(OL) HE
FR CEA TH -- 378
FR9602026

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES
D'AIX-MARSEILLE

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT-JEROME

THESE

présentée par

Olivier MENARD

pour obtenir le grade de Docteur en Sciences de l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'AIX-MARSEILLE III (arrêté du 30 mars 1992)
Thèse de l'Ecole Doctorale « Sciences de l'Environnement : Système Terre »
Spécialité : Géochimie

Partage des terres rares et des actinides entre solution et produits d'altération du verre nucléaire type R7T7 en fonction des conditions de stockage

soutenue le 25 octobre 1995 devant la commission d'examen :

M	HAMELIN Bruno, Professeur	
	MADIC Charles, Directeur de Recherches CEA	Rapporteur
	GUILLAUMONT Robert, Professeur	Rapporteur
Mme	MOULIN Valérie, Ingénieur CEA	
	MICHARD Annie, Directeur de Recherches CNRS	Directeur de thèse
M	ADVOCAT Thierry, Ingénieur CEA	Directeur de thèse

VOL 27 № 17

SCD/TH 95.03

C.E.A.

DEMANDE D'AUTORISATION
EN VUE D'UNE PUBLICATION OU D'UNE COMMUNICATION
à faire parvenir, par la voie hiérarchique pour accord

Direction : DCC
Centre : Marcoule
Réf. : SCD/CONF. 95.35

Titre du document[1] : Partage des terres rares et des actinides entre solution et produits d'altération du verre nucléaire type R7T7 en fonction des conditions de stockage.

Partitioning of the Rare Earths and Actinides between R7T7 Nuclear Glass Alteration Products and Solution according to Disposal Conditions.

AUTEURS	AFFILIATION[2]	DEPT./SERV./SECT. (ex. ../../...)	VISA (d'un des auteurs)	DATE
O. MENARD	CEA/Université	DRDD/SCD/SDMC		16.10.95

Nature[3]**:**

RAPPORT	THESE	REVUE	CONF/CONGRES	MEMOIRE DE STAGE	LIVRE	POLYCOPIE DE COURS	AUTRE
☐	☒	☐	☐	☐	☐	☐	☐

TITRE (Revue, Congrès) : ~~NUCLEAR TECHNOLOGY~~

ORGANISME OU ORGANISATEUR :

PAYS : **VILLE : MARSEILLE** **Date :** 25.10.95

EDITEUR :

COLLECTION : **N° Vol :**
Date Parution :

LANGUE : Français **Elément Programme :**

Les visas portés ci-dessous attestent que la qualité scientifique et technique de la publication proposée a été vérifiée et que la présente publication ne divulgue pas d'information brevetable, commercialement utilisable ou classée.

	SIGLE	NOM	DATE	VISA	OBS.
CHEF DE SERVICE	SCD	JP MONCOUYOUX	16.10		
CHEF DE DEPARTEMENT	DRDD	Po. M. CAUCHETIER	26/10		

DCC R. HAGEMANN 6/11

Un exemplaire du résumé est à joindre à chaque destinataire : D.O,INSTN/MIST/CIRST, Doc-Unité.

---

1 Titre en français suivi du titre en langue étrangère
2 Entité d'appartenance de l'auteur : Ex. CEA, CNRS, ISERM...
3 Cocher la case correspondante

Partage des terres rares et des actinides entre solution et produits d'altération du verre nucléaire type R7T7 en fonction des conditions de stockage

L'altération par l'eau de verres nucléaires est susceptible d'induire un flux de relâchement de radionucléides. La détermination des cinétiques de relâchement de ces éléments ainsi que leurs formes chimiques aqueuse est essentielle à l'établissement de la sûreté d'un site de stockage profond. Pour cela, nous avons réalisé des études de lixiviation d'un verre type "Eau Légère" (dit R7T7) inactif dopé en U et Th d'une part, et de deux verres type "Eau Légère" R7T7 dopés respectivement en 237Np et 239Pu d'autre part. Les solutions altérantes utilisées étaient de compositions représentatives d'eaux profondes et contenaient des ions carbonates, sulfates, phosphates, fluor et chlore. Les flux en solution de U, Th, Np et Pu ainsi que des terres rares La, Ce et Nd ont été particulièrement suivis par les méthodes ICP-MS et Spectrométrie α. Des examens au STEM des surfaces des verres altérés inactifs ont également permis d'établir les bilans du partage des TR, U et Th entre la solution altérante et les produits d'altération du verre.

La mobilité de ces éléments est fonction de deux mécanismes concurrents. D'une part, les terres rares et le thorium s'incorporent dans les produits d'altération (gel). Le processus supposé de leur rétention serait soit une chimisorption ou une coprécipitation, accentuée au niveau du gel par la présence d'ions phosphates par rapport aux autres ions. D'autre part, les actinides et terres rares sont complexés par les espèces aqueuses présentes dans les solutions altérantes (principalement les anions). Ce phénomène est nettement plus marqué pour U et Np. La présence d'ions carbonates favorise de plus cette mobilité. Le plutonium possède un comportement distinct de U et Np puisqu'il s'adsorbe essentiellement sur des colloïdes formés lors de la dissolution du verre, facteurs principaux gouvernant son évolution chimique en solution.

Mots clefs : verres nucléaires, lixiviation, altération, terres rares, actinides, déchets nucléaires, complexation, confinement.

Partitioning of the Rare Earths and Actinides between R7T7 Nuclear Glass Alteration Products and Solution according to Disposal Conditions

The alteration of nuclear glass by water is liable to release radionuclides into the environment. Determining the release kinetics of these elements and their aqueous chemical forms are therefore essential steps in establishing the safety of a geological repository site. Leach tests were conducted with a nonradioactive specimen of the French "R7T7" light water containment glass spiked with U and Th, and with two R7T7 specimens spiked with ^{237}Np and ^{239}Pu, respectively. The alteration solution compositions were representative of deep groundwater and contained carbonate, sulfate, phosphate, fluorine and chlorine ions. The release of U, Th, Np and Pu, as well as of the rare earths La, Ce and Nd were monitored by ICP mass spectrometry and by α spectrometry. Scanning transmission electron microscopic examination of the nonradioactive altered glass surfaces was also performed to assess the partitioning balance for the rare earths, U and Th between the glass alteration products and solution.

The mobility of these elements depends on two competing mechanisms. The rare earths and thorium are incorporated in the alteration products (gel); the retention process is assumed to involve chemisorption or coprecipitation, enhanced in the gel layer by the presence of phosphate ions in particular. Conversely, the aqueous species in the alteration solutions (mainly anions) form complexes with the actinides and rare earths; this phenomenon is particularly evident with U and Np. The presence of carbonate ions favors this mobility. Plutonium differs from U and Np in that it is adsorbed mainly on colloids formed by glass dissolution, the principal factors governing its chemical evolution in solution.

Keywords : nuclear glass, leaching, alteration, rare earths, actinides, nuclear waste, complexation, containment.

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES
D'AIX-MARSEILLE

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT-JEROME

THESE

présentée par

Olivier MENARD

pour obtenir le grade de Docteur en Sciences de l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'AIX-MARSEILLE III (arrêté du 30 mars 1992)
Thèse de l'Ecole Doctorale « Sciences de l'Environnement : Système Terre »
Spécialité : Géochimie

Partage des terres rares et des actinides entre solution et produits d'altération du verre nucléaire type R7T7 en fonction des conditions de stockage

soutenue le 25 octobre 1995 devant la commission d'examen :

M	HAMELIN Bruno, Professeur	
	MADIC Charles, Directeur de Recherches CEA	Rapporteur
	GUILLAUMONT Robert, Professeur	Rapporteur
Mme	MOULIN Valérie, Ingénieur CEA	
	MICHARD Annie, Directeur de Recherches CNRS	Directeur de thèse
M	ADVOCAT Thierry, Ingénieur CEA	Directeur de thèse

SCD/TH 95.03

Il existe un poème de GŒTHE qui a été écrit selon ces termes :

"Und umzuschaffen das Gesschaffene
Dass sich's nicht zum Starren waffne
Wikt ewiges lebendiges Thun"

C'est pourquoi cette page sera exclusivement dédiée aux personnes qui, de près ou de très près ont fait que cette thèse ait pu être écrite et présentée. Je crois que ce travail est une façon de les remercier mais quelques mots font aussi toujours plaisir.

Annie MICHARD et Thierry ADVOCAT ont eu la patience et la grande gentillesse de me suivre au cours de ces trois ans et de consacrer une partie de leur temps à m'orienter et me conseiller. Encore merci.

Etienne VERNAZ n'a pu s'engager totalement dans cette thèse mais a fait preuve d'attention et de conseils lorsque je suis arrivé dans son groupe. Merci.

Noël JACQUET-FRANCILLON et Jean-Pierre MONCOUYOUX ont accepté de m'accueillir dans le Service de Confinement des Déchets et de financer cette thèse. Merci.

Jean-Paul AMBROSI dont les connaissances scientifiques me surprennent toujours a bien voulu prendre du temps (beaucoup) pour m'initier au fonctionnement des appareils de mesure et discuter des résultats. Merci.

Jean-Louis CHOUCHAN s'est irradié (très légèrement) pour moi en me montrant les secrets des boîtes-à-gants et du milieu radioactif. Il est bien aussi en inactif (le milieu, pas quand il se repose). Merci.

Jean-Eric LARTIGUE a orienté mes débuts de thésard et m'a fourni de précieux conseils pour les expériences. Merci.

L'équipe de géochimie de Toulouse Mireille POLVE, Bernard REYNIER et Michel VALLADON sont les responsables des analyses sur ICP-MS. Leur disponibilité et leur gentillesse m'ont bien aidé. Jacques SCHOTT a eu avec moi des conversations très constructives. Merci.

Marie-Odile TRENSZ a réalisé toutes les analyses ICP-AES au Laboratoire de Géosciences de l'Environnement. Pour tous les échantillons passés (plus de 1000), Merci.

Joël FAURE et Annie GAVAZZI ont réalisé les analyses ICP-AES et les comptages α des solutions radioactives. Pour les heures passées, Merci.

Tous les collègues et amis du Laboratoire de Géosciences de l'Environnement qui m'ont supporté d'abord. Merci pour leur amitié.

Tous les amis et collègues de la Section de Définition des Matériaux de Confinement qui ont eu à me supporter ensuite. Merci pour leur amitié.

Bruno HAMELIN a bien voulu présider le jury. Merci pour son aimable disponibilité.

Robert GUILLAUMONT et Charles MADIC ont accepté de porter un jugement critique et objectif sur ce manuscrit en tant que rapporteurs. Merci pour leur travail.

Valérie MOULIN a également consenti à examiner ce mémoire afin d'apporter un autre regard scientifique. Merci pour son travail.

Un merci plein de tendresse pour Olivia qui m'aime, me soutient et me supportera encore longtemps. Elle a mis la main à la pâte pour que ce mémoire aboutisse. ♥♥♥

SOMMAIRE

INTRODUCTION : LES OBJECTIFS 1

PARTIE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES. L'ENERGIE NUCLEAIRE ET SON ENVIRONNEMENT 3

I-1. L'INDUSTRIE NUCLEAIRE 3

I-1.1.- UTILISATION DE L'ENERGIE NUCLEAIRE 3
I-1.2.- FONCTIONNEMENT D'UNE CENTRALE 3
I-1.2.1.- Généralités 3
I-1.2.2.- La fission 4
I-1.3.- LE CYCLE DU COMBUSTIBLE 4
I-1.3.1.- L'uranium avant irradiation dans le réacteur 4
I-1.3.2.- Le retraitement 6
1.4.- LES DECHETS 6
1.4.1.- Carastéristiques 6
I-1.4.2.- Le confinement 9
I-1.4.3.- ENTREPOSAGE ET STOCKAGE 9
I-1.4.3.1.- Entreposage 9
I-1.4.3.2.- Stockage 10
I-1.4.3.3- Une perspective d'avenir : la transmutation 10

I-2. - LE STOCKAGE SOUTERRAIN EN MILIEU GEOLOGIQUE 12

I-2.1.- LEGISLATION RELATIVE AU STOCKAGE ET SITES CHOISIS 12
I-2.2.- CONCEPT DE BARRIERES MULTIPLES 12
I-2.3.- LE COLIS 14
I-2.4.- LE MATERIAU DE REMPLISSAGE : L'ARGILE 14
I-2.5.- LA ROCHE ENCAISSANTE 15
I-2.5.1.- Le granite : exemple du granite d'Auriat (Limousin) 15
I-2.5.2.- L'argile : exemple du site de Mol (Belgique) 16

I-3.- LE VERRE, MATERIAU DE CONFINEMENT 19

I-3.1.- LE VERRE, DEFINITION ET STRUCTURE 19
I-3.2.- LE VERRE R7T7 20
I-3.2.1.- Présentation générale 20
I-3.2.2.- Mécanismes de dissolution chimique 21
I-3.2.2.1.- Présentation des résultats des travaux antérieurs 21
I-3.2.2.2.- Influence des matériaux environnants 23
I-3.2.2.3.- Influence des espèces aqueuses 23
I-3.2.2.4.- Nature de la pellicule d'altération 23
I-3.2.2.5.- Comportement des actinides 25
I-3.3.- CONCLUSION 25

I-4. LES TERRES RARES 27

I-4.1 PRESENTATION GENERALE 27
I-4.1.1 Origine 27
I-4.1.2 Caractéristiques physiques et chimiques 27
I-4.2 GEOCHIMIE AQUEUSE DES TERRES RARES 29
I-4.2.1 Etat de valence en milieu aqueux 29
I-4.2.2 Les terres rares dans les différents milieux aquatiques 30
I-4.2.3 Spéciation des terres rares 30
I-4.2.3.1 - Processus de complexation. Cas des ligands inorganiques 30
I-4.2.3.2 - Observation dans les eaux naturelles 32
I-4.3 LANTHANE, CERIUM ET NEODYME 33
I-4.3.1. Généralités 33
I-4.3.2. Données thermodynamiques 33
I-4.3.3. Les constantes de complexation 34
I-4.3.4. Essai de modélisation de la spéciation des terres rares en solution aqueuse par des ligands inorganiques 35
I-4.3.4.1. Influence de la température 35
I-4.3.4.2. Influence du ligand 36
I-4.3.4.3. Influence de la molarité 37
I-4.3.5.- Influence des phases solides sur la concentration des espèces aqueuses 38
I-4.4.- CONCLUSION DU CHAPITRE 39

I-5.- LES ACTINIDES 45

I-5.1.- PRESENTATION GENERALE ..... **Erreur! Signet non défini.**
I-5.1.1.- Origines 45
I-5.1.2.- Caractéristiques physiques et chimiques 45
I-5.1.3.- Décroissance radioactive 47
I-5.1.3.1.- Les principaux isotopes naturels 47
I-5.1.3.2.- Les isotopes artificiels de U et Th 47
I-5.3.3.- Production des isotopes radioactifs : Np, Pu, Am et Cm 48
I-5.2.- GEOCHIMIE AQUEUSE DES ACTINIDES 49
I-5.2.1.- Etat de valence en milieu aqueux 49
I-5.2.1.1.- Le thorium 49
I-5.2.1.2.- L'uranium 50
I-5.2.1.3 Le neptunium 50
I-5.2.1.4.- Le plutonium 50
I-5.2.1.5.- L'américium 50
I-5.2.2.- Données thermodynamiques 54
I-5.2.2.1 Enthalpie, entropie et énergie libre 54
I-5.2.2.2.- Constantes de complexation 56
I-5.2.3.- Les actinides dans les différents milieux aquatiques 56
I-5.2.3.1.- Influence des phases solides sur la concentration des espèces aqueuses 56
I-5.2.3.2.- Uranium et thorium dans les eaux naturelles 59
I-5.2.3.3.- Plutonium, Neptunium et Américium 60
I-5.2.4.- Spéciation des actinides : calculs et observations naturelles 61
I-5.2.4.1.- l'Uranium 61
I-5.2.4.2.- Le Thorium 62
I-5.2.4.3.- Neptunium, Plutonium, Américium 62

I-5.2.5.- Modélisation de la spéciation des actinides *63*
I.5.2.5.1.- Discussion sur les résultats obtenus pour les eaux synthétiques 63
I-5.2.5.2.- Influence du type de ligand et de sa molarité 64
I-5.2.5.3.- Comparaison avec les modèles de spéciation décrits dans la littérature 64
I-5.2.6.- Interactions avec les colloïdes *74*
I-5.3.- ANALOGIE ENTRE ACTINIDES ET LANTHANIDES *75*
I-5.4.- CONCLUSION DU CHAPITRE *76*

