = 149250 g/l, surface = 0.000670 m2/g #a = 100 µm rugosité 5
  mineral Vsimple = 59700 g/l, surface = 0.000134 m2/g #a = 250 µm
  mineral Vsimple = 1492500 g/l, surface = 0.000134 m2/g #a = 10 µm
  mineral Vsimple = 14925000 g/l, surface = 0.000134 m2/g #a = 1 µm
  total Cl[-] = 540.07 mmol/l
  total Ca[2+] = 9.01 mmol/l
  total Mg[2+] = 52.52 mmol/l
  total Na[+] = 467.67 mmol/l
  total SO4[2-] = 28.16 mmol/l
  total K[+] = 8.89 mmol/l
  total Br[-] = 0.84 mmol/l
  total B(OH)3(aq) = 0.49 mmol/l
}

```

```

total CO2(aq) = 1.7 mmol/l
total OH[-] = 1e-14 mol/l
balance on OH[-]
}

#####BASE DE DONNEES
database = /home/laure/aurelie/form_marcoule.tdb
exclude colloids sites
exclude minerals
include Vsimple
include gelVsimple
include Calcite
include Aragonite
include Brucite
include Cristobalite(beta)
include Gyrolite
include Tobermorite-14A
include Saponite-Mg
include Gibbsite

define mineral Vsimple {
  composition = 0.2418 SiO2(aq), 0.0078 Al[3+], 0.1326 Na[+], 0.0139 Li[+], \
  0.0177 Ca[2+], 0.10265 H2O, -0.2053 H[+]
  logK = -500
  vol.weight = 2480 kg/m3
}
define mineral gelVsimple {
  composition = 0.2418 SiO2(aq), 0.0078 Al[3+], 0.0177 Ca[2+], 0.0294 H2O, \
  -0.0588 H[+]
  logK = 1(50)
  vol.weight = 2120 kg/m3
}

kinetics of Vsimple {
  area = Vsimple
  rate = variable {
    law = fractional
    start-value = -4e-3 mol/m2/s
    power1 = 0.5
  }
  w-term {
    species = H[+]
    power = 0.24
  }
}
kinetics of gelVsimple {
  area = Vsimple
  rate = variable {
    law = fractional
    start-value = 4e-3 mol/m2/s #à 50°C
    power1 = 0.5
  }
  w-term {
    species = H[+]
    power = 0.24
  }
}
kinetics of gelVsimple {
  area = Vsimple
  rate = -4.3e-2 g/m2/d #pH 8
}

```

```
y-term, species = Cristobalite(beta)
}
```

```
#####FICHIERS DE SORTIE
```

```
duration = 280 d
sample = 140
timestep = variable {
  start = 0.1 s
  maximum = 1 s
  increment = 1 %
}
```

```
# Output specification
```

```
# -----
```

```
verbose = enabled
output = FM
```

```
select time in d
select pH
select aqueous{SiO2(aq)} in mol/l
select aqueous{Na[+]} in mol/l
select aqueous{Li[+]} in mol/l
select aqueous{Ca[2+]} in mol/l
select aqueous{Al[3+]} in mol/l
```

```
select aqueous{HCO3[-]} in mol/l
select aqueous{Mg[2+]} in mol/l
```

```
select minerals in mol/l
```

**# Fichiers HYTEC : fissures du bloc à 15°C en eau de mer (durées de 1 an et 1800 ans)**

```

launcher {
transport = /home/laure/HYTEC/hytec-3.5.6/src/r2d2/r2d2-2.5 on vrh010166
hytec = /home/laure/HYTEC/hytec-3.5.6/src/hytec/hytec-3.5 on vrh010166 vrh010166
mpi = mpich, /home/laure/MPICH/bin/mpirun
}

```

```

temperature = 15 C
redox = enabled
correction-model = b-dot

```

```
##### ZONES ET UNITES
```

```
domain = -6,0 6,0 6,0.01 -6,0.01 cm
```

```

zone exterieur {
  geometry = rectangle -3,0.005 6,0.01 cm, nodes = 2,1
  porosity = 1
  diff = 1.5e-5 m2/s
  geochem = sol_ext
}

```

```

zone interieur {
  geometry = rectangle 3,0.005 6,0.01 cm, nodes = 10,1
  porosity = 0.1 #a = 10 µm
  porosity = 0.05 #a = 5 µm
  porosity = 0.02 #a = 2 µm
  porosity = 0.01 #a = 1 µm
  diff = 1.5e-9 m2/s
  diff = 1.5e-10 m2/s
  diff = 1.5e-11 m2/s
  geochem = glass_int
}

```

```

boundary entree {
coordinates = -6,0 0,0 cm
transport-condition = constant-conc using sol_ext
}

```

```

unit sol_ext {
total Cl[-] = 540.07 mmol/l
total Ca[2+] = 9.01 mmol/l
total Mg[2+] = 52.52 mmol/l
total Na[+] = 467.67 mmol/l
total SO4[2-] = 28.16 mmol/l
total K[+] = 8.89 mmol/l
total Br[-] = 0.84 mmol/l
total B(OH)3(aq) = 0.49 mmol/l
total CO2(aq) = 1.7 mmol/l
total OH[-] = 1e-14 mol/l
balance on OH[-]
}

```

```

unit glass_int {
mineral Vsimple = 22329 g/l, surface = 0.00896 m2/g #a = 10 µm
mineral Vsimple = 47059 g/l, surface = 0.0085 m2/g #a = 5 µm
mineral Vsimple = 121951 g/l, surface = 0.0082 m2/g #a = 2 µm
mineral Vsimple = 245700 g/l, surface = 0.00814 m2/g #a = 1 µm
total Cl[-] = 540.07 mmol/l
total Ca[2+] = 9.01 mmol/l
total Mg[2+] = 52.52 mmol/l
total Na[+] = 467.67 mmol/l
total SO4[2-] = 28.16 mmol/l
total K[+] = 8.89 mmol/l
total Br[-] = 0.84 mmol/l
}

```



```

total B(OH)3(aq) = 0.49 mmol/l
total CO2(aq) = 1.7 mmol/l
total OH[-] = 1e-14 mol/l
balance on OH[-]
}

```

```
#####BASE DE DONNEES
```

```

database = /home/laure/aurelie/form_marcoule.tdb
exclude colloids sites
exclude minerals
include Vsimple
include gelVsimple
include Calcite
include Aragonite
include Brucite
include Cristobalite(beta)
include Gyrolite
include Tobermorite-14A
include Saponite-Mg
precipitation = disabled of Cristobalite(beta)
include Gibbsite

```

```
#####MINERAUX ET CINETIQUES
```

```

define mineral Vsimple {
  composition = 0.2418 SiO2(aq), 0.0078 Al[3+], 0.1326 Na[+], 0.0139 Li[+], \
  0.0177 Ca[2+], 0.10265 H2O, -0.2053 H[+]
  logK = -500
  vol.weight = 2480 kg/m3
}
define mineral gelVsimple {
  composition = 0.2418 SiO2(aq), 0.0078 Al[3+], 0.0177 Ca[2+], 0.0294 H2O, \
  -0.0588 H[+]
  logK = 1(50)
  vol.weight = 2120 kg/m3
}
kinetics of Vsimple {
  area = Vsimple
  rate = variable {
    law = fractional
    start-value = -4.4e-4 mol/m2/s
    power1 = 0.5
  }
  w-term {
    species = H[+]
    power = 0.205
  }
}
kinetics of gelVsimple {
  area = Vsimple
  rate = variable {
    law = fractional
    start-value = 4.4e-4 mol/m2/s
    power1 = 0.5
  }
  w-term {
    species = H[+]
    power = 0.205
  }
}
kinetics of gelVsimple {

```

```
area = Vsimple
rate = -1.06e-3 g/m2/d
y-term, species = Cristobalite(beta)
}
```