PARTIE II : VERRE INACTIF, LIXIVIATION DYNAMIQUE. ETUDE DU COMPORTEMENT DE La, Ce, Nd, U, Th 83

II-1.- PROTOCOLE EXPERIMENTAL 83

II-1.1.- CHOIX DU SYSTEME DYNAMIQUE 83
II-1.2.- CHOIX DE LA TEMPERATURE 83
II-1.3.- CHOIX DES SOLUTIONS 84
II-1.4.- PREPARATION DU VERRE 84
II-1.4.1.- La poudre *86*
II-1.4.2.- Les pastilles *86*
II-1.5.- DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL 86
II-1.6.- PLANS D'EXPERIENCES ET PARAMETRES INTRINSEQUES 88
II-1.7.- ECHANTILLONNAGE ET ANALYSES 88
II-1.7.1.- Echantillonnage *88*
II-1.7.1.1.- Les solutions 88
II-1.7.1.2.- Le solide : la pastille altérée 90
II-1.7.2.- Méthodes d'analyse *90*
II-1.7.2.1.- Les éléments présents dans la solution 90
II-1.7.2.2- Etude de la pellicule d'altération 91

II-2.- TESTS DE LIXIVIATION DU VERRE INACTIF R7T7 : INFLUENCE DES IONS PHOSPHATE, CARBONATE, SULFATE, FLUOR ET CHLORE 93

II-2.1.- TESTS 1 ET 2 : LIXIVIATION DU VERRE INACTIF TYPE R7T7 PAR DES SOLUTIONS SYNTHETIQUES REPRESENTATIVES DE MILIEUX AQUEUX SOUTERRAINS : Na_2HPO_4, $NaHCO_3$, Na_2SO_4 93
II-2.1.1.- Test 1 : Déroulement des expériences *93*
II-2.1.2.- Test 1 : Etude de la chimie des solutions *93*
II-2.1.2.1 - Evolution des éléments mobiles (Na, B, Li) et Si 93
II-2.1.2.2.- Evolution des métaux Zn, Fe et des alcalino-terreux Ca, Sr 95
II-2.1.3.- Test 1 : Evolution des terres rares et des actinides en solution *97*
II-2.1.3.1 Comportement des terres rares 97
II-2.1.3.2.- Comportement des actinides 101
II-2.1.4- Test 2 : Déroulement des expériences *104*
II-2.1.5.- Test 2 : Etude de la chimie des solutions *104*
II-2.1.5.1 - Evolution des éléments mobiles (Na, B, Li) et Si 104
II-2.1.5.2.- Evolution des métaux Zn, Fe et des alcalino-terreux Ca, Sr 105
II-2.1.6.- Test 2 : Evolution des terres rares et des actinides en solution *107*
II-2.1.6.1.- Comportement des terres rares 107
II-2.1.6.2.- Comportement des actinides 111

II-2.2.- TEST 3 : LIXIVIATION DU VERRE INACTIF TYPE R7T7 PAR DES SOLUTIONS SYNTHETIQUES REPRESENTATIVES DE MILIEUX AQUEUX SOUTERRAINS : NaCl ET NaF 114
II-2.2.1.- Déroulement des expériences 114
II-2.2.2.- Etude de la chimie des solutions 114
II-2.2.2.1 - Evolution des éléments mobiles (B, Li, Mo) et Si 114
II-2.2.2.2.- Evolution des métaux Zn, Fe et des alcalino-terreux Ca, Sr 116
II-2.2.3.- Evolution des terres rares et des actinides en solution 117
II-2.2.3.1 Comportement des terres rares 117
II-2.2.3.2.- Comportement des actinides 119
II-2.3.- DISCUSSION ET INTERPRETATION SUR LES ANALYSES DES SOLUTIONS POUR LES TESTS 1, 2 ET 3 122
II-2.3.1.- Vitesse de dissolution du verre 122
II-2.3.2.- Evolution des terres rares et des actinides : comparaison 123
II-2.4.- ETUDE DE LA PELLICULE D'ALTERATION 127
II-2.4.1.- Observations M.E.T. 127
II-2.4.2.- Analyses chimiques semi-quantitatives S.T.E.M. par la sonde E.D.S. 127
II-2.4.3.- Discussion et interprétation des résultats obtenus sur le solide 129
II-2.5.- CONCLUSION : SYNTHESE DES ANALYSES DES SOLUTIONS ET DE L'ETUDE DE LA SURFACE DU VERRE ALTERE 130

II-3.- TEST 4. LIXIVIATION DU VERRE INACTIF R7T7 : INFLUENCE DE LA MOLARITE DES IONS PHOSPHATE, CARBONATE ET SULFATE 135

II-3.1.- TEST 4 : DEROULEMENT DES EXPERIENCES 135
II-3.2.- TEST 4 : ETUDE DE LA CHIMIE DES SOLUTIONS 135
II-3.2.1.- Evolution des éléments mobiles (B, Li et Mo) et de Si 135
II-3.2.2.- Evolution des métaux Zn, Fe et des alcalino-terreux Ca, Sr 137
II-3.3.- EVOLUTION DES TERRES RARES ET DES ACTINIDES EN SOLUTION 138
II-3.3.1.- Comportement des terres rares 138
II-3.3.2.- Comportement des actinides 145
II-3.4.- DISCUSSION ET INTERPRETATION SUR LES ANALYSES DES SOLUTIONS POUR LE TEST 4 148
II-3.4.1.- Vitesse de dissolution du verre 148
II-3.4.2.- Evolution des terres rares et des actinides : comparaison 148
II-3.5.- ETUDE DE LA PELLICULE D'ALTERATION 152
II-3.5.1.- Observations M.E.T. 152
II-3.5.2.- Analyses chimiques semi-quantitatives S.T.E.M. par la sonde E.D.S. 153
II-3.5.3.- Discussion et interprétation des résultats obtenus sur le solide 153
II-3.6.- CONCLUSION : SYNTHESE DES ANALYSES DES SOLUTIONS ET DE L'ETUDE DE LA SURFACE DU VERRE ALTERE 155

II-4. BILAN DES DIFFERENTS TESTS : COMPORTEMENTS DES TERRES RARES ET DES ACTINIDES 156

PARTIE III : VERRES RADIOACTIFS α, LIXIVIATION DYNAMIQUE. ETUDE DU COMPORTEMENT DE Np et Pu 161

III-1.- PROTOCOLE EXPERIMENTAL 161

III-1.1. CARACTERISTIQUES ET PREPARATION DES VERRES DOPES α 161
III-1.1.1.- Caractéristiques des verres dopés α 161

III-1.1.2.- Choix des pastilles ..... *162* *on défini.*
III-1.1.3.- Elaboration de la poudre *162*
III-1.3.- DEROULEMENT DU TEST DE LIXIVIATION DES VERRES NP ET PU 162
III-2.- TEST DE LIXIVIATION DU VERRE DOPE ^{237}Np 164
III-2.1.- ETUDE DE LA CHIMIE DES SOLUTIONS 164
III-2.1.1.- Evolution des éléments mobiles (B, Li et Mo) et de Si *164*
III-2.1.2.- Evolution des métaux Zn, Fe et des alcalino-terreux Ca, Sr *164*
III-2.2.- EVOLUTION DU NEPTUNIUM EN SOLUTION 164
III-2.3.- TEST NP : DISCUSSION 168
III-3.- TEST DE LIXIVIATION DU VERRE DOPE ^{239}Pu 171
III-3.1.- ETUDE DE LA CHIMIE DES SOLUTIONS 171
III-3.1.1.- Evolution des éléments mobiles (B, Li et Mo) et de Si *171*
III-3.1.2.- Evolution des métaux Zn, Fe et des alcalino-terreux Ca, Sr *172*
III-3.2.- EVOLUTION DU PLUTONIUM EN SOLUTION 173
III-3.3.- TEST PU : DISCUSSION 175
III-4.- BILAN DES TESTS NP ET PU ET COMPARAISON AVEC LES TESTS REALISES SUR VERRE INACTIF 177
CONCLUSION 179
BIBLIOGRAPHIE 185
ANNEXES 207

INTRODUCTION : LES OBJECTIFS

Les objectifs de ce mémoire

L'**uranium** est employé comme **matière fissile** dans les réacteurs des centrales nucléaires et l'énergie dégagée des réactions de fission entretenues conduit à la production d'électricité. Lorsque le combustible est usé, il subit un retraitement qui permet de séparer les éléments encore fissiles comme le **plutonium** et l'uranium des **produits de fission** et des autres **produits lourds de transmutation** que sont les **actinides mineurs**. De ce fait, le combustible usé représente la source principale des éléments radioactifs artificiels de longue période. Pour isoler puis éliminer ces déchets ou les écarter de l'environnement anthropique, plusieurs voies de recherches ont été ouvertes :

- la séparation chimique et physique des différents radionucléides,
- la transmutation c'est-à-dire la transformation des radioéléments à vie très longue en radioéléments à vie beaucoup plus courte,
- le stockage des déchets vitrifiés à grande profondeur.

Le procédé de **vitrification** mis au point à l'Atelier de Vitrification de Marcoule par le CEA est un moyen efficace de **stabiliser puis d'isoler** les solutions de produits de fission issues du retraitement du combustible type eau légère. Le verre dit "R7T7", du nom des ateliers de vitrification R7 et T7 de La Hague, est le verre de référence retenu en France pour la vitrification des solutions de produits de fission issues du retraitement des combustibles des réacteurs "Eau Légère". Le CEA a fabriqué un verre inactif analogue **type R7T7** qui simule la composition du verre R7T7 de référence afin de l'étudier en s'affranchissant des problèmes de la radioactivité. Il contient 0,52 % d'uranium et 0,33 % de thorium, élément qui remplace les transuraniens.

L'ANDRA ou Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs prévoit de stocker définitivement les colis vitrifiés dans un environnement géologique profond. Dans l'éventualité d'une telle réalisation, il est impératif de savoir comment réagira le verre dans ces conditions de stockage. Le vecteur principal de l'altération du verre et également de la dissémination des radioéléments est l'eau sous forme intersticielle dans la roche hôte. Le Service de Confinement des Déchets a mis au point une série d'études pour caractériser le « terme-source » du verre, c'est-à-dire connaître les cinétiques de relâchement des différents éléments inclus dans ce matériau lorsqu'il est soumis à une attaque aqueuse.

Les travaux réalisés dans ce mémoire s'inscrivent directement dans cette optique puisqu'ils visent à déterminer, au cours de la lixiviation du verre dans des conditions réalistes de stockage souterrain :

(1) les cinétiques de libération des actinides,

(2) les paramètres chimiques qui modifient ces cinétiques,

(3) les mécanismes qui sont responsables de la rétention des actinides dans les produits d'altération formés après dissolution du verre à sa surface,

(4) l'évolution des actinides dans les lixiviats.

Nous examinerons le comportement géochimique de l'uranium, thorium, neptunium et plutonium et celui de trois terres rares : lanthane, cérium et néodyme. Le choix de ces éléments sera discuté ultérieurement.

L'influence d'espèces aqueuses choisies pour leur effets connus sur les actinides et les terres rares sera testée au cours d'expériences de lixiviation en système dynamique à faible débit et à 90°C. Trois verres feront l'objet d'études : un verre type R7T7 inactif et deux verres type R7T7 dopés l'un en neptunium et l'autre en plutonium.

Plan du mémoire

Ce mémoire a été scindé en trois parties :

- **La première partie** va s'attacher à résumer les différentes étapes du cycle du combustible de la production d'électricité au stockage éventuel et notamment l'étape qui génère les transuraniens et les produits de fission. Les conditions environnementales liées au stockage géologique souterrain seront rappelées. Les caractéristiques physico-chimiques du verre nucléaire type R7T7 et les études déjà réalisées sur la corrosion aqueuse d'un tel matériau feront également l'objet d'une évocation rapide. Enfin, deux chapitres vont être consacrés l'un aux terres rares et l'autre aux actinides. Après une présentation générale de ces éléments, nous verrons les facteurs qui conditionnent leur comportement géochimique dans les milieux aquatiques naturels. Un essai de modélisation de la spéciation de ces éléments en fonction de différent paramètres chimiques sera proposé.

- **La seconde partie** comporte une étude expérimentale de la lixiviation du verre type R7T7 inactif en système dynamique à pH non imposé puis tamponné et à débit et rapport Surface de verre/Volume de solution constants. Ces tests visent à qualifier et quantifier l'influence de la nature et de la molarité des solutions altérantes utilisées sur le partage des terres rares et des actinides U et Th entre solution et produits de corrosion du verre à partir d'analyses des lixiviats bruts ou filtrés et de l'observation et l'analyse semi-quantitative des pellicules d'altération.

- **La troisième partie** reprend les paramètres expérimentaux décrits dans la seconde partie pour étudier la lixiviation de deux verres radioactifs dopés en neptunium et plutonium. Les espèces aqueuses et les molarités qui ont montré les effets les plus représentatifs sur les actinides et les terres rares dans la deuxième partie seront repris. Le partage du neptunium et du plutonium sera étudié en fonction des analyses des lixiviats bruts et filtrés.

PARTIE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

L'ENERGIE NUCLEAIRE ET SON ENVIRONNEMENT

I-1. L'INDUSTRIE NUCLEAIRE

I-1.1.- Utilisation de l'énergie nucléaire

L'énergie nucléaire est la principale source de production d'électricité puisqu'elle comble plus de 75 % des besoins électriques en France.

Le potentiel énergétique immense lié au faible volume de matière première nucléaire font que les industries et les chercheurs ont essayé d'employer l'énergie nucléaire pour d'autres applications. Cependant, même si la quantité de combustible nécessaire est petite par rapport à l'énergie fournie, les installations qui s'y rattachent et la radioactivité qui en découle empêchent encore maintenant des utilisations à une échelle plus réduite. C'est pourquoi, en France, l'utilisation du nucléaire reste dans le domaine des projets d'état. Il sert, par exemple, à la propulsion des navires civils ou militaires (sous-marins, porte-avions).

L'E.D.F. qui s'occupe de la production électrique gère le fonctionnement des centrales nucléaires. La COGEMA s'occupe de la partie industrielle en amont et aval des centrales et notamment de la fabrication des barres d'uranium servant de combustible. Le CEA à en charge des études de recherche et développement pour tout ce qui touche de près ou de loin au pôle nucléaire.

I-1.2.- Fonctionnement d'une centrale

I-1.2.1.- Généralités

Le principe de production d'électricité reste toujours identique quel que soit le combustible de départ. Un turbo-alternateur est entraîné par la vapeur. Cette vapeur est produite par le dégagement de chaleur issue du combustible. Dans le cas des centrales nucléaires, c'est la fission de l'isotope 235 de l'uranium au cœur d'un réacteur qui donne l'énergie nécessaire. La chaleur est conduite du réacteur à la turbine par un fluide caloporteur qui est soit un gaz (hélium ou CO_2) soit un liquide (eau légère, eau lourde, sodium). Le passage est direct (un seul circuit) ou indirect lorsque le fluide ne peut être injecté directement dans la turbine sous forme de vapeur. Il existe alors plusieurs circuits, primaires et secondaires.

I-1.2.2.- La fission

Les noyaux de certains nucléides sont capables de se diviser en deux noyaux plus légers spontanément ou sous l'impact de neutrons, en fournissant d'autres neutrons et une quantité importante d'énergie. C'est le processus de **fission**. L'^{235}U est le seul nucléide que l'on trouve dans la nature qui peut fissionner spontanément selon la réaction:

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{A_1}_{P_1}F_1 + ^{A_2}_{P_2}F_2 + \nu\,^{1}_{0}n \qquad \text{avec } \bar{\nu} = 2{,}5$$

L'énergie fournie alors est de 194 Mev (LEFEVRE, 1986) et ν (nombre de neutrons émis) est égal à 2, 3 ou 4, ou 2,5 en moyenne. Un gramme d'^{235}U dégage, lors de sa fission, 22200 kWh (LEFEVRE, 1986). Les noyaux émis F_1 et F_2 sont les **produits de fission** ou **P.F.**. En fait, le noyau d'uranium ne se coupe pas en deux parties égales mais le nombre de masse du premier PF est égal à 1,5 fois environ celui du deuxième PF (fig. 1). De plus, 15 % des noyaux d'^{235}U ne subissent pas de fission mais capturent le neutron qui les frappe. Ils se transforment alors en ^{236}U puis en ^{237}U, par captures successives.

L'^{238}U ne fissionne pas mais il est fertile. Il capture les neutrons créant ainsi de nouveaux éléments, les transuraniens (neptunium, plutonium, américium et curium notamment). On les appelle les **produits d'activation ou P. A.**.

Quand le nombre d'atomes d'^{235}U est suffisant pour que les réactions de fission s'auto-entretiennent, c'est-à-dire lorsque le rapport entre le nombre de neutrons perdus et le nombre de neutrons disponibles pour la fission est égal à 1, la masse critique est atteinte et la réaction en chaîne se déclenche.