```
#####FICHIERS DE SORTIE
```

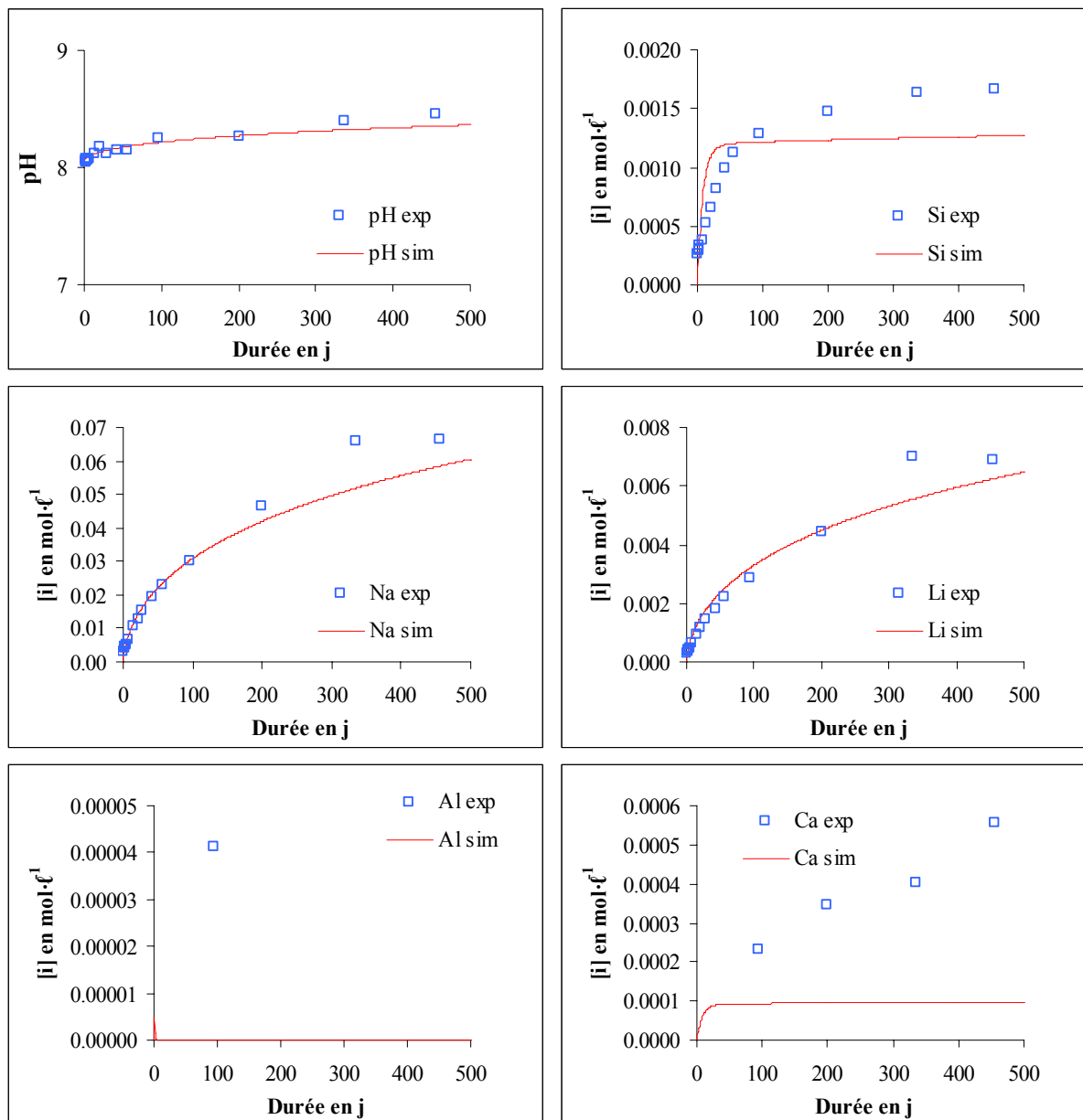
```
duration = 1 y
duration = 1800 y
sample = 365
sample = 1800
```

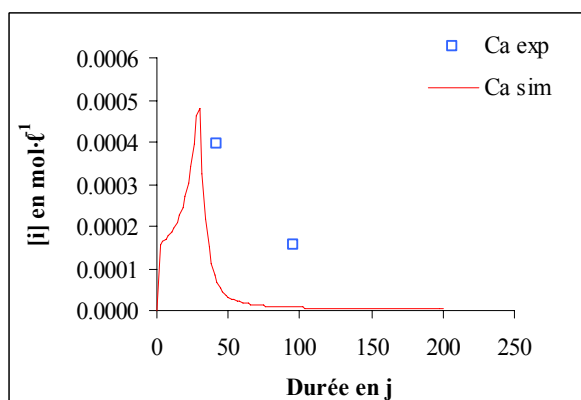
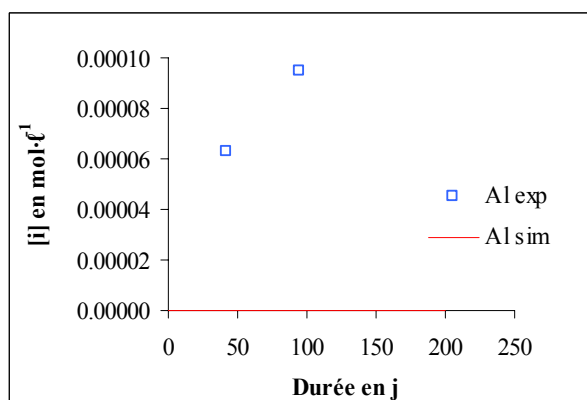
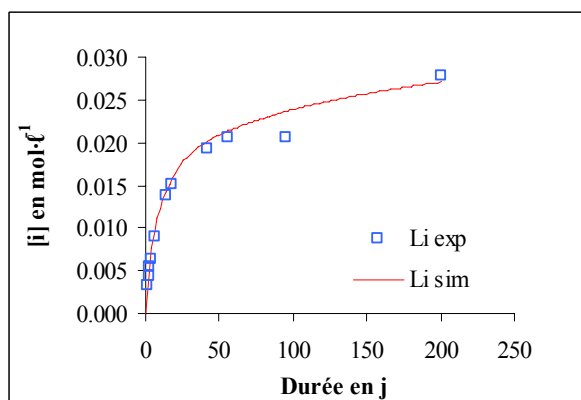
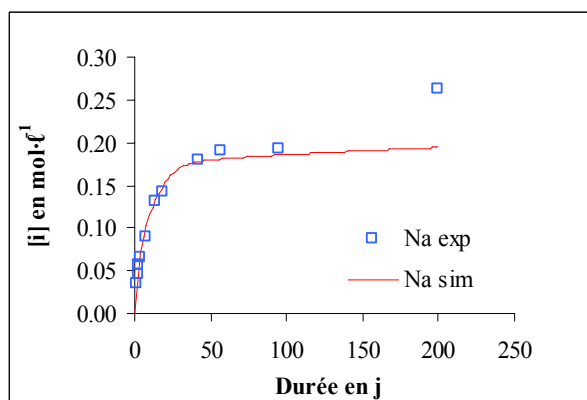
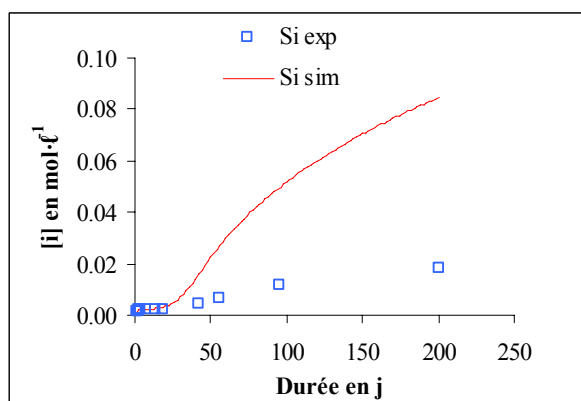
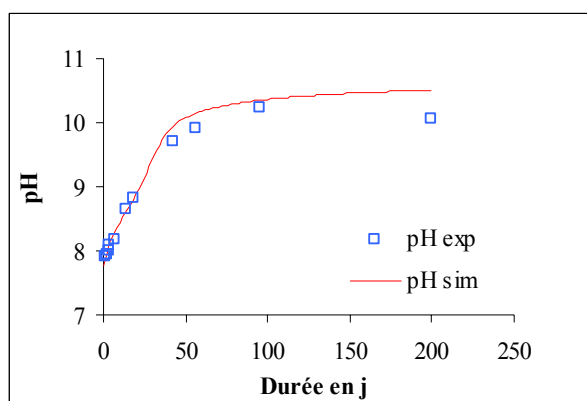
```
timestep = variable {
  start = 0.1 s
  maximum = 60 s
  increment = 1 %
}
```

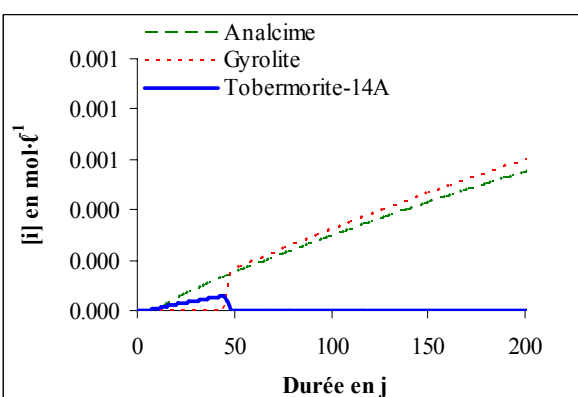
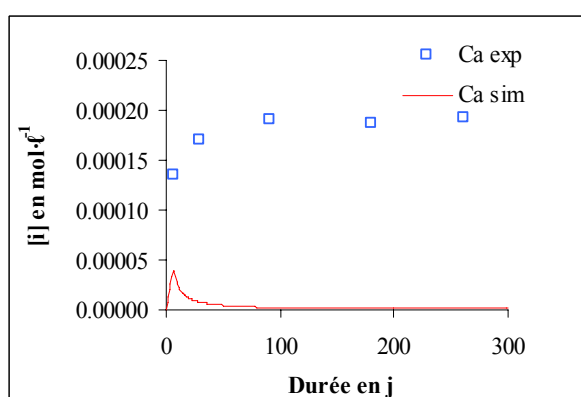
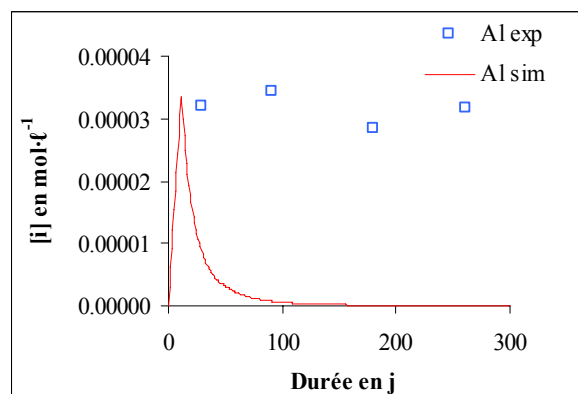
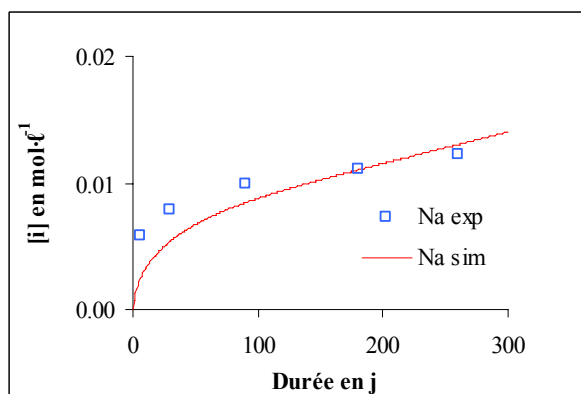
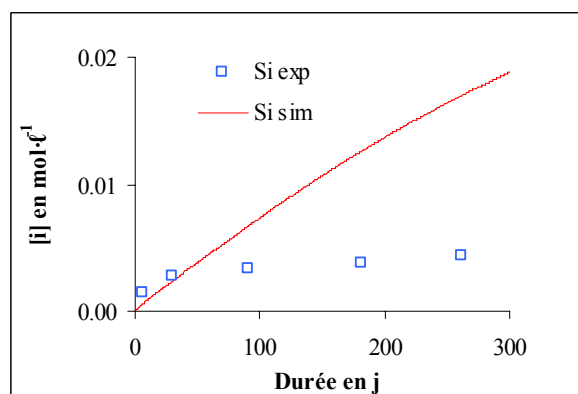
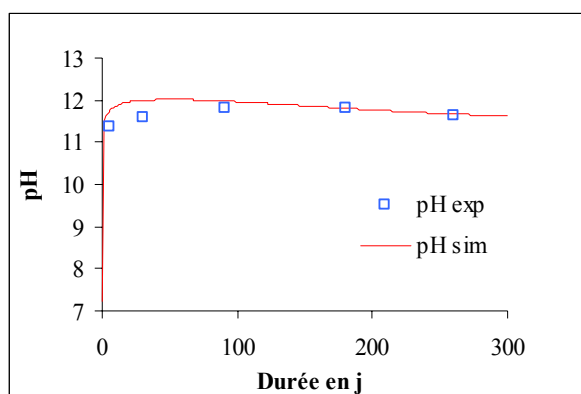
```
verbose = enabled
output = bloc15
select time in d
select pH
select aqueous{SiO2(aq)} in mol/l
select aqueous{Na[+]} in mol/l
select aqueous{Li[+]} in mol/l
select aqueous{Ca[2+]} in mol/l
select aqueous{Al[3+]} in mol/l
select aqueous{HCO3[-]} in mol/l
select aqueous{Mg[2+]} in mol/l
select minerals in mol/l