I-1.3.- Le cycle du combustible

I-1.3.1.- L'uranium avant irradiation dans le réacteur

L'uranium existe sous forme d'oxydes (pechblende) mais aussi inclus dans des minéraux primaires ou secondaires. Après avoir été concentré, car le minerai d'uranium est souvent pauvre (teneur 1/1000ème à 1/100ème), il est purifié par différents procédés chimiques. L'étape d'enrichissement isotopique vient ensuite. Elle permet d'augmenter le pourcentage d'^{235}U présent à hauteur de 0,71 % dans l'uranium naturel. Cette étape est nécessaire car de nombreuses centrales ne peuvent fonctionner qu'avec de l'uranium enrichi. La principale technique d'enrichissement appliquée à l'échelle industrielle est la diffusion gazeuse de l'hexafluorure UF_6. Elle est basée sur le principe de séparation de masse grâce à la différence des vitesses de diffusion des gaz $^{235}UF_6$ et $^{238}UF_6$ au travers de barrières poreuses. L'hexafluorure ainsi enrichi est réduit en tétrafluorure puis réduit à nouveau en métal ou oxyde UO_2.

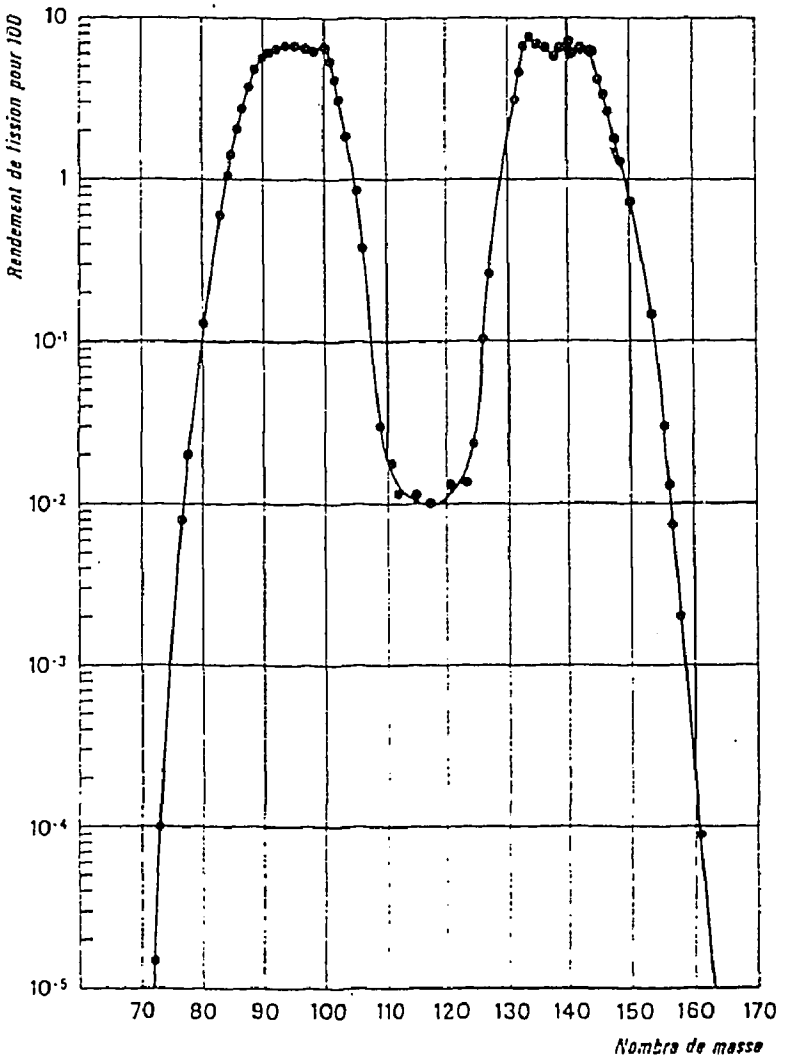


Figure 1 : Rendement de fission de l'^{235}U en fonction du nombre de masse.

I-1.3.2.- Le retraitement

Celui-ci intervient dans la mesure où l'on souhaite séparer puis récupérer certains éléments qui composent le combustible irradié. Ainsi, certains pays comme le Canada ou la Suède ne pratiquent pas le retraitement. Ils envisagent de stocker directement le combustible soient parce-qu'ils possèdent des champs miniers riches en uranium (Canada) et suffisent largement pour combler leur besoins, soit par choix politique.

Le tableau I présente pour exemple la composition d'un combustible irradié trois ans après la sortie du réacteur. Le combustible est de l'UO_2 configuré pour la filière française REP (Réacteur Eau Pressurisée), le taux de combustion étant de 33000 $Mwj.t^{-1}$.

La matière fissile représente la plus intéressante à recycler car elle possède un fort potentiel énergétique. C'est le cas du ^{235}U mais aussi du ^{239}Pu et ^{241}Pu (cf. § I-1.4 et le § I-5.3.3.) produits par capture de neutrons à partir de l'^{238}U.

A la sortie des barres d'uranium irradiées, l'intense radioactivité empêche toute manipulation immédiate de retraitement. Elles sont déplacées dans une piscine de désactivation et on laisse décroître ainsi l'activité. L'eau permet d'examiner « en direct » le combustible en procurant une excellente protection contre les radiations. Au bout d'un mois, l'activité correspond à 10 % de l'activité initiale puis à 1 % après 6 mois.

Le combustible est retiré de la piscine et transporté à l'usine de retraitement (La Hague pour la France). Il est dissous et les solutions qui sont engendrées subissent des étapes successives d'extraction, purification et calcination pour arriver aux oxydes PuO_2 et U_3O_8.

Les produits de fission et les transuraniens dont l'exploitation n'est pas possible actuellement sont mis de côté puis confinés dans des matrices spécialement adaptées.

1.4.- Les déchets

1.4.1.- Caractéristiques

L'^{235}U donne, en se scindant sous l'effet du bombardement neutronique, une série d'éléments appelés produits de fission ou PF. Une partie des neutrons est absorbées par l'^{235}U et l'^{238}U. Ceux-ci se transforment en isotopes dont le nombre de masse est supérieur mais la stabilité moins grande. Ils ne subissent pas de fission mais se modifient en libérant de l'énergie sous forme de rayonnements : c'est la désintégration radioactive. Ils sont dits alors radioactifs.

Radioactivité α : le noyau libère une particule composée de 2 neutrons et 2 protons, un noyau d'hélium :

$$^{237}_{93}Np \rightarrow ^{233}_{91}Pa + ^{4}_{2}He$$

Les particules α étant assez grosses, elles sont facilement arrêtées par la matière environnante. Quelques centimètres d'air suffisent pour les stopper. Cependant, leur taille est telle que les dégâts occasionnés deviennent importants.

Radioactivité β : le noyau libère un électron dans le cas le plus général :

$$^{241}_{94}Pu \rightarrow ^{241}_{95}Am + e^{-}$$

Au sein du noyau, un neutron se transforme et donne un proton et un électron, qui équilibre la charge du proton. Ce rayonnement est appelé β^- à cause de la charge de la particule éjectée (électron). Le rayonnement β^+ qui engendre, à partir d'un proton du noyau atomique, la création d'un neutron et d'un antiélectron est plus rare. Une plaque métallique peu épaisse doit arrêter les particules β.

Radioactivité γ : c'est un rayonnement électromagnétique de très courte longueur d'onde et pouvant pénétrer très facilement la matière. Plusieurs mètres de béton ou des dizaines de centimètres de plomb parviennent à le bloquer. Il est émis lors d'une désintégration α ou β avec une énergie variant de quelques centaines à plusieurs millions d'eV.

Activité spécifique des radioéléments : elle est mesurée en nombre de désintégrations par secondes et par gramme de matière. L'unité internationale est le becquerel ou Bq. L'ancienne unité, le curie ou Ci qui est encore employée, équivaut à $3{,}7.10^{10}$ Bq et correspond à l'activité d'1 g de radium.

TABLEAU 1 : EXEMPLE DE COMPOSITION D'UN COMBUSTIBLE IRRADIE (Retraitement, 3 ans après déchargement du réacteur, UO_2 à 3,5 % ^{235}U, taux de combustion 33000 MWJ.t^{-1}, d'après BOURGEOIS, 1992)

	quantité (kg/tU)	
uranium		**955**
plutonium		**10**
actinides mineurs		**1**
dont : neptunium	0,4	
américium	0,3	
curium	0,03	
produits de fission		**34**
dont : gaz rares (Kr, Xe)	5	
alcalins (Cs, Rb)	4	
alcalino-terreux (Sr, Ba)	2	
yttrium et lanthanides	10	
zirconium	4	
chalcogènes (Se, Te)	0,5	
molybdène	3	
halogènes (I, Br)	0,2	
technétium	1	
Ru, Rh, Pd	4	
Ag, Cd, Sn, Sb	0,3	
matériaux de structure		
REP 900 Mwe : gaines, grilles...		**300**

TABLEAU 2 : QUANTITES DES PRINCIPAUX ISOTOPES DES ACTINIDES ET DE PRODUITS DE FISSION A VIE LONGUE FORMEES DANS LE COMBUSTIBLE REP DE REFERENCE. (D'APRES BOURGEOIS, 1992)

élément		quantité (kg/tU)
actinides (émetteurs α)		
plutonium	238	0,170
	239	5,720
	240	2,210
neptunium	237	0,420
américium	241	0,220
	243	0,100
curium	245	0,001
produits de fission (émetteurs β)		
téchnétium 99		0,810
iode 129		0,170
césium 135		1,300

TABLEAU 3 : PERIODE ET ACTIVITE DE QUELQUES PF ET ACTINIDES. (d'après J. LEFEVRE, 1986)

	Nucléide	Période		Activité	
				10^9 Bq/g	Ci/g
Produits de fission	^{90}Sr	28,15	ans	5270	142,45
	^{93}Zr	$1,5.10^6$	ans	1298	35,08
	^{99}Tc	$2,14.10^5$	ans	0,63	0,017
	^{106}Ru	372,6	jours	125423	3389
	^{125}Sb	2,76	ans	44417	1200
	^{135}Cs	$2,3.10^6$	ans	0,03	0,000885
	^{137}Cs	30,15	ans	3217	86,96
	^{144}Ce	285	jours	115987	3134
	^{147}Pm	2,62	ans	35922	970,8
	^{154}Eu	8,5	ans	5393	145,7
Actinides	^{237}Np	$2,14.10^6$	ans	0,026	0,0007
	^{238}U	$4,47.10^9$	ans	0,00001	0,0000003
	^{238}Pu	87,7	ans	646	17,46
	^{239}Pu	$2,4.10^4$	ans	2,26	0,061
	^{240}Pu	6537	ans	8,4	0,226
	^{241}Pu	14,4	ans	3700	100
	^{241}Am	432	ans	126	3,41
	^{242}Cm	163	jours	122923	3322
	^{243}Am	7380	ans	6,84	0,185
	^{244}Cm	18,1	ans	2993	80,9

Période : c'est le temps au bout duquel la moitié des atomes d'un radionucléide s'est désintégré. La décroissance des radionucléides est exponentielle dans le temps. Pour N_0 atomes d'un élément donné à l'instant t_0, le nombre restant d'atomes N_t à l'instant t est fourni par la formule :

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \text{ avec } \lambda = \frac{1}{T} \ln 2$$

où T est la période et λ la constante de désintégration propre au nucléide. Par exemple, pour le ^{241}Pu, dont la période est de 14,4 ans, la masse restante au bout de 10 périodes ou 144 ans n'est plus que de 0,1 % de celle initiale.

Le tableau 3 donne les activités et les périodes de quelques PF et transuraniens les plus importants du point de vue du retraitement et stockage des déchets nucléaires.

I-1.4.2.- Le confinement

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.3.2, il reste les PF et certains transuraniens dans les solutions extraites du retraitement.
Ces solutions sont considérées comme faisant partie des déchets de haute activité, c'est-à-dire que l'activité globale (α, β et γ) est supérieure à 370 Tbq ou 10^4 Ci par m^3 de verre, selon la définition de l'A.I.E.A. (Agence Internationale pour l'Energie Atomique).

Pour le moment, le seul procédé de confinement qui soit employé au niveau industriel est la vitrification. D'autre procédés existent, comme l'incorporation dans des matrices cristallines (SYNROC). Certains sont envisagés comme la fabrication de vitrocéramiques à partir du verre, de phases cristallines (apatites, monazites), de matériaux à matrice métallique ou la solidification par calcination. Les recherches sont soit peu avancées ou en développement (SOMBRET, 1987).

Avant la vitrification, les solutions hautement actives doivent être séchées puis calcinées afin d'obtenir les éléments sous forme d'oxydes ou de sels. Cette matière solide est alors introduite dans un four et mélangée à une fritte de verre (cf. pour plus de détails chap. I-3). L'ensemble fondu est versé ensuite dans des containers métalliques qui sont entreposés dans des puits ventilés pour faciliter le refroidissement (BONNIAUD et al., 1980).

I-1.4.3.- Entreposage et stockage

I-1.4.3.1.- Entreposage

Comme cela a été expliqué plus haut, l'entreposage est nécessaire pour le refroidissement du verre. Celui-ci, lorsqu'il sort de l'atelier de vitrification, produit un dégagement thermique induit par l'absorption d'une partie de l'énergie rayonnante provenant des produits de fission et des transuraniens (LEFEVRE, 1986). Le refroidissement doit être imposé car si la température dépasse la température de transformation du verre (505°C), il peut se produire des phénomènes

de fluage, volatilité de certains composés ou apparition de phases cristallisées qui risquent de modifier le maintient du matériau (PACAUD et al., 1990). On a recourt à un système de ventilation des puits d'entreposage des verres par convection forcée ou naturelle (BONNIAUD et al., 1980). On abaisse ainsi, progressivement, la température du colis. Au bout de 30 à 50 ans, le stockage en profondeur doit être envisagé.

I-1.4.3.2.- Stockage

A La Hague ou à Soulaines, dans l'Aube, les déchets radioactifs à vie courte sont stockés en surface. Pour les déchets de haute activité contenant des radionucléides à vie beaucoup plus longue, l'entreposage n'est qu'une étape de transition. Les colis contenant les déchets doivent être définitivement isolés ou du moins mis à l'écart pour une durée plus importante que l'entreposage en surface.

Plusieurs projets de stockage définitif ont été proposés :

- stockage dans les sédiments sous-marins;
- stockage sur les fonds abyssaux;
- dépôt à l'intérieur d'un cratère de volcan;
- envoi dans l'espace;
- stockage dans les zones de subduction des plaques continentales.

Ces projets n'ont pas été retenus à cause de leur coût, leur faisabilité, leurs risques ou leur aspect saugrenu.

Le stockage en milieu géologique profond a été envisagé par de nombreux pays dont la France pour plusieurs raisons (rapport O.C.D.E., 1984) :

- c'est un stockage passif ne nécessitant peu ou pas d'intervention humaine;
- la roche offre une parfaite protection contre les radiations;
- on limite considérablement les possibilités d'intrusion humaine accidentelle dans le site;
- le seul vecteur potentiel de dissémination des radioéléments est l'eau, et sa diffusion dans le site est ralentie par la nature même de la roche encaissante et des matériaux de remplissage.
- les environnements géologiques sont assez variés, ce qui permet un choix judicieux en fonction des études réalisées, et la stabilité sismique connue des terrains;
- les techniques de forages, travaux miniers et constructions souterraines sont maîtrisables.

Ce paragraphe fera l'objet du chapitre I-2, c'est pourquoi il ne sera pas plus développé ici.

I-1.4.3.3- Une perspective d'avenir : la transmutation

Une autre voie que le stockage est actuellement à l'étude : la transmutation des radioémetteurs à vie longue en éléments non radioactifs ou à vie plus courte. Les phénomènes de transmutation existent dans les réacteurs nucléaires, puisqu'ils sont à l'origine de la production des transuraniens que sont le neptunium, le plutonium, l'américium ou le curium. Transformer par exemple le ^{237}Np en ^{238}Np puis le détruire par fission afin d'éviter la création du ^{238}Pu et de ses descendants suppose la mise à disposition d'un nombre très élevé de neutrons. Les réacteurs à

eau pressurisée fournissent des flux de 10^{14} à 10^{15} neutrons/cm^2.s d'où l'idée reprise par de nombreux pays d'utiliser ces types de réacteurs voire ceux à neutrons rapides comme PHENIX ou SUPERPHENIX pour détruire les déchets. Une autre possibilité de créer des flux intenses de neutrons serait de provoquer une réaction de spallation. Ainsi, un faisceau de protons d'énergie élevée (>10^9 eV) induit la transmutation de 5 ou 6 noyaux dans une cible de Np.

Tous ces processus n'ont jamais été mis en application industrielle mais leur évaluation en terme d'efficacité et de rapidité intéresse toujours l'industrie nucléaire et les études se poursuivent.

BONNIAUD R., JOUAN A. et SOMBRET C., (1980). Large scale production of glass for high level radioactive waste. *Nucl. Chem. Waste Management*, 1, 3-16.

BOURGEOIS M., (1992). Les déchets nucléaires : le programme SPIN. *Clefs CEA*, 24, 11-24.

LEFEVRE J., (1986). Les déchets nucléaires. *Collection du CEA série synthèse*, Eyrolles Ed., Paris, 513p.

O.C.D.E., (1984). Evacuation des déchets radioactifs en formations géologique. *Rapport*, 128p.