```

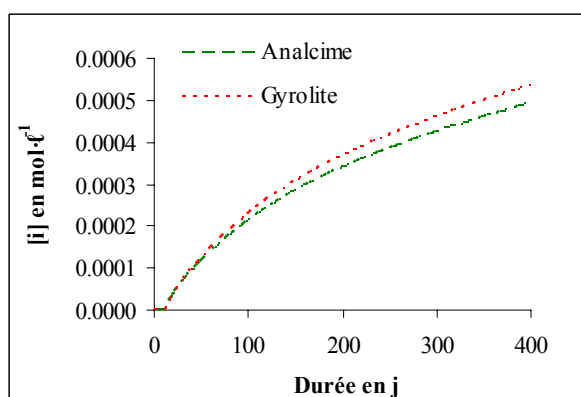
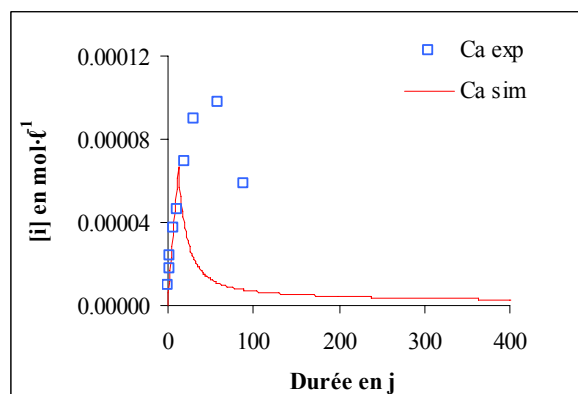
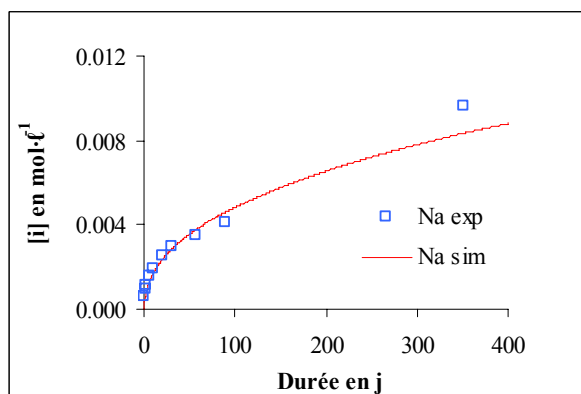
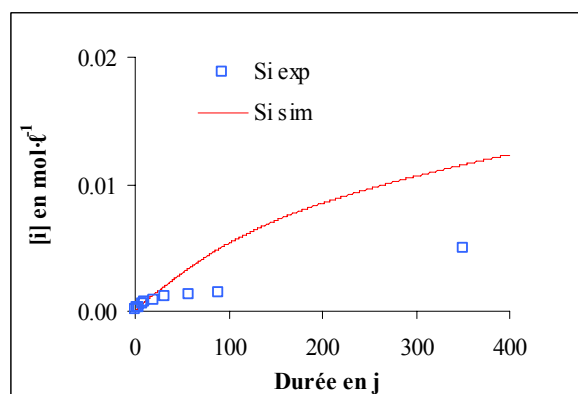
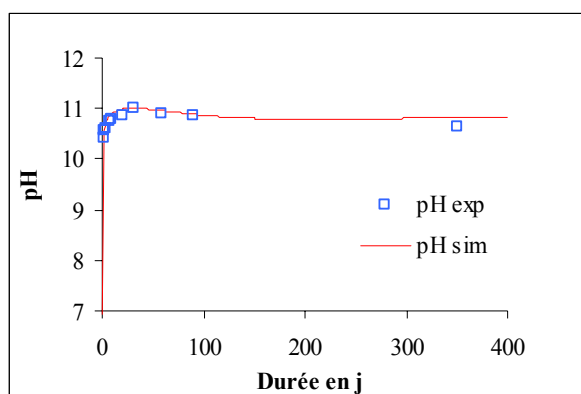
## ANNEXE 7 : RÉSULTATS DES SIMULATIONS À L'AIDE DU CODE HYTEC ET COMPARAISON AUX DONNÉES EXPÉRIMENTALES

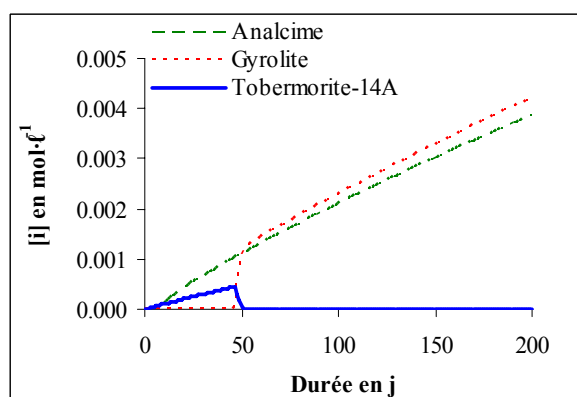
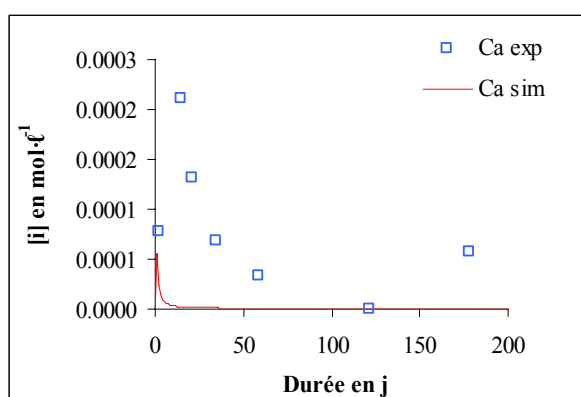
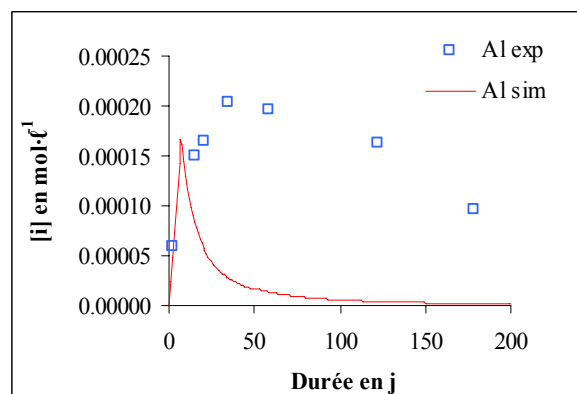
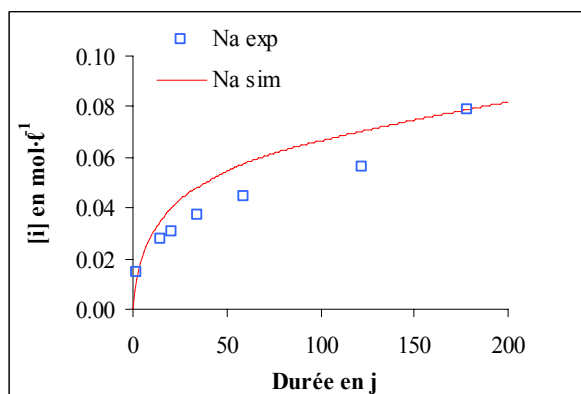
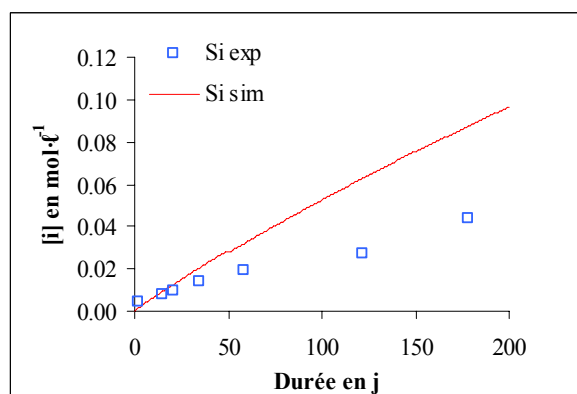