PACAUD F., FILLET C., BAUDIN G. et BASTIEN-THIRY H., (1990). Characterisation of the R7T7 LWR reference glass, In *2nd International Seminar on Radioactive Waste Products*, Jülich, Allemagne, 9p.

SOMBRET C. G., (1987). Waste forms for conditionning high level solutions. *In The geological disposal of high level radioactive wastes*, D. G. Brookins Ed., Theophrastus Publications S.A., Athènes, p. 69-159.

I-2. - LE STOCKAGE SOUTERRAIN EN MILIEU GEOLOGIQUE

I-2.1.- Législation relative au stockage et sites choisis

Les déchets vitrifiés, produits à l'Atelier de Vitrification de Marcoule depuis 1978 et ceux produits à La Hague à l'échelle industrielle depuis 1986, sont à l'heure actuelle en phase de refroidissement mais devront ensuite être définitivement stockés.

En 1987, les Pouvoirs Publics ont retenus quatre zones géographiques, correspondant chacun à un volume de sous-sol profond avec un matériau type potentiellement favorable pour accueillir des déchets radioactifs (ANDRE-JEHAN, 1990) :

- argile de l'Aisne (400-700 m)
- sel de l'Ain (500-1000 m)
- granite des Deux-Sèvres (300-1000 m)
- schistes du Maine-et-Loire (300-1000 m)

Les procédures engagées par la suite n'ont fait l'objet que de peu de concertations et d'informations suffisantes auprès des collectivités locales et il en a découlé une méfiance puis des manifestations d'opposition. Michel ROCARD, Premier Ministre de l'époque, décida alors d'un moratoire. Cela donna lieu à l'adoption de la loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 par l'Assemblée Nationale et le Sénat. L'article 6 stipulait que :

« Tout projet d'installation d'un laboratoire souterrain donne lieu, avant tout engagement des travaux de recherche préliminaires, à une concertation avec les élus et les populations des sites concernés, dans des conditions fixées par décret ».

M. Christian BATAILLE fut nommé alors médiateur et, dans un rapport daté du 20 décembre 1993 soumis au Ministre de l'Industrie et au Ministre de l'Environnement, 4 sites furent à nouveau retenus en fonction des volontés d'engagement des élus des départements concernés à accueillir un laboratoire souterrain :

- le Gard (canton de Bagnols-sur-Cèze), argile,
- la Haute-Marne, argile,
- la Meuse, argile,
- la Vienne (cantons de Charroux et Civray), granite.

I-2.2.- Concept de barrières multiples

Tout matériau susceptible de ralentir ou de stopper les radionucléides avant contact avec l'environnement anthropique pourra être appelé barrière. Il est nécessaire de distinguer les barrières naturelles (roches encaissantes), les barrières ouvragées (matériau de remplissage) et le matériau de confinement lui-même qui constitue la première barrière.

Une des options de stockage actuellement à l'étude comprend la pose du colis de déchets vitrifiés dans des puits forés, la cavité et les espaces entre le conteneur et la roche étant remplis par des matériaux de type argileux (fig. 2).

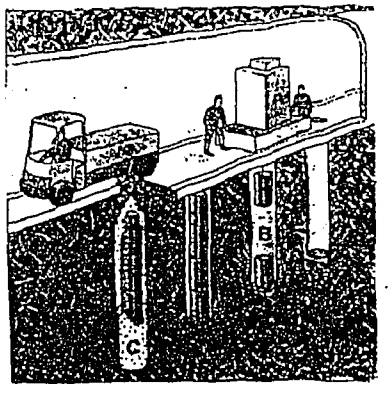
Les installations de stockage pour déchets vitrifiés sont implantées :
- à grande profondeur (environ 500 à 1000 m),
- dans une formation géologique stable (granite, sel, argile, schiste...).

A Les colis de déchets vitrifiés sont manipulés à l'aide d'une HOTTE de TRANSFERT permettant d'assurer la PROTECTION RADIOLOGIQUE des travailleurs.

B Les puits où sont stockés les colis sont espacés afin que la chaleur émise ne dégrade pas la roche d'accueil.

C Les puits et les galeries seront ensuite colmatés avec un MATERIAU DE REMPLISSAGE.

① bâtiments administratifs, de réception et de contrôle
② puits d'accès et de ventilation.
③ galeries souterraines.
④ puits de stockage.



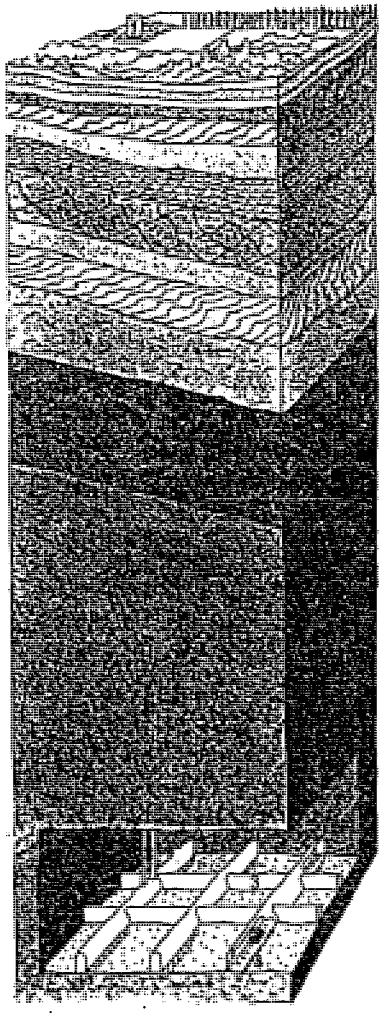


Figure 2 : schéma type d'un site de stockage souterrain des déchets de haute activité en milieu géologique profond (D'après LEFEVRE, 1986).

I-2.3.- Le colis

Le terme « colis » comprend le verre en lui-même et un conteneur métallique qui joue le rôle de réceptacle de la coulée de verre en fusion lors du processus de vitrification. Le conteneur est en acier inoxydable réfractaire. Le tableau 4 présente ses caractéristiques ainsi que celles du cylindre de verre.

TABLEAU 4 : DIMENSIONS PHYSIQUES DU COLIS DE DECHETS APRES VITRIFICATION ET MISE EN CONTENEUR. (D'après VAN KOTE et al., 1988)

Caractéristiques du conteneur	
Hauteur avec couvercle	1335 mm
Diamètre externe	430 mm
Diamètre interne	420 mm
Epaisseur	5 mm
Volume total	170 litres
Caractéristiques du déchet vitrifié	
Hauteur du cylindre	1100 mm
Diamètre du cylindre	420 mm
Masse volumique	2710 $kg.m^{-3}$
Volume	150 litres
Poids du verre	405 kg
Poids total du colis	**480 kg**

L'ensemble (conteneur+verre) pourrait être isolé par un surconteneur pour éviter que le verre ne soit altéré pendant la phase thermique induite par la décroissance radioactive des radionucléides (3000 W/conteneur à la sortie de la vitrification). Actuellement, la barrière constituée par le conteneur métallique n'est pas prise en compte dans la modélisation à long terme de l'altération des déchets car sa durée de vie prévue n'excède pas quelques centaines d'années (VAN KOTE et al., 1988), même si des efforts de recherche sont effectués pour trouver des alliages résistants (MANI MATHEW, 1987; SMAILOS et al., 1991).
Le colis de déchets et le verre en général sera étudié plus en détail dans le chapitre 3.

I-2.4.- Le matériau de remplissage : l'argile

Le concept de barrière ouvragée, développé en France depuis 1983, suppose la reconstitution de l'imperméabilité de la barrière géologique autour du colis, en tout point de la cavité de stockage. Le choix des argiles s'est imposé comme géomatériau. Elles fournissent une imperméabilité élevée à basse ou haute température, avant ou après hydratation ($\approx 10^{-12}$ $m.s^{-1}$) grâce à un potentiel de compactage important. Leur résistance et durée de vie est démontrée par l'histoire géologique. Elles possèdent enfin une capacité d'échange cationique pouvant leur permettre ainsi de jouer le rôle d'absorbant physico-chimique des radionucléides.

Le groupe d'argile qui a été décrit dans des rapports (JORDA, 1990) ou fait l'objet de plusieurs études (COULON et al., 1987; MEUNIER et al., 1992; TESSIER et al., 1992) rassemble les argiles smectiques (ex : bentonite) car ces dernières présentent des capacités de gonflement importantes fournissant un bon comportement à l'hydratation, notamment en offrant une résistance à l'écoulement de l'eau (VAN KOTE et al., 1988). D'autres études ont également porté sur des mélanges smectites/kaolinites ou smectites/sable.

Les coefficients de distribution mesurés sur des argiles smectiques calciques et des kaolinites (STAMMOSE et al., 1992; SHIBUTANI et al., 1994) ainsi que sur l'argile de Boom (VOLCKAERT et al., 1988; cf. § I-2.5.2.) montrent que les transuraniens comme Np, Pu ou Am possèdent des affinités très importantes avec les feuillets argileux. Ces échanges, se faisant avec des cations comme Na^+ ou Ca^{2+}, se produisent de façon optimale à pH neutre, parfois basique (Np) mais peuvent être réversibles. Les processus de désorption sont alors plus longs (STAMMOSE et al., 1992). A des concentrations mêmes très faibles, SHIBUTANI et al. (1994) ont montré que le pourcentage d'absorption de Am et Pu variait entre 60 et 100 pour une gamme de pH étendue de 4 à 9.

I-2.5.- La roche encaissante

I-2.5.1.- Le granite : exemple du granite d'Auriat (Limousin)

Ce terme englobe les roches magmatiques plutoniques de couleur claire à minéraux en grains visibles (quartz, micas, feldspaths). Ces roches ont été choisies pour leur résistance mécanique et chimique élevée, leur faible réaction vis-à-vis d'effets thermiques et leur faible perméabilité. Les massifs granitiques se rencontrent en général dans les boucliers et chaînes de montagnes anciennes érodées. Leur situation au sein des ces formations relativement immobiles sur des centaines de millions d'années démontre une certaine stabilité sismique.

VAN KOTE et al. (1988) ont réunis dans un rapport sur le projet P.A.G.I.S. (Performance Assessment of Geological Isolation Systeme) toutes les études effectuées sur l'impact de l'enfouissement de déchets nucléaires en site géologique granitique. Le tableau 4 donne la concentration de deux eaux souterraines prélevées à 300 et 370 m dans le massif granitique d'Auriat, à 30 km à l'est de Limoges.

La minéralisation de ces eaux n'est pas élevée, si on exclut le sodium et les carbonates. L'absence des ions sulfate est commune à ce type d'eau car les minéraux majeurs ou traces du granite contiennent peu ou pas de soufre ou sulfures.

La perméabilité du milieu a aussi été mesurée. Les résultats concluent à une très faible perméabilité de l'ordre de 10^{-10} m.s^{-1} de -260 à -530 m et inférieure à 10^{-12} m.s^{-1} en dessous de -530 m.

TABLEAU 5 : ANALYSES CHIMIQUES DES EAUX PRELEVEES D'UN FORAGE DANS LE MASSIF D'AURIAT (CREUSE ET HAUTE-VIENNE). **Données de VAN KOTE et al., 1988.**

Prélèvement	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^{2-}	HCO_3^-	SiO_2	F^-
- 300 m	8,0	3,3	5,5	111	5,5	20,0	0	2	256	7,6	2,0
- 370 m	8,1	3,6	1,5	103	4,55	21,0	0	1	250	10,0	2,5

concentrations en mg.l^{-1}

I-2.5.2.- L'argile : exemple du site de Mol (Belgique)

Le terme d'argile est couramment employé pour désigner d'une part les roches argileuses et d'autre part les minéraux argileux. Ici, nous parlerons de roches argileuses ou d'argilites si la roche est essentiellement composée d'un ou plusieurs minéraux argileux. Les argiles peuvent aussi être mélangées à des grains clastiques donnant des argilites sableuses, calcaires.

Un des premiers sites argileux a avoir été exploré et bien étudié est le site de Mol, en Belgique. Ce site a été décrit en détails par MARIVOET et BONNE (1988) dans un rapport sur le projet P.A.G.I.S. (cf. § I-2.2.1.). C'est un dépôt de sédiments en couches, de granulométrie de période rythmique métrique, incluant de la matière organique et des horizons carbonatés. Une argile a été définie dans la formation « Argile de Boom », daté du milieu du Tertiaire (-25 à -30 M d'années). Sa minéralogie a été déterminée sur des échantillons récupérés entre -183 m et -237 m : vermiculite, smectite, illite, chlorite et des formes intermédiaires.

Le tableau 5 donne les concentrations d'échantillons d'eaux prises à Mol, sous l'argile de Boom, et dans l'argile de Boom à Balen, à 10 km à l'est de Mol. Le potentiel rédox mesuré place ces eaux dans le domaine d'oxydation moyenne. La présence d'ions phosphate en concentrations supérieures à la moyenne des eaux souterraines (0,1 $mg.l^{-1}$) est à noter car, en général, ces ions ne sont pas analysés dans les eaux de nappes, du fait des limites de détection des appareils de mesure $\geq$ 0,1 $mg.l^{-1}$. Ces ions phosphate proviennent probablement de l'argile, qui en contient 100 à 200 ppm.

TABLEAU 6 : ANALYSES CHIMIQUES DES EAUX D'AQUIFERES PRELEVEES SOUS ET DANS L'ARGILE DE BOOM (SITE DE MOL ET BALEN, BELGIQUE). Données de BEAUFAYS et al., 1988.

Prélèvement	Eh (mV)	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	NO_3^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	F^{-}
- 160 à - 270 m	170	7,92	8,74	3,09	230	9,58	29,3	44,6	1,12	d. n. f.	2,79	2,05
- 270 à - 350 m	159	8,60	7,24	2,20	377	9,3	30,8	< 0,5	2,93	927	8,84	3,61

concentrations en $mg.l^{-1}$, d. n. f. = donnée non fournie

Bien que l'argile contiennent un pourcentage non négligeable d'eau mesuré à 22,3 % en moyenne, cette eau voyage peu, les roches argileuse étant connues pour leur imperméabilité. L'eau des argiles occupe surtout les espaces interstitiels des feuillets. Les coefficients de perméabilité, déterminés pour l'argile de Boom, varient entre $1,4.10^{-10}$ et $4,7.10^{-12}$ $m.s^{-1}$. Si on exclut les nappes phréatiques qui circulent à différents niveaux des couches géologiques du site de Mol, ces coefficients montrent que ce matériau se prête bien *a priori*, comme pour le granite, à l'isolement des déchets radioactifs de la corrosion aqueuse.

ANDRE-JEHAN R., (1990). Le concept de stockage géologique : qualification des formations géologiques. In *Stockage en Souterrain*, sous la direction de G. Rousset, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, 351p.

BEAUFAYS R., VOLCKAERT G., PATYN J. et BONNE A., (1988). Disposal in clay formations : regional data. In *Performance Assessment of Geological Isolation Systems, Projet PAGIS*, EUR 11776 EN, 752p.

COULON H., LAJUDIE A., DEBRABANT P., ATABEK R., JORDA M. et ANDRE-JEHAN R., (1987). Choice of french clays as engineered barrier components for waste disposal, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management X, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, J. K. Bates et W. B. Seefeldt Eds., 813-824.

JORDA M., (1990). Les barrières ouvragées, In *Stockage en Souterrain*, sous la direction de G. ROUSSET, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, 351p.

MANI MATHEW P., (1987). Metal matrices for nuclear fuel waste disposal. In *The Geological Disposal of High Level Radioactive Wastes*, D. G. Brookins Ed., Theophrastus Publications, Athènes, 606p.

MARIVOET J. et BONNE A., (1988). Disposal in clay formations, In *Performance Assessment of Geological Isolation Systems, Projet PAGIS*, EUR 11776 EN, 752p.

MEUNIER A., PROUST D., BEAUFORT D., LAJUDIE A. et PETIT J.-C., (1992). Heterogeneous reactions of dioctahedral smectites in illite-smectite and kaolinite-smectite mixed-layers : applications to clay materials for engineered barriers, *Appl. Geochem.*, **Suppl. Issue No°1**, 143-150.

SHIBUTANI T., YUI M. et YOSHIKAWA H., (1994). Sorption mechanism of Pu, Am et Sc on sodium-bentonite, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, A. Barkatt et R.A. Konynenburg Eds., 725-730.

SMAILOS E., ATKINSON A., DEBRUYN W., MARSH G. P., McMENAMIN T. et NAISH C.C., (1991). Corrosion of HLW containers and repository structures. In *Radioactive Waste Management and Disposal*, L. Cecille ed., Elsevier Applied Science, Londres.

STAMMOSE D., LY J., PITSCH H. et DOLO J.-M., (1992). Sorption mechanisms of three actinides on a clayey mineral, In *Clays and Hydrosilicate Gels in Nuclear Fields*, A. Meunier Ed., Appl. Clay Sci., 7, 225-238.

TESSIER D., LAJUDIE A. et PETIT J.-C., (1992). Relation between the macroscopic behavior of clays and their microstructural properties, *Appl. Geochem.*, **Suppl. Issue No°1**, 151-161.

VAN KOTE F., PERES J. M., OLIVIER M., LEWI J., ASSOULINE M. et MEJON-GOULA M. J., (1988). Enfouissement dans des formations granitiques, In *Performance Assessment of Geological Isolation Systems, Projet PAGIS*, EUR 11777 FR, 802p.

VOLCKAERT G., VAN BOSSTRAETEN C., ZEEVAERT T. et MARIVOET J., (1988). Input Data. Disposal in clay formations : regional data. In *Performance Assessment of Geological Isolation Systems, Projet PAGIS*, EUR 11776 EN, 752p.

NEXT PAGE(S) left BLANK

I-3.- LE VERRE, MATERIAU DE CONFINEMENT

La technique la plus sûre actuellement pour confiner les solutions radioactives issues du retraitement des combustibles usagés est la vitrification. Ses qualités de protection contre la dispersion des éléments radioactifs dans l'environnement proviennent de la structure même du matériau : l'état vitreux, utilisé comme prison moléculaire. Le verre se corrode relativement peu au cours du temps, pour preuve les verres antiques âgés de plus de 2000 ans retrouvés dans les soutes des épaves de bateaux grecs, phéniciens ou romains. Sa composition de base peut être soumise à des modifications de teneurs et il supporte l'incorporation de multiples éléments dans sa structure. Sa fabrication, connue depuis des siècles, n'est pas un obstacle à sa mise en application industrielle. Enfin, sa fragilité texturelle ne joue pas sur sa capacité à isoler les radioéléments.

I-3.1.- Le verre, définition et structure

Sa fabrication s'effectue à partir d'un mélange d'oxydes à l'état liquide dont le refroidissement est parfois imposé. De ce fait, la cristallisation de phases solides ne peut intervenir. En effet, le passage du liquide à l'état solide se produit de manière continue et rapide alors que la formation de phases cristallisées est induite à température fixe et à refroidissement lent. La température de solidification du verre est définie à partir d'un changement brutal de son coefficient de dilatation.

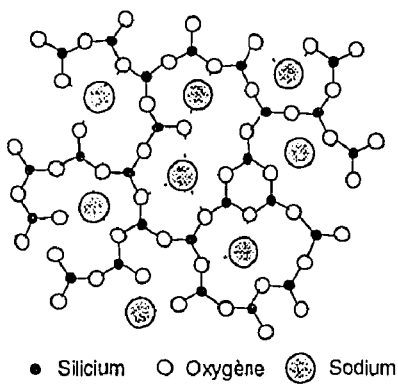


Figure 3 : Représentation schématique en deux dimensions d'un réseau vitreux silicaté dans lequel sont incorporés des alcalins (D'après SCHOLTZE, 1980).

La composition des verres varie selon l'utilisation pour laquelle on le destine mais la base de la plupart des verres industriels est la silice SiO_2. Le réseau vitreux ainsi formé se compose de tétraèdres de silice reliés les uns aux autres de façon désordonnée (fig. 3). Un pseudo-ordre des atomes à courte distance (3 à 10 nm) a été évoqué par ZARZYCKI (1982) après études des liaisons chimiques au sein du verre. La silice n'est pas le seul élément formateur du réseau et l'incorporation d'autres éléments conduit à une classification de ceux-ci en 3 catégories en fonction de leur comportement intrinsèque :

- *les formateurs de réseau* : Si, B, P...Ils peuvent constituer des verres à eux seuls par assemblage de polyèdres.

- *les modificateurs du réseau* : principalement les alcalins et alcalino-terreux. En s'insérant dans le réseau, ils cassent certaines liaisons atomiques mais assurent la liaison entre des oxygènes non pontant. Leur incorporation doit être limitée car ils induisent une dépolymérisation du réseau par l'augmentation d'oxygènes non pontant donc un affaiblissement de la structure.

- *les intermédiaires* : Al, Fe, Pb, Ti, Zn. La position qu'ils occupent dans le réseau peut varier selon leur coordinance. Ainsi, ils peuvent se retrouver formateurs ou modificateurs du réseau.

Tous ou une partie de ces éléments compris dans la composition d'un verre contribuent en fait à assurer des qualités spécifiques (dureté, coloration, aptitude à accepter de nombreux éléments) ou améliorer la méthode de fabrication (facilité du travail, baisse du point de solidification).

I-3.2.- Le verre R7T7

I-3.2.1.- Présentation générale

La France est intégrée au cercle restreint des pays nucléarisés et appartient également à celui qui étudient les verres comme moyen de confinement des déchets radioactifs (USA, Allemagne, Japon, Royaume-Uni, Suède, Canada, Italie, Inde).

Le verre R7T7, désigné par le nom formulaire SON 68 18 17 L1C1A2Z1, a été mis au point au CEA afin de confiner les solutions de produits de fission et d'actinides de la filière "Eau Légère", déchets nucléaires liquides qui sortent de l'usine de la Hague après retraitement. La référence R7T7 provient de l'appellation des deux ateliers de vitrification de la Hague qui terminent la chaîne de retraitement des combustibles irradiés : R7 et T7.

Le verre qui a été utilisé pour les expériences de lixiviation est élaboré à partir de la fusion d'oxydes et de nitrates à 1200°C (PACAUD et al., 1990). Les barreaux de verre que l'on obtient après refroidissement sont tronçonnés en pastilles ou concassés pour la réalisation de poudres. La composition du verre est indiquée dans le tableau 7.

Dans le verre inactif, l'uranium et le thorium simulent les actinides, le nickel représente le palladium et le manganèse et le cobalt simulent le ruthénium et le rhodium de solutions issues du retraitement des déchets radioactifs.

La préparation des verres dopés en ^{237}Np et ^{239}Pu a été décrite par VERNAZ (1986). Ils ont été élaborés selon un principe simplifié pour le travail en boîte à gants. Les actinides ajoutés à la fritte de verre et à la solution de produits de fission simulée représentent 0,85 % du total du verre en masse d'oxyde. Le verre dopé au neptunium contient 100 % de l'isotope 237. Pour le verre dopé au plutonium, la répartition isotopique est la suivante, au temps t_0 de la fabrication :

- 0,2 % de ^{238}Pu, 75 % de ^{239}Pu, 22 % de ^{240}Pu et 2 % de ^{241}Pu.

L'activité du ^{239}Pu de ce verre ne compte que pour 70 % de l'activité totale. Les verres actifs ont été entreposés dans des boites à gants séparées pour éviter toute contamination, les niveaux de radioactivité étant 1000 fois plus faibles pour les verres au neptunium que pour les verres au plutonium.

TABLEAU 7 : COMPOSITION DE LA FRITTE ET DU VERRE R7T7 SIMULE, EN % DE MASSE D'OXYDE.
En encadré, les terres rares et les actinides. Le verre contient 11,25 % de produits de fission et 0,85 % d'actinides.

"Fritte" R7T7 % de masse d'oxyde		Verre R7T7 (% de masse d'oxyde)			
SiO_2	58,84	SiO_2	45,48	CoO	0,12
B_2O_3	18,15	B_2O_3	14,02	Cs_2O	1,42
Na_2O	7,00	Na_2O	9,86	BaO	0,60
Al_2O_3	4,28	Al_2O_3	4,91	Y_2O_3	0,20
CaO	5,23	CaO	4,04	La_2O_3	0,90
Li_2O	2,56	Li_2O	1,98	Ce_2O_3	0,93
ZnO	3,24	Fe_2O_3	2,91	Nd_2O_3	1,59
ZrO_2	0,70	NiO	0,74	Pr_2O_3	0,44
		Cr_2O_3	0,51	UO_2	0,52
		ZnO	2,50	ThO_2	0,33
		P_2O_5	0,28	Ag_2O	0,03
		SrO	0,33	CdO	0,03
		ZrO_2	2,65	SnO_2	0,02
		MoO_3	1,70	Sb_2O_3	0,01
		MnO_2	0,72	TeO_2	0,23

I-3.2.2.- Mécanismes de dissolution chimique

I-3.2.2.1.- Présentation des résultats des travaux antérieurs

Les études de corrosion aqueuse du verre R7T7 ont été réalisées depuis le début des années 80 au Service de Confinement des Déchets (S.C.D.) par l'équipe de E. VERNAZ (1990). Les travaux sur l'interaction eau-verre de NOGUES (1984), FILLET (1987) et ADVOCAT (1991) ont permis de mieux appréhender les mécanismes macroscopiques et microscopiques de dissolution du matériau vitreux.

Lorsque la surface du verre se retrouve en contact avec un milieu aqueux (eau déionisée+tampons pH), on assiste tout d'abord à une extraction préférentielle des éléments alcalins (fig. 4). Par la suite, la silice et le bore quittent le réseau borosilicaté qui se désagrège à son tour (fig. 5). La suite réactionnelle présentée précédemment s'observe quand le milieu aqueux attaquant le verre est acide, l'extraction des différents éléments (alcalins, silice, bore) est dite ***sélective***. Lorsque l'on passe à un milieu alcalin ou neutre, la libération du sodium et l'hydratation des groupements Si-O-Si s'effectue de manière ***congruente*** car la présence d'ions OH^- est suffisante pour rompre les liaisons du réseau vitreux. La consommation des ions H^+ en milieu acide ou celle des molécules d'eau en milieu basique entraîne une augmentation du pH selon les réactions (GARLAND et WHITE, 1985) :

- en milieu acide

$$\equiv Si - O - Na + H^+ \rightarrow \equiv Si - O - H + Na^+$$

- en milieu neutre ou basique

$$\equiv Si - O - Na + H_2O \rightarrow \equiv Si - O - H + OH^- + Na^+$$

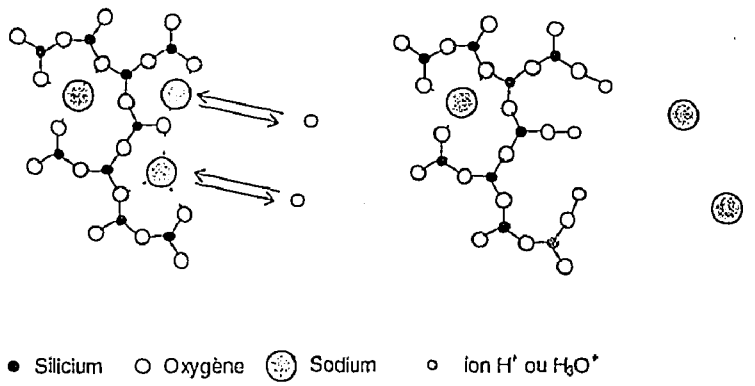


Figure 4 : Représentation schématique de l'hydratation du verre avec extraction préférentielle des alcalins. Stade initial de l'altération du verre borosilicaté . Alcalinisation de la solution par l'apparition des ions hydroxyde.

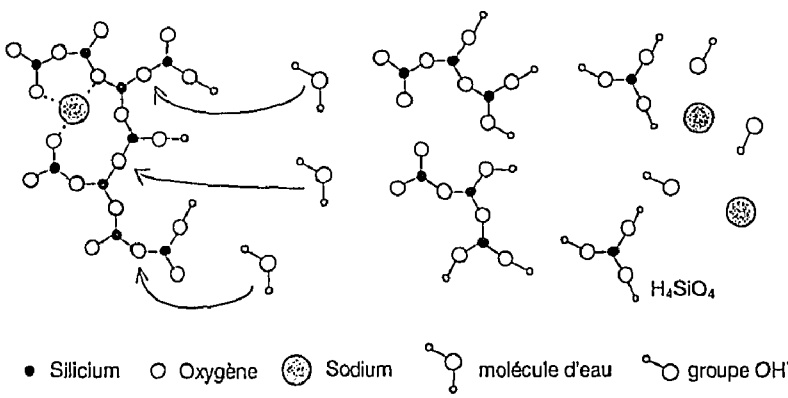


Figure 5 : Représentation schématique de la dissolution du réseau borosilicaté par rupture des liaisons Si-O-Si. Formation des groupements $Si(OH)_4$.

Les groupements $Si(OH)_4°$ formés peuvent se recombiner dans la couche désalcalinisée et composer un nouveau réseau plus diffus. Ils peuvent aussi se fixer les uns aux autres, s'adsorber à la surface du verre et créer une pellicule d'altération. La distinction entre couche néoformée superficielle et réseau silicaté diffus réorganisé *in-situ* n'est pas aisée dans les premiers stades de la dissolution du verre et l'origine de la pellicule d'altération est sujette à discussion.

D'autre part, la formation de colloïdes se produit également lors de l'apparition des groupes silanols en solution. La silice comme le fer ont la capacité d'être des précurseurs de la constitution de ces particules. ADVOCAT (1991) a confirmé leur existence grâce au procédé d'ultrafiltration. Un rapport S/V important permet de mettre en évidence les colloïdes. En effet, une surface élevée engendre un nombre plus grand d'agrégats alors plus facilement décelables par différence des teneurs en silice entre les lixiviats non filtrés et ultrafiltrés. BUCK et al. (1994) ont pu observer au S.T.E.M. des colloïdes pour des rapports S/V = 3,4 cm^{-1} en milieu statique et sur des échelles de temps supérieures à 1 an.

Lors de l'altération du verre, deux classes d'éléments peuvent être distinguées :

- B, Na, Li,Mo ont une affinité très forte pour les solutions lixiviantes et, de ce fait, sont rarement associés aux phases développées dans la pellicule d'altération. On peut alors suivre

directement la corrosion du verre à partir de l'analyse de ces éléments dans le milieu aqueux (SCHEETZ et al., 1985; NOGUES et al., 1985).

- Les éléments de transition (Fe, Zn, Ni...) et les éléments lourds (terres rares, actinides) sont principalement retenus dans la pellicule d'altération sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou de composés alumino-silicatés complexes (GRAMBOW et STRACHAN, 1984; NOGUES, 1984; FILLET, 1987; PETIT et al., 1989; CAUREL, 1990).

I-3.2.2.2.- Influence des matériaux environnants

Les travaux de GODON (1987) avaient pour but de tester l'importance des matériaux environnants (matériaux de remplissage, roche encaissante) sur l'altération du verre lors du stockage en site géologique. Les expériences de lixiviation du verre ont été effectuées en présence de granite, d'argiles (smectites, bentonites, illites) et de sable. Les effets de ces matériaux diffèrent considérablement de l'un à l'autre en fonction des compositions respectives de chacun. Globalement, une argile accroît la corrosion du verre parce qu'elle se placerait plus rapidement que le verre dans des conditions de saturation par rapport à la silice. Elle contrôlerait ainsi la concentration de silice en solution et maintiendrait la corrosion du verre à un niveau élevé (GODON et al., 1989). Le sable et le granite n'augmentent que faiblement la corrosion du verre et la modification des vitesses de dissolution est liée à la surface spécifique de ces matériaux.

I-3.2.2.3.- Influence des espèces aqueuses

L'étude de l'influence des espèces aqueuses sur la corrosion a été réalisée par GIN (1994) car il avait été observé qu'en présence de certaines argiles, le calcul des vitesses de dissolution du verre basée uniquement sur l'activité de la silice donnait des résultats inférieurs à ceux mesurés expérimentalement. GIN (1994) a notamment montré que l'aluminium inhibe la corrosion du verre en s'intégrant au complexe activé qui contrôle les réactions de dissolution du réseau borosilicaté.

Les espèces dihydrogéno- et trihydrogéno-phosphates en milieu acide (H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$) freinent la corrosion du verre par phénomène d'adsorption à sa surface. En milieu basique, l'ion HPO_4^{2-} inhibe également la dissolution du verre en présence de silice initiale.

I-3.2.2.4.- Nature de la pellicule d'altération

L'épaisseur et la composition de ces pellicules sont très variables en fonction des paramètres extérieurs et intrinsèques régissant la lixiviation du verre (pH, nature des solutions altérantes, température). L'aspect général des couches néoformées à la surface du verre est décrit dans la figure 6.

WERME et al. (1990) ont proposé une liste des produits potentiels de l'altération du verre et qui est résumée dans le tableau 8. Les observations effectuées par NOGUES (1984), GODON (1988), FILLET (1987), TROTIGNON (1990) et ADVOCAT (1991) montrent que, pour le verre de référence Eau Légère R7T7, la pellicule d'altération se réduit à deux parties essentiellement :

- Une zone externe peu épaisse constituée de phyllosilicates hydratés et de minéraux annexes. Les silicates ont fait l'objet d'analyses ponctuelles et ont été identifiés. Ils sont de type phyllosilicates smectitiques zincifères (sauconite) ou serpentines (berthiérine), ou de type tectosilicates zéolites (pollucite). Les minéraux annexes seraient des hydroxydes de fer (goethite) des phosphates (apatites) ou des carbonates.

- Une zone interne plus épaisse (quelques µm) amorphe alumino-silicatée présentant la structure d'un gel. Cette couche est enrichie en fer, zinc, zirconium, terres rares et actinides.
Des nodules sombres et des zones minces granuleuses et opaques composées principalement d'éléments de transition ont été mis en évidence par NOGUES (1984) entre la couche cristallisée et le gel.