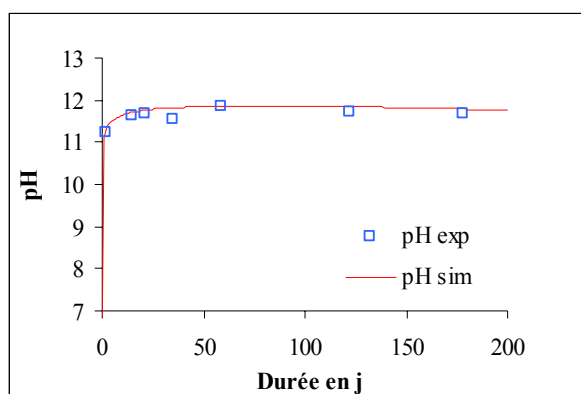
### Expérience en Tris 0,2 M – 30°C – 20 cm<sup>-1</sup>

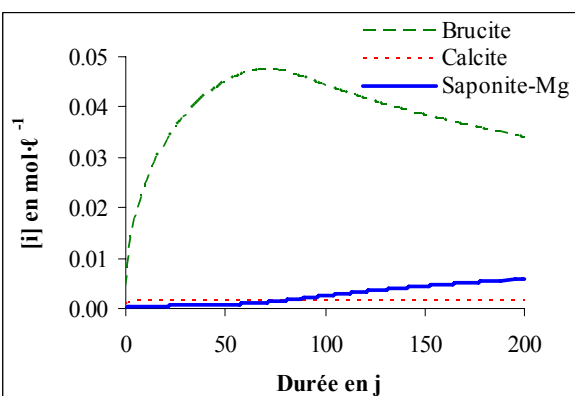
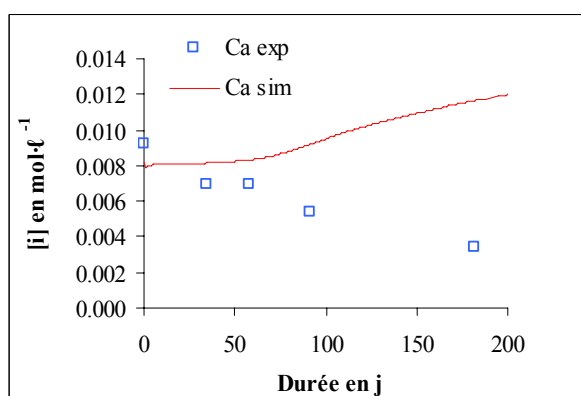
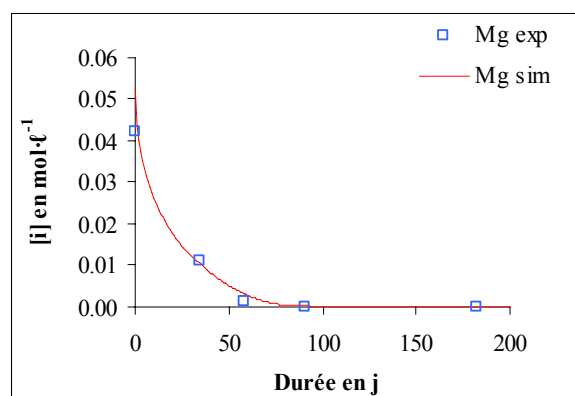
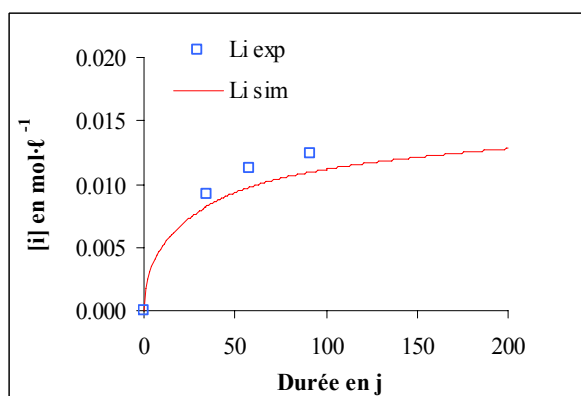
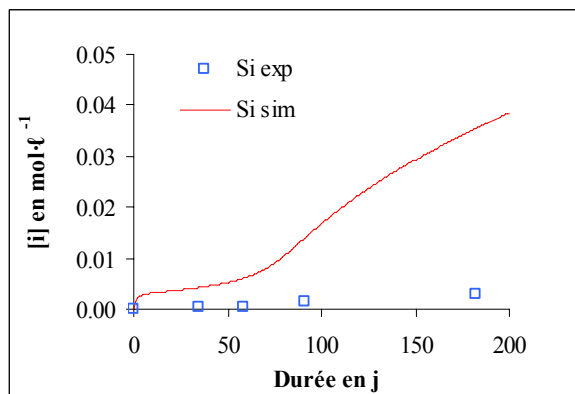
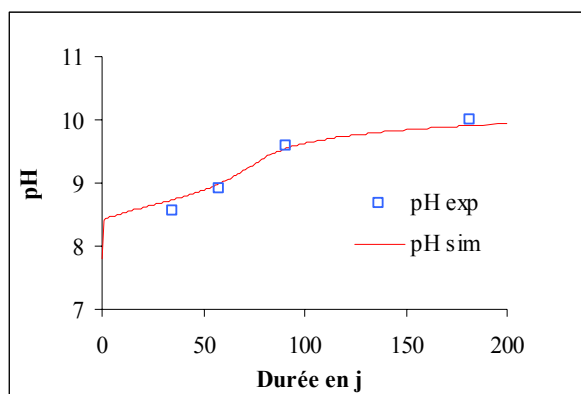


Expérience en Tris 0,2 M – 50°C – 100 cm<sup>-1</sup>

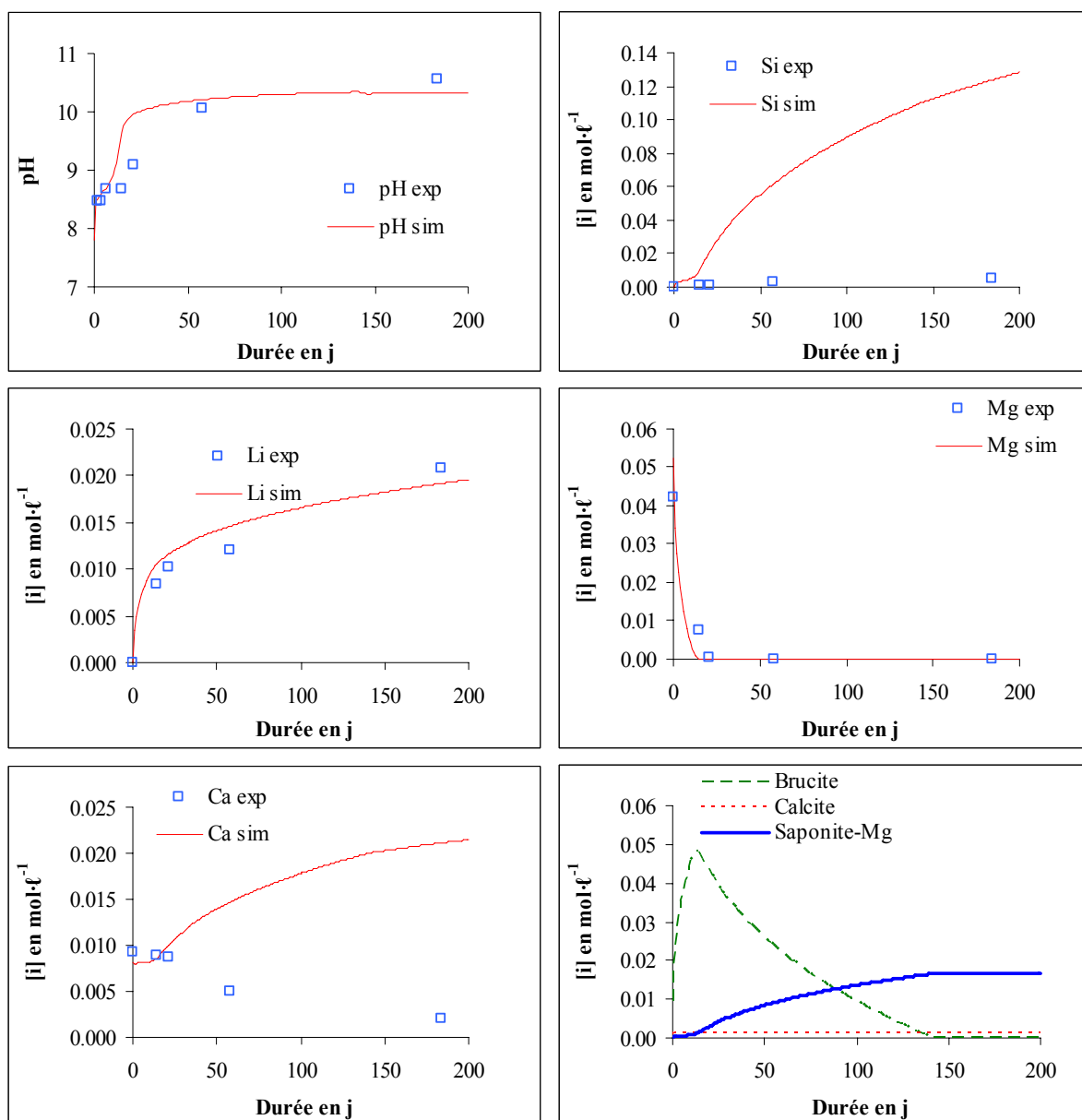
Expérience en eau pure – 12°C – 100 cm<sup>-1</sup>

Expérience en eau pure – 30°C – 10 cm<sup>-1</sup>

Expérience en eau pure – 50°C – 100 cm<sup>-1</sup>

Expérience en eau de mer – 50°C – 50 cm<sup>-1</sup>



Expérience en eau de mer – 50°C – 100 cm<sup>-1</sup>



INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :  
**Monsieur Jean-Louis CROVISIER, Directeur de Recherche, Centre de Géochimie de la Surface,  
Université de Strasbourg, Strasbourg**  
**Monsieur Laurent DE WINDT, Maître de Recherche, Centre de Géosciences, Ecole des Mines  
de Paris, Fontainebleau**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame VERNEY-CARRON Aurélie**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Etude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à  
long terme des verres nucléaires"**

en vue de l'obtention du titre de :

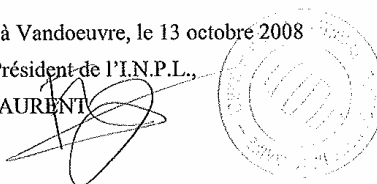
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Géosciences »

Fait à Vandoeuvre, le 13 octobre 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



TEL. 33/03.83.59.59.59  
FAX. 33/03.83.59.59.55