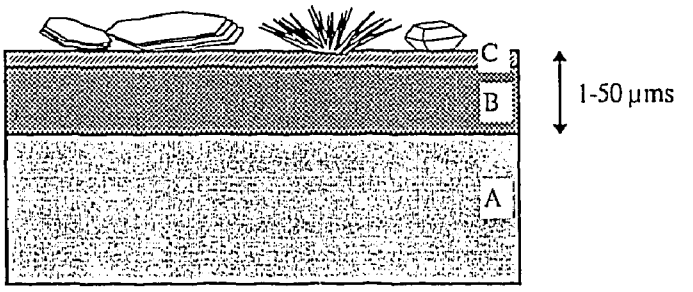


Figure 6 : Schéma simplifié de la pellicule d'altération qui se forme à la surface du verre R7T7 en condition de corrosion aqueuse. A : verre sain, B : gel alumino-silicaté, C : phases cristallisées. D'après BUCK et al. (1994).

TABLEAU 8 : LISTE DES PRODUITS D'ALTERATION POTENTIELS POUVANT APPARAITRE A LA SURFACE DU VERRE LORS D'UNE CORROSION AQUEUSE. D'après WERME et al. (1990)

Elements	Minéraux	Formule
Al	Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Montmorillonite-Na	$Na_{0,29}Ca_{0,11}Si_{3,94}Al_{1,58}Mg_{0,22}Fe_{0,19}O10(OH)_2$
Fe	Ferrihydrite	$Fe(OH)_3$
Mo		$CaMoO_4$, $BaMoO_4$
Nd		$Nd(OH)_3$
Ca	Calcite	$CaCO_3$
	Montmorillonite-Ca	$Ca_{0,17}Si_{3,67}Al_{2,33}O_{10}(OH)_2$
Zn	Chamosite-Zn	$(Si_{1,55}Al_{0,32})(Al_{1,06}Zn_{1,81})O_5(OH)_4$
Sr	Strontianite	$SrCO_3$
	Célestite	$SrSO_4$
P	Hydroxyapatite	$Ca_5(PO_4)_3OH$
	Strengite	$FePO_4.2H_2O$
	Vivianite	$Fe(PO_4)_2.8H_2O$
U	Schœpite	$UO_2(OH)_2.H_2O$

I-3.2.2.5.- Comportement des actinides

Un nombre restreint d'études a été pour l'instant réalisé sur le comportement des actinides. En effet, tout travail entrepris sur des éléments radioactifs comme les actinides et en particulier les transuraniens nécessite des précautions spéciales contre les rayonnements et l'utilisation de cellules blindées ou de boites à gants. On pourra citer les travaux de FILLET et al. (1986), FILLET (1987), VERNAZ et al. (1986, 1992), LUTZE et al. (1992) effectués au cours de tests statiques.

Il en a été déduit un comportement général des actinides lors de la lixiviation du verre. Un classement a été établi par VERNAZ et al. (1986) selon l'ordre de mobilité décroissante :

$$^{237}Np > U > Pu > {}^{241}Am$$

De plus, environ 90 % du plutonium s'adsorbe sur des particules colloïdales alors que le neptunium apparaît principalement sous forme dissoute.

I-3.3.- Conclusion

Les démarches concernant l'étude des mécanismes de dissolution du verre en fonction des différents paramètres physico-chimiques environnementaux que rencontrera le colis vitrifié au cours de son stockage en site géologique ont permis de bien cerner les nombreux processus qui entrent en jeu. Il semble que le verre nucléaire R7T7 remplisse bien son rôle de matériau de confinement du point de vue de la corrosion aqueuse mais il reste à quantifier le potentiel de confinement de ses produits d'altération vis-à-vis des actinides et à déterminer les facteurs sensibles favorisant leur relâchement en conditions réalistes de dépôt souterrain.

ADVOCAT T., (1991). Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique, *Thèse*, Univ. Louis Pasteur Strasbourg, 228p.

BUCK E. C., BATES J. K. et FENG X., (1994). Colloid formation during the corrosion of SRL 200 glass, In *Environmental and Waste Management Issues in the Ceramic Industry II*, D. Bickford, S. Bates, V. Jain et G. Smith Eds., The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 187-197.

CAUREL J., (1990). Altération hydrothermale du verre R7T7. Cinétiques de dissolution du verre à 150°C et à 250°C, rôle des phases néoformées, *Thèse*, Université de Poitiers, 151p.

FILLET S., NOGUES J. L., VERNAZ E. et JACQUET-FRANCILLON N., (1986). Leaching of actinides from the french LWR reference glass, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, L. O. Werme Ed., 211-218.

FILLET S., (1987). Mécanismes de corrosion et comportement des actinides dans le verre nucléaire « R7T7 », *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 338p.

GARLAND J. A. et WHITE W. B., (1985). Determination of early stages of glass dissolution by pH titration, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et Ewing R. C. Eds., 81-88.

GIN S. (1994). Etude expérimentale de l'influence d'espèces aqueuses sur la cinétique de dissolution du verre nucléaire R7T7, *Thèse*, Université de Poitiers, 215p.

GODON N., (1988). Effets des matériaux d'environnement sur l'altération du verre nucléaire R7T7 - Influence des argiles, *Thèse*, Université Orléans, 365p.

GODON N., VERNAZ E., THOMASSIN J. H. et J. C. TOURAY, (1989). Effect of environmental materials on aqueous corrosion of R7T7 glass, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 97-104.

GRAMBOW B. et STRACHAN D. M., (1984). Leach testing of waste glasses under near-saturation conditions, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, G. V. McVay Ed., 623-634.

LUTZE W., (1992). Retention of Pu, Am, Np and Tc in the corrosion of Cogema Glass R7T7 in salt solutions, *Rapport*, Contrat F12W0012, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 14p.

NOGUES J. L., (1984). Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission, *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 322p.

NOGUES J. L., VERNAZ E. Y., JACQUET-FRANCILLON, (1985). Nuclear glass corrosion mechanisms applied to the french LWR reference glass, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et Ewing R. C. Eds., 195-204.

PACAUD F., FILLET C. BAUDIN G. et BASTIEN-THIRY H., (1990). Characterisation of the R7T7 LWR reference glass, In *2nd International Seminar on Radioactive Waste Products*, Jülich, Allemagne, 9p.

PETIT J.-C., DRAN J.-C., TROTIGNON L., CASABONNE J.-M., PACCAGNELLA A. et DELLE MEA G., (1989). Mechanism of heavy element retention in hydrated layers formed on leached silicate glasses, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 33-40.

SCHEETZ B. E., FREEBORN W. P., SMITH D. K., ANDERSON C., ZOLENSKY M. et WHITE W. B., (1985). The role of boron in monitoring the leaching of borosilicate glass waste forms, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et Ewing R. C. Eds., 129-134.

SCHOLTZE H., (1980). *Le verre. Nature, structure et propriétés, 2ème édition*, Institut du Verre, Paris, 364p.

TROTIGNON L., (1990). La corrosion aqueuse des verres borosilicatés. Nature et propriétés des couches d'altération, *Thèse*, Université Paul Sabatier, Toulouse, 161p.

VERNAZ E., FILLET S. et JACQUET-FRANCILLON N., (1986). Les actinides dans les verres, *J. Less-Common Met.*, 121, 637-644.

VERNAZ E., (1990). Physicochemical properties and long-term behavior of french R7T7 nuclear waste glass, In *Glass and Fine Ceramics X*, Varna, Bulgarie, 11p.

VERNAZ E. Y. et GODON N., (1992). Leaching of actinides from nuclear waste glass : french experience, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 19-30.

WERME L., BJÖRNER I. K., BART G., ZWICKY H. U., GRAMBOW B., LUTZE W., EWING R. C. et MAGRABI C., (1990). Chemical corrosion of highly radioactive borosilicate nuclear waste glass under simulated repository conditions, *J. Mater. Res.*, 5 [5], 1130-1146.

ZARZYCKI J., (1982). *Les verres et l'état vitreux*, Masson Ed., Paris, 391p.

I-4. LES TERRES RARES

Les terres rares ont reçu, depuis quelques décennies, une attention particulière de la part des scientifiques mais aussi des industriels. Dans les sciences de la terre et de l'univers, elles sont employées, à cause de leurs faibles abondances, leur cohérence de groupe et de leur distribution homogène ou hétérogène selon les milieux, comme traceurs de processus géochimiques. Dans l'industrie, associées à divers métaux et alliages, elles en améliorent ou modifient leurs qualités physicochimiques. Récemment, le développement des matériaux supraconducteurs et des céramiques ont amené la communauté scientifique à se pencher davantage sur les multiples propriétés physiques et chimiques qu'offrent ces terres rares.

Nous l'avons vu dans les chapitre précédents, les terres rares font partie des produits de fission qui naissent lors de la fission de l'uranium 235 et présentent un comportement géochimique similaire à certains transuraniens (BOUST, 1986; KRAUSKOPF, 1986). Le lanthane, le cérium et le néodyme représentent ces terres rares dans le verre inactif de type R7T7 et sont susceptibles d'apparaître dans les lixiviats lors de l'altération du verre. Ce chapitre va donc s'attacher à décrire le comportement général des terres rares dans le milieu aqueux puis le cas du lanthane, cérium et néodyme sera étudié plus en détail.

I-4.1 Présentation générale

I-4.1.1 Origine

Evoqué la première fois par les chimistes du XIXème siècle, le terme de "terres rares" est en fait impropre. Le mot terre a toujours désigné, au temps de "l'alchimie" ancienne, des oxydes basiques insolubles dans l'eau. Il serait préférable d'employer l'expression "éléments des terres rares". De plus, l'utilisation de l'adjectif "rare" doit être révisée puisque le thulium, le moins commun de ces éléments, est plus abondant dans la croûte terrestre que l'argent ou le cadmium.

Il convient aussi de faire une distinction entre les "lanthanides" et les "éléments de terres rares". Alors que le premier terme comprend uniquement les éléments de numéro atomique 57 à 71 (lanthane à lutétium), le second reprend la série en y incluant l'yttrium, dont les comportements physiques et chimiques sont similaires.

Cependant, l'expression "terres rares" étant rentrée dans les mœurs scientifiques, je m'en servirai par la suite.

I-4.1.2 Caractéristiques physiques et chimiques

La série des lanthanides comprend 15 éléments qui vont du lanthane (numéro atomique 57) au lutétium (numéro atomique 71). On ajoute à cette série l'yttrium (numéro atomique 39) que l'on trouve souvent associé aux lanthanides lors de séparations chimiques simples. Ces éléments des terres rares sont divisés en deux sous-groupes :

- les terres rares légères = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu.

- les terres rares lourdes = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

La configuration électronique idéale (tab. 9) pour les terres rares serait :

$$[Xe]\ 4f^{0\text{-}14}\ 5d^{1}\ 6s^{2}$$

Nous nous retrouvons donc avec 3 électrons sur les orbitales les plus externes. Seuls ces électrons participent aux liaisons avec les atomes voisins, les électrons de l'orbitale $4f$ n'ayant pas d'influence sur les liaisons chimiques car situés plus à l'intérieur du nuage Èlectronique. C'est pourquoi l'état de valence sous lequel on trouve normalement les terres rares est +3. Cependant, certains éléments peuvent prendre des états de valence +2 ou +4 : Ce^{4+}, Tb^{4+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}. En effet, les états les plus stables de l'orbitale $4f$ sont 0, 7 ou 14 électrons. Les ions Ce^{3+} et Tb^{3+} qui possèdent respectivement 1 et 8 électrons sur cette orbitale auront tendance à perdre un électron pour atteindre l'état stable de l'ion La^{3+} ou Gd^{3+}. De même, les ions Eu^{3+} et Yb^{3+} auront tendance à gagner un électron pour atteindre l'état stable de l'ion Gd^{3+} ou Lu^{3+}.

Dans les roches et les minéraux, ces états de valence s'observent régulièrement et notamment pour l'europium qui se présente fréquemment sous la forme Eu(II).

Dans le milieu aquatique, il convient de minimiser ces phénomènes car ces états d'oxydation ne s'observent que pour des conditions particulières, c'est-à-dire des milieux isolés de l'atmosphère (milieux marins euxéniques) ou des milieux très oxydants (nappes circulant dans des roches riches en minerais de métaux lourds).

TABLEAU 9 : CONFIGURATION ELECTRONIQUE REELLE DES TERRES RARES

			K	L		M			N				O				P		
Période	Elément	Z	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*
5	Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2						
6	La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2		
	Ce	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2		
	Pr	59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2		
	Nd	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2		
	Pm	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2		
	Sm	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2		
	Eu	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2		
	Gd	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2		
	Tb	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2		
	Dy	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2		
	Ho	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2		
	Er	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2		
	Tm	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2		
	Yb	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2		
	Lu	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2		

I-4.2 Géochimie aqueuse des terres rares

I-4.2.1 Etat de valence en milieu aqueux

Comme on a pu le voir dans le chapitre précédent, l'état de valence sous lequel on rencontre les terres rares est +3 à part quelques exceptions.

Par exemple, la forme Eu^{2+} de l'europium peut être prédominante dans certaines eaux naturelles, ce qui expliquerait sa ségrégation vis-à-vis des autres terres rares dans les milieux réducteurs (eaux souterraines hydrothermales, eaux lessivant des roches riches en Eu(II)).

L'ion Ce^{4+} est très important dans les solides et lorsqu'il se retrouve en solution, il précipite en oxyde de cérium CeO_2 stable à pH basique. On observe ainsi un appauvrissement en Ce dans les eaux de mer de surface (de Baar, 1988) et sur la plaine abyssale.

Le tableau 10 donne les potentiels rédox de plusieurs couples de terres rares et permet de voir que les conditions des milieux naturels sur terre ne sont pas favorables à la formation de cations ayant une valence différente de celle +3. Le potentiel rédox que l'on rencontre en général dans les eaux est compris entre -0,5 à +0,8 volt (BROOKINS, 1983). Pour la majorité des couples présentés dans le tableau, la valeur du potentiel Eh pour lequel un changement de valence peut se produire n'appartient pas à ces limites.

TABLEAU 10 : POTENTIELS REDOX POUR QUELQUES COUPLES DE TERRES RARES. (LIDE, 1994)

Couple rédox	Réaction	$E°$ en Volt
Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e \leftrightarrow Ce^{3+}$	+1,72
Pr^{4+}/Pr^{3+}	$Pr^{4+} + e \leftrightarrow Pr^{3+}$	+3,20
Pr^{3+}/Pr^{2+}	$Pr^{3+} + e \leftrightarrow Pr^{2+}$	-3,10
Nd^{3+}/Nd^{2+}	$Nd^{3+} + e \leftrightarrow Nd^{2+}$	-2,70
Pm^{3+}/Pm^{2+}	$Pm^{3+} + e \leftrightarrow Pm^{2+}$	-2,30
Sm^{3+}/Sm^{2+}	$Sm^{3+} + e \leftrightarrow Sm^{2+}$	-1,55
Eu^{3+}/Eu^{2+}	$Eu^{3+} + e \leftrightarrow Eu^{2+}$	-0,36
Tb^{4+}/Tb^{3+}	$Tb^{4+} + e \leftrightarrow Tb^{3+}$	+3,10
Dy^{3+}/Dy^{2+}	$Dy^{3+} + e \leftrightarrow Dy^{2+}$	-2,60
Ho^{3+}/Ho^{2+}	$Ho^{3+} + e \leftrightarrow Ho^{2+}$	-2,80
Er^{3+}/Er^{2+}	$Er^{3+} + e \leftrightarrow Er^{2+}$	-3,00
Tm^{3+}/Tm^{2+}	$Tm^{3+} + e \leftrightarrow Tm^{2+}$	-2,20
Yb^{3+}/Yb^{2+}	$Yb^{3+} + e \leftrightarrow Yb^{2+}$	-1,05

I-4.2.2 Les terres rares dans les différents milieux aquatiques

GOLDSTEIN et JACOBSEN (1988) présentaient dans un tableau récapitulatif (tab. 11), les concentrations moyennes de neuf terres rares dans les rivières et l'eau de mer.

En général, les concentrations en terres rares mesurées dans les roches varient d'une fraction à une centaine de ppm. Lorsque les roches sont altérées, les terres rares mises en solution deviennent mobiles sur de très petites distances car elles peuvent précipiter sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes ou être piégées rapidement par des phases secondaires (STURCHIO et al., 1986; TERAKADO et al., 1993). Ceci a été montré expérimentalement pour des minéraux argileux (BONNOT-COURTOIS et JAFFREZIC-RENAULT, 1982; OLIVERA et al., 1988) ou des oxydes de métaux lourds (KOEPPENKASTROP et DE CARLO, 1993), par exemple. Cela explique en partie l'énorme différence qui existe entre les concentrations observées dans la phase en suspension (riche en particules argileuses et oxydes) dans les rivières et celle dissoute dans les rivières et la mer. D'un autre côté, les terres rares peuvent devenir mobiles dans un milieu contenant des colloïdes, qui possèdent une capacité importante d'adsorption des ions lourds (DEARLOVE et al., 1991; SÄTMARK et ALBINSSON, 1992). Dans des cas plus particuliers (eaux hydrothermales), les terres rares peuvent être remobilisées à la faveur de dissolution de minéraux secondaires argileux (ALDERTON et al., 1980).

Les teneurs élevées mesurées dans les eaux granitiques souterraines témoignent de la proximité des solutions altérantes avec le matériel qui relâche les terres rares. Une quelconque dilution ou mélange avec des eaux moins chargées n'est pas encore intervenue.

TABLEAU 11: CONCENTRATIONS MOYENNES DANS LES EAUX NATURELLES DE QUELQUES TERRES RARES. D'après [a] GOLDSTEIN et JACOBSEN (1988) et [b] SMEDLEY (1991).

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb
rivières (suspension) en 10^{-6} mol/L (ref. [a])	285	577	252	45,9	9,4	33,9	25,7	11,8	9,7
rivières (dissous) en 10^{-12} mol/L (ref. [a])	222	460	283	71,8	17,5	-	70,7	50,7	35
eau de mer en 10^{-12} mol/L (ref. [a])	38,2	12,8	24,2	4,3	1	6,5	7,4	7,2	6,9
Eau souterraine granitique en 10^{-12} mol/l (ref. [b])	10800	23800	13800	3000	600	3200	2000	1000	700

I-4.2.3 Spéciation des terres rares

Comme la plupart des éléments présents dans les eaux naturelles, les terres rares ne restent pas uniquement sous la forme Ln^{3+} mais peuvent se combiner avec d'autres espèces aqueuses négatives pour former des complexes. Faire la spéciation de ces éléments revient à définir et à quantifier toutes les espèces aqueuses sous la forme desquelles ils apparaissent.

Le tableau 12 donne une liste non exhaustive des différents complexes qui peuvent exister.

I-4.2.3.1 - Processus de complexation. Cas des ligands inorganiques

D'après STUMM et MORGAN (1981), « toute combinaison de cations avec des molécules ou des anions contenant des paires d'électrons libres est appelée complexation (ou

coordination) et peut être électrostatique, covalente ou un mélange des deux. Les anions ou molécules qui forment le complexe sont appelés ligands ».

TABLEAU 12 : COMPLEXES INORGANIQUES ET ORGANIQUES DE TERRES RARES. D'après BROOKINS (1989).

Ligands inorganiques	Ligands organiques	
LnX^{2+} (X = F, Cl, Br, I)	$Ln(C_2H_3O_2)_n^{(3-n)+}$	(n = 1-3)
LnX_2^{+} (X = Cl, Br)	$Ln(HOCH_2COO)_n^{(3-n)+}$	(n = 1-4)
$LnClO_4^{2+}$	$Ln(EDTA)^{-}$	
$LnNO_3^{2+}$	$Ln(NTA)_n^{(3-n)+}$	(n = 1,2)
$Ln(P_2O_7)_n^{(3-4n)+}$ (n = 1, 2)	$Ln(HEDTA)(IMDA)^{2-}$	
$Ln(SO_4)^{+}$	$Ln(HEDTA)(OH)^{-}$	
$Ln(SO_4)_2^{-}$	$Ln(b\text{-diketone})_n^{(3-n)+}$	(n = 1-3)
$Ln(CO_3)^{+}$	$Ln(PDC)_n^{(3-2n)+}$	(n = 1-3)
$Ln(CO_3)_2^{-}$	$Ln(NO_3)_3.3TBP$	

L'affinité des terres rares pour telle ou telle espèce dépend de nombreux paramètres externes (pH, température, concentration des espèces en solution) mais aussi internes (configuration électronique, thermodynamique).

En se situant à l'échelle moléculaire, CHOPPIN et BERTHA (1973) ont discuté du processus de complexation en terme de "sphère interne" et "sphère externe", appliqué aux ligands inorganiques. La complexation "sphère interne" fait appel à des liaisons fortes de type ionique, les molécules de charges opposées s'attirent mutuellement. Celle dite "sphère externe" fait intervenir des liaisons faibles de type "liaisons hydrogène", les ions s'hydratent puis s'accrochent par les atomes d'hydrogène.

Selon CHOPPIN et BERTHA (1973), les ligands dont le $pK_a < 1$ forment avec les terres rares des complexes de sphères externes alors que ceux dont le $pK_a > 1$ forment des complexes de sphères internes. Ce qui donne, pour les espèces anioniques les plus communes :

complexes sphère interne = PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, F^- et OH^-

complexes sphère externe = Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-

Cela signifie que, dans le milieu naturel, les complexes de terres rares formés à partir des ligands PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, F^- et OH^- seront les plus stables.

De nombreux auteurs ont étudiés la spéciation des terres rares en solution à partir des calculs des coefficients de dissociation des différents complexes possibles , (LEE et BYRNE, 1992; WOOD, 1990a), de la force ionique (MILLERO, 1992), de la température (WOOD, 1990b) et de la concentration des différents ligands (CANTRELL et BYRNE, 1987; BYRNE et al., 1991; LEE et BYRNE, 1993).

En fait, WOOD (1990a, 1990b) avait résumé ces différents travaux dans deux articles de synthèse, l'un pour une température ambiante, l'autre pour des températures allant jusqu'à 350°C. Il avait proposé des modèles de spéciation des terres rares dans les eaux souterraines en prenant comme base une composition d'eau synthétique et en faisant varier les concentrations des anions dans cette solution. LEE et BYRNE (1992) ont ajouté aux modèles l'espèce

phosphatée $LnPO_4^\circ$ que WOOD (1990a) n'avait pas inclus, ne connaissant pas les valeurs des constantes de complexation. Ces auteurs en ont déduit que, globalement pour les terres rares légères et lourdes :

- à pH acide, de 5 à 6,5, elles apparaissent principalement sous forme hydroxylées voire sulfatées.
- à pH neutre à basique, de 6,5 à 9,5, ce sont les formes carbonatées et phosphatées qui dominent.
- à pH basique, au-delà de 9,5, seule la forme hydroxylée $Ln(OH)_3^\circ$ est présente.

Il convient d'ajouter qu'à des concentrations importantes (> 1 $g.L^{-1}$), cas des eaux souterraines riches en chlore, les complexes chlorés peuvent dominer à des pH acides à neutres.

I-4.2.3.2 - Observation dans les eaux naturelles

A l'heure actuelle, il existe peu de méthodes vraiment performantes pour déterminer la nature des formes complexées d'un élément de terre rare en milieu aqueux. Lorsque les auteurs décrivent les spéciations des terres rares , ils se servent le plus souvent des concentrations mesurées puis utilisent des modèles pour calculer le pourcentage d'espèces présentes. De plus, les études thermodynamiques réalisées en laboratoire ne permettent de mesurer, en général, pour un seul type de ligand, que des constantes de dissociation ou de formation de complexes dans des milieux aqueux particuliers ($HClO_4$, $NaClO_4$, EDTA, ...).

Eau de mer :

De BAAR (1988) a appliqué un modèle de spéciation du cérium dans les eaux salines d'une fosse sous-marine. Pour un pH de 8,2 et une concentration en CO_2 de 1,95 $mmol.L^{-1}$, les espèces $CeCO_3^+$ et $Ce(CO_3)_2^-$ représentent 81 % du cérium total et les espèces hydroxylées $Ce(OH)^{2+}$, $Ce(OH)_2^+$ et $Ce(OH)_3^\circ$ seulement 11,5 %. Le phosphate n'a pas été introduit dans les calculs. Cela recoupe les travaux de CANTRELL et BYRNE (1987) et TURNER et al. (1981), bien que ces derniers n'aient apparemment pas tenu compte, dans ces calculs, de l'espèce $Ce(CO_3)_2^-$.

Eaux de rivières :

GOLDSTEIN et JACOBSEN (1988) ont analysé les concentrations en terres rares dans les phases en suspension et dissoutes de grands fleuves mondiaux. En citant les observations de TURNER et al (1981), ils affirment que dans une eau de rivière, à pH 6, les terres rares apparaissent principalement sous forme libre Ln^{3+}. Par contre, à pH 8, les espèces telles que $Ln(OH)^{2+}$, $Ln(SO_4)^+$ ou $Ln(CO_3)^+$ sont prédominantes.

Eaux souterraines :

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux terres rares dans les eaux souterraines, notamment pour tenter de corréler les concentrations mesurées en solution avec celles des roches environnant les nappes (GOSSELIN et al., 1992; MICHARD et al., 1987; SANJUAN et al., 1988; SMEDLEY, 1991). Pour décrire la spéciation des terres rares dans ces eaux, ils se servent soit de programmes de calcul (EQ3NR, SOLMINEQ.88) soit des travaux de spéciation en laboratoire. Il découle que les espèces qui reviennent le plus souvent sont Ln^{3+}, $Ln(CO_3)+$, $Ln(CO_3)_2^-$ et $Ln(SO_4)^+$ pour des eaux acides (pH 5 à 6,5). GOSSELIN et al. (1992) font intervenir le complexe chloré $LnCl^{2+}$ comme espèce majoritaire dans des eaux acides (pH 5 à 5,5) riches en chlore (4 $g.L^{-1}$).

Remarques :

1) Les auteurs qui décrivent la spéciation de terres rares dans les eaux naturelles font rarement intervenir les espèces phosphatées soit parce que celles-ci n'ont pu être détectées par l'appareillage classique, soit parce qu'ils considèrent que les concentrations sont trop faibles pour pouvoir interagir dans le processus de complexation, soit enfin parce que les données sur les constantes de complexation des terres rares avec les phosphates sont incomplètes ou inexistantes. Or, comme il a été signalé déjà plus haut (§ 1.2.3.1), LEE et BYRNE (1992) ont montré que le phosphate pouvait jouer un rôle important dans le processus de complexation. Ceci est vrai dans le cas des eaux douces pour une somme des ions phosphates égale à 10^{-6} mol.L^{-1} (moyenne des concentrations observées) et avec un rapport ions phosphates/ions carbonates égal à 0,01 où l'espèce $Ln(PO_4)^\circ$ domine.

2) On a pu s'apercevoir que reviennent régulièrement les carbonates et les phosphates comme ligands les plus couramment cités. Ceci va dans le sens des observations faites sur la nature et la composition des minéraux de terres rares. En effet, les terres rares sont souvent concentrées dans des minéraux carbonatés (bastnäsite $(La,Ce,Y)(CO_3)F$; lanthanite $(La,Ce)_2(CO_3).8H_2O$) et phosphatés (apatite $(Ca,TR)_5(PO_4)_3(OH,Cl,F)$; monazite $(La,Ce,Nd)PO_4$).

I-4.3 Lanthane, Cérium et Néodyme

Dans ce chapitre, nous allons nous focaliser sur les trois éléments La, Ce et Nd du point de vue thermodynamique et géochimique. En effet, ces trois éléments sont inclus dans le verre R7T7 car ils simulent les terres rares faisant partie des produits de fission. Leur teneur y sont assez importantes (ordre du %) pour que l'on puisse les retrouver dans les solutions lixiviantes et les analyser facilement par la suite.

I-4.3.1. Généralités

Appartenant aux terres rares légères, ce sont les trois lanthanides les plus répandus à la surface de la terre. Un résumé de quelques caractéristiques physicochimiques est proposé dans le tableau 13.

TABLEAU 13 : QUELQUES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES RELATIVES AU LANTHANE, CERIUM ET NEODYME

	Numéro Atomique	Masse atomique	Abondance terrestre (ppm)	Abondance eau de mer (ppt)	Valence en solution
Lanthane	57	138,91	0,48	3	La^{3+}
Cérium	58	140,12	1,28	1	Ce^{3+}/Ce^{4+}
Néodyme	60	144,24	0,87	3	Nd^{3+}

I-4.3.2. Données thermodynamiques

La bibliographie fournit une large gamme de valeurs pour les énergies libres de Gibbs, les entropies et les enthalpies de formation des terres rares et de certains de leurs composés. Malheureusement, pour de nombreux complexes de terres rares, l'entropie et l'enthalpie de formation ne sont pas disponibles. WOOD (1990b), dans une étude de la spéciation des terres

rares entre 25 et 350°C, s'est servi des travaux de JACKSON (1983) pour calculer l'entropie standard molaire d'un complexe de terre rare. Ce dernier avait montré que, pour un ligand monovalent ou divalent et la forme libre d'une terre rare M^{3+}, cette entropie pouvait s'écrire de la façon suivante :

$$S^0\left(MX_n^{3-x}\right) = bn + S^0\left(M^{3+}\right)$$

avec n le nombre de ligands, x la valence du ligand et b une constante caractéristique de chaque ligand. Cette constante est associée au rayon cristallographique r du ligand par la relation suivante :

$$b = 44{,}2 - 40{,}8/r$$

Les valeurs de r sont données par SCHOCK et HELGESON (1988).

Pour calculer l'enthalpie standard molaire $Hf°$, nous avons repris simplement l'équation qui donne l'énergie libre de Gibbs :

$$G_f^o = H_f^o - T_r.S_f^o$$

Lorsque $G_f°$ n'est pas disponible dans la littérature mais que la constante de dissociation du complexe de terre rare est connue, $G_f°$ a été recalculée comme suit :

$$\Delta G_r^o = -2{,}3.R.T.\log\beta$$

$$G_f^o = \Delta G_r^o + G_{fM^{3+}}^o + G_{fX^{n-}}^o$$

avec $\Delta G_r°$ l'énergie libre de la réaction de formation du complexe en $kJ.mol^{-1}$, R la constante des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$, T la température en degrés Kelvin et β la constante de complexation. Une sélection bibliographique des données thermodynamiques disponibles ainsi que les résultats de nos calculs est présentée dans l'Annexe I.

Les valeurs calculées des enthalpies, entropies et énergies libres de Gibbs de formation des complexes et solides simples de La, Ce et Nd se corrèlent bien avec celles données par les différents auteurs. Nous pouvons seulement déplorer l'absence d'études approfondies sur la complexation avec les phosphates et les carbonates, ligands forts des terres rares.

Certaines valeurs d'entropies ne correspondent pas avec celles mesurées ou reprises par les auteurs. C'est le cas notamment pour les complexes $Ln(SO_4)_2^-$. On peut se demander si les valeurs fournies par WAGMAN *et al.*, dans la compilation thermodynamique établie en 1982, ne sont pas mauvaises puisque WOOD (1990b) a montré que, pour les complexes terres rares-sulfates, les entropies de formations s'alignaient bien selon la droite dont l'équation est fournie par JACKSON (1983).

I-4.3.3. Les constantes de complexation

Un complexe de terre rare peut se former et se décomposer dans le milieu aqueux selon la réaction suivante :

$$Ln^{3+} + nX^{x-} \Leftrightarrow LnX_n^{3-x}$$

avec n le nombre de ligands X (soit OH^-, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, etc...) et x sa valence.

La constante de complexation de cette équation s'écrit :

$$\beta = \frac{\gamma_{LnX_n^{3-x}}\left[LnX_n^{3-x}\right]}{\gamma_{Ln^{3+}}\left[Ln^{3+}\right] \times \gamma_{X^{x-}}^{n}\left[X\right]^{n}}$$

avec γ l'activité de chaque composé, fonction de la force ionique.

Pour recalculer les constantes à 90°C, température à laquelle de nombreuses expériences de lixiviation ont été menées (cf. §), nous avons utilisé l'équation d'HELGESON (1967) qui permet de s'affranchir de l'expression étendue aux capacités calorifiques :

$$\log\beta(T) = \frac{\Delta S_r^0(T_r)}{2{,}303RT} \times \left[T_r - \frac{\theta}{\omega}\left(1 - \exp\left(\exp(b + aT) - c + \frac{(T - T_r)}{\theta}\right)\right)\right] - \frac{\Delta H_r^0(T_r)}{2.303RT}$$

avec $\Delta S_r°$ *et* $\Delta H_r°$ entropie et enthalpie de réaction de complexation du composé, T température de réaction et T_r température de référence (25°C), a, b, c, θ et ω constantes respectivement égales à 0,01875, -12,741, 7,84.10^{-4}, 219 et 1,00322.

Une sélection des constantes thermodynamiques de complexation trouvées dans la littérature est présentée dans l'Annexe I.

Les différences entre les valeurs des constantes à 90°C et celles calculées par WOOD (1990b), notamment sur les complexes hydroxylés, fluorés et carbonatés sont dues aux constantes thermodynamiques employées. Nos calculs sont basés sur l'équation semi-empirique de JACKSON (1983) décrite dans le paragraphe I-1.3.2. pour tous les ligands anioniques. WOOD (1990b) a utilisé en partie cette équation mais s'est servi aussi, lorsqu'elles étaient disponibles, des enthalpies et entropies de formation ou de réaction mesurées par différents auteurs, puis il a extrapolé ces valeurs aux gammes de températures 0-350°C. Il avoue cependant que dans certains cas, les données fournies apparaissent erronées.

I-4.3.4. Essai de modélisation de la spéciation des terres rares en solution aqueuse par des ligands inorganiques

Quelques auteurs ont déjà décrit des spéciations de terres rares en solutions par des ligands inorganiques pour divers milieux aquatiques (mer, nappes souterraines) pour la gamme de pH 0-14 et à différentes températures (de BAAR *et al*, 1988; TURNER, 1981; WOOD, 1990a et 1990b; LEE et BYRNE, 1992).

En introduisant les constantes de complexation et les données thermodynamiques présentées dans les chapitres précédents dans une base de données, il nous a été possible de recalculer la spéciation des trois terres rares La, Ce et Nd à 25°C et 90°C à l'aide du programme MINTEQA2 (ALLISON et al., 1991). Nous avons modélisé la spéciation selon des milieux aqueux à un ligand ou à plusieurs ligands, pour une gamme de pH allant de 5 à 10 et des concentrations en La, Ce et Nd de 10^{-7} mol.L^{-1} (tab. 14). A chaque solution, a été ajouté 10^{-3} mol.L^{-1} de H_4SiO_4 pour simuler une charge en silice dissoute.

Les résultats des calculs sont présentés dans les figures 7, 8, 9, 10 et 11.

I-4.3.4.1. Influence de la température

L'augmentation de la température (25 à 90°C) modifie la spéciation des terres rares en solution selon deux direction :

1) la formation des complexes hydroxylés, chlorés ou phosphatés est favorisée à 90°C par rapport au carbonates et cations libres. Le programme MINTEQA2 utilise les enthalpies $\Delta H_r°$ des réactions de complexation pour recalculer la répartition des différentes espèces aqueuses à température supérieure à 25°C. Les valeurs des enthalpies de réaction des composés hydroxylés, phosphatés et chlorés calculées à l'aide des constantes thermodynamiques (Annexe I) sont un peu plus élevées que celles des autres composés, ce qui explique que la complexation des terres rares avec les ligands PO_4^{3-}, OH^- ou Cl^- soit plus forte.

TABLEAU 14 : CONCENTRATIONS DES ESPECES ANIONIQUES INTRODUITES DANS DES SOLUTIONS SIMULEES POUR LES TESTS DE SPECIATION DES TERRES RARES. LE PH VARIE DE 5 A 10.

	Molarité					
	ligands dans le même milieu, à 25 et 90°C, pour La, Ce et Nd			15 milieux différents testés avec 1 ligand et 1 molarité donnée, à 90°C et pour La		
ligands	eau (1)	eau (2)	eau (3)	15 solutions		
ΣPO_4	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	5.10^{-3}	10^{-5}	10^{-6}
ΣCO_3	10^{-4}	5.10^{-2}	10^{-4}	5.10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
ΣSO_4	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	5.10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
ΣF	10^{-6}	10^{-3}	10^{-6}	5.10^{-3}	10^{-4}	10^{-6}
ΣCl	10^{-1}	10^{-2}	2.10^{-4}	3.10^{-2}	5.10^{-3}	2.10^{-4}

Type (1) : eau souterraine riche en chlore, bassin de Palo Duro (Texas, USA). Approximation de la moyenne des concentrations en carbonates, sulfates et chlore mesurées pour une eau circulant sur un granite, données de GOSSELIN et al. (1992). Les phosphates et fluorures n'ayant pas été mesurés, nous avons imposé une molarité de 10^{-6} M pour le modèle.
Type (2) : eau souterraine riche en carbonates, sources Vichy-St.Yorre (Massif Central, France). Approximation de la moyenne des concentrations en carbonates, sulfates, chlore et fluor mesurées pour une eau de source, données de SANJUAN et al. (1988). Les phosphates n'ayant pas été mesurés, nous avons imposé une molarité de 10^{-6} M pour le modèle.
Type (3) : modèle d'eau souterraine d'après une moyenne des concentrations en phosphates, carbonates, sulfates, chlore et fluor dans les eaux souterraines compilées pour toute la planète, données de WOOD (1990a).

2) le nombre de ligand par cation s'accroît. L'apparation de complexes composés de plus d'un ligand (PO_4^{3-} ou OH^-) est en fait essentiellement induit par la « disparition » des complexes carbonatés. Cet effet rejoint l'observation précédente sur les enthalpies de réaction.

I-4.3.4.2. Influence du ligand

Ce sont les carbonates qui sont les ligands les plus importants sur la gamme de pH neutre à basique. Ils apparaissent dans les trois types d'eau autant à 25 qu'à 90°C. Cependant, les complexes phosphatés dominent lorsque la température est élevée, avec un rapport CO_3/PO_4 de 100. Les sulfates, le fluor, le chlore apparaissent en tant que ligand complexant essentiellement à pH acide à neutre. Les complexes chlorés n'apparaissent en fait qu'à 90°C pour des teneurs élevées en chlore (0,1 M soit 3,5 $g.L^{-1}$). Les complexes fluorés sont présents à 25 et 90°C mais aussi lorsqu'ils sont à des teneurs élevées (5.10^{-3} M). Les complexes sulfatés apparaissent à n'importe quelle molarité (10^{-4} et 10^{-3} M) mais leur présence se réduit lorsqu'il y a concurrence d'un autre ligand à plus forte concentration. De même, la forme libre +3 est présente voire

dominante à pH acide à neutre lorsque les molarités des anions sont faibles, comme c'est le cas pour les eaux (1) et (3).

I-4.3.4.3. Influence de la molarité

Les diagrammes de spéciation des terres rares avec, en solution, un seul type de ligand (figure 10), montrent que :

- à molarité équivalente, pour des pH allant de 5 à 10 et sans tenir compte des hydroxyles, les ligands les plus importants sont, dans l'ordre :

$$PO_4^{3-} > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > F^- > Cl^-$$

En effet, les phosphates dominent déjà sur l'ensemble de la gamme de pH à molarité très faible (10^{-6} M) alors que les carbonates et sulfates ne sont principalement présents qu'à des molarité de 10^{-4} à 5.10^{-3} mol.L^{-1}. L'absence de complexes avec les ligands HCO_3^-, HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$ prouve que leur stabilité est beaucoup plus faible en solution, ce qui est logique compte tenu des faibles valeurs des constantes de complexation des composés de terres rares avec ces ligands.

A molarité faible, on peut placer les hydroxyles entre les phosphates et carbonates.

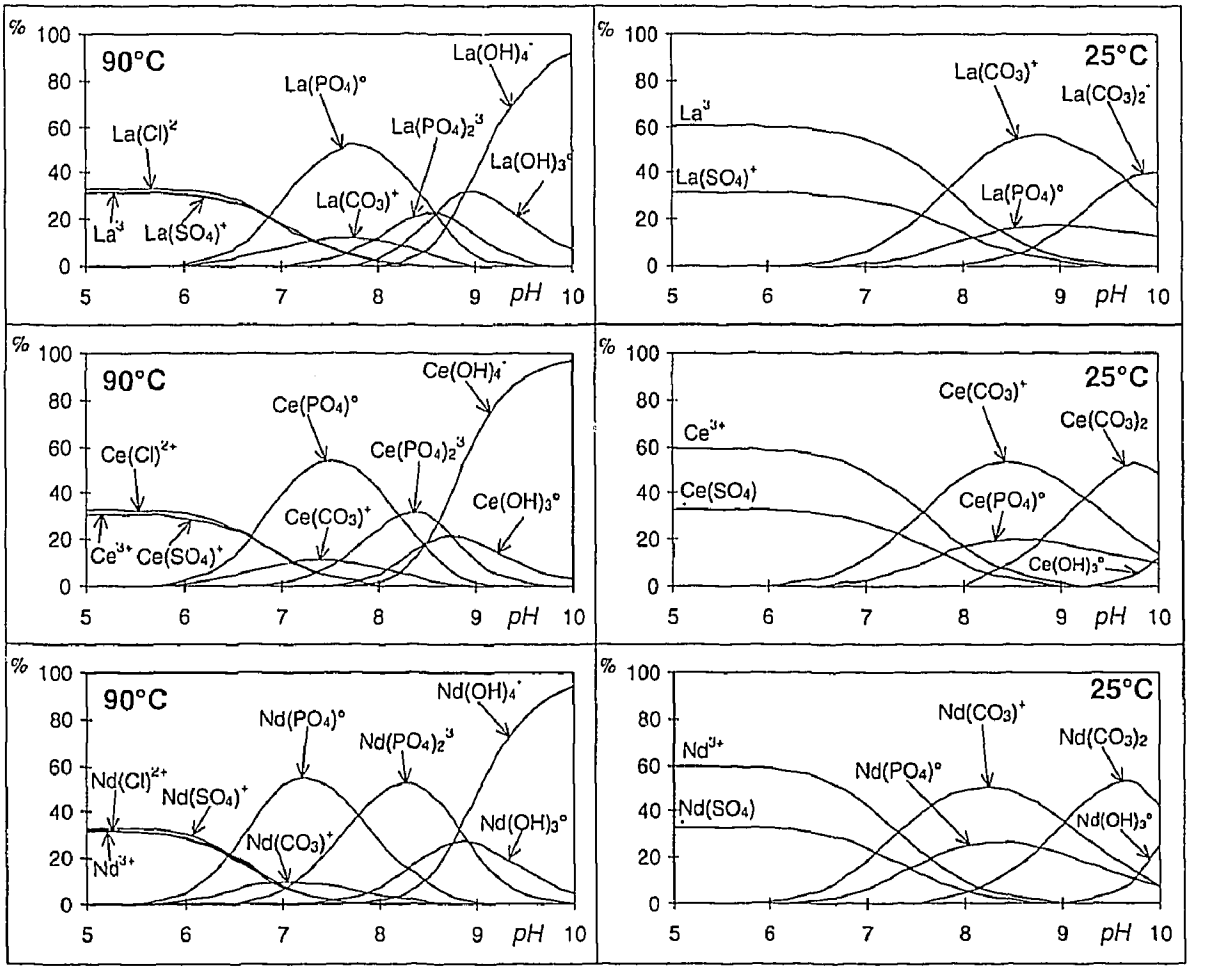


Figure 7 : Eau souterraine de type (1). Diagrammes de spéciation de La, Ce et Nd à 25 et 90°C en fonction du pH. $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M, $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma SO_4 = 10^{-3}$ M, $\Sigma F = 10^{-6}$ M, $\Sigma Cl = 10^{-1}$ M, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

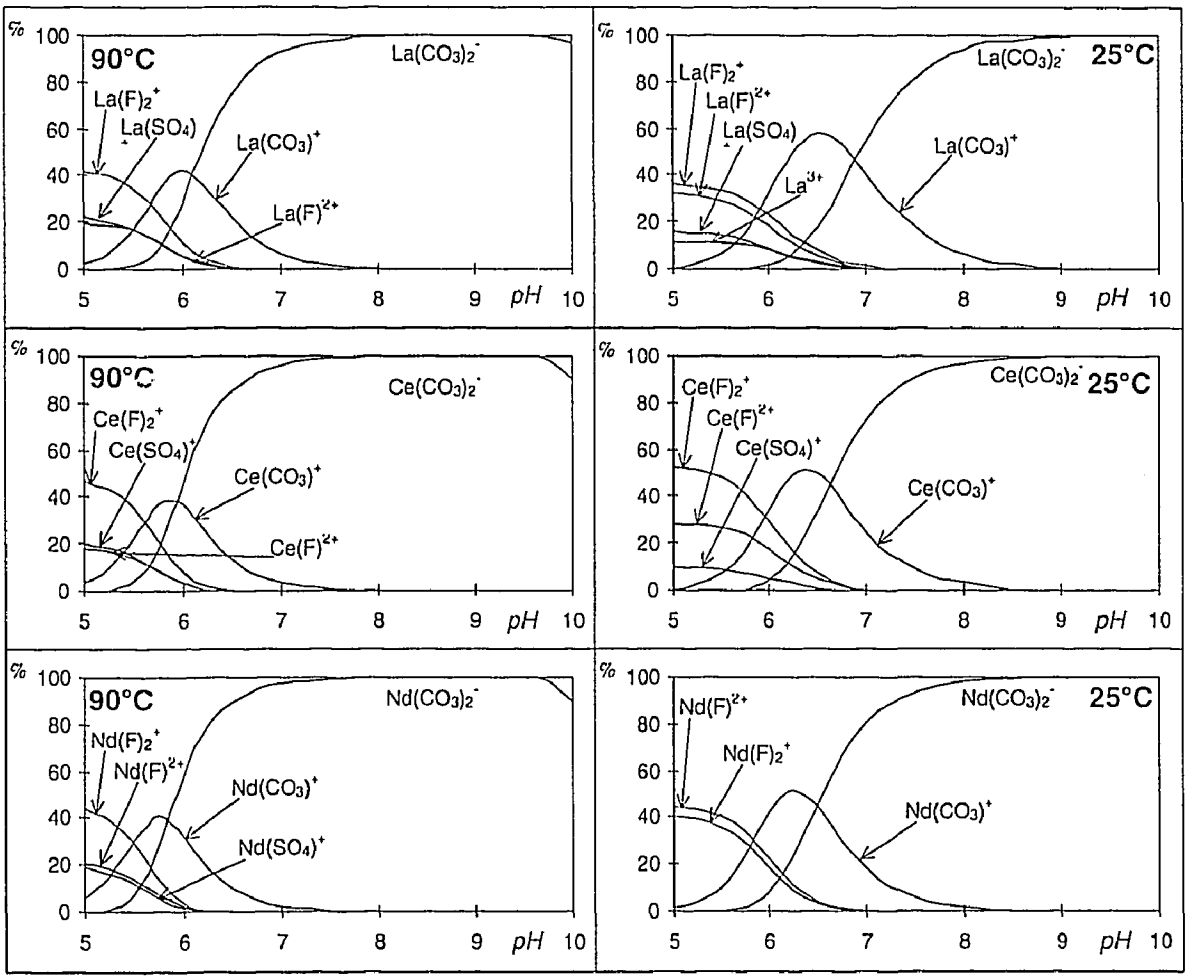


Figure 8 : Eau souterraine de type (2). Diagrammes de spéciation de La, Ce et Nd à 25 et 90°C en fonction du pH. $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-2}$ M, $\Sigma SO_4 = 10^{-3}$ M, $\Sigma F = 10^{-3}$ M, $\Sigma Cl = 10^{-2}$ M, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

I-4.3.5.- Influence des phases solides sur la concentration des espèces aqueuses

Nous avons vu dans le paragraphe I-4.2.3.2. que les terres rares et notamment le lanthane, le cérium ou le néodyme, pouvaient s'incorporer dans des minéraux à des teneurs dépassant le pourcent (apatites de terres rares, monazites de terres rares, allanite). Les données thermodynamiques n'existent pas pour de tels solides mais elles sont connues pour des phases simples. Nous avons jugé utile de nous intéresser aux phases qui sont susceptibles de contrôler la solubilité de La, Ce ou Nd en solution car le verre nucléaire étudié dans ce mémoire, soumis à une lixiviation aqueuse, voit précipiter à sa surface des phases secondaires de lanthanides (paragraphe I-3.2.2.4).

Dans la figure 12 sont représentés les domaines de stabilité des phases solides du Nd : $Nd(OH)_3$, $Nd(PO_4)$, $Nd_2(CO_3)_3$ et $NdOHCO_3$. Le néodyme a été choisi pour symboliser les terres rares car certains produits de solubilité des composés solides ont été déterminés expérimentalement (RUNDE et al., 1992). Le néodyme demeure représentatif du lanthane et du cérium car les valeurs de ses constantes thermodynamiques de formation des composés considérés sont proches de celles de La et Ce.

Si on considère une eau de mer avec des concentrations en Nd de l'ordre de 2.10^{-11} $mol.L^{-1}$ (GOLDSTEIN et JACOBSEN, 1988), il est possible que des phases simples phosphatées

ou carbonatées puissent contrôler sa solubilité. Pour les eaux souterraines, il est difficile de parler de contrôle minéralogique tant les concentrations observées dépendent des roches encaissantes et de la température du fluide circulant (MICHARD, 1989; SMEDLEY, 1991; GOSSELIN et al., 1992).

Le contrôle viendrait plutôt de la nature du minéral lixivié et des cinétiques de libération des terres rares pour ce minéral en fonction du pH des fluides lixiviants. MICHARD (1989) a cependant montré que lorsque le pH diminuait, la concentration en terres rares augmentait de plusieurs ordres de grandeurs. Cet effet était dû soit à la précipitation de phases solides, soit à la dissolution plus intense de minéraux riches en terres rares, du fait de l'acidification de la solution.

I-4.4.- Conclusion du chapitre

La revue bibliographique récapitulant les comportements aqueux des terres rares a permis de compléter les données thermodynamiques de formation des espèces composées des lanthanides. A partir des calculs des constantes de complexation à 90°C, des essais de modélisation de la spéciation des terres rares en solution ont été effectués. En parallèle, nous avons résumé les observations faites dans le milieu naturel.

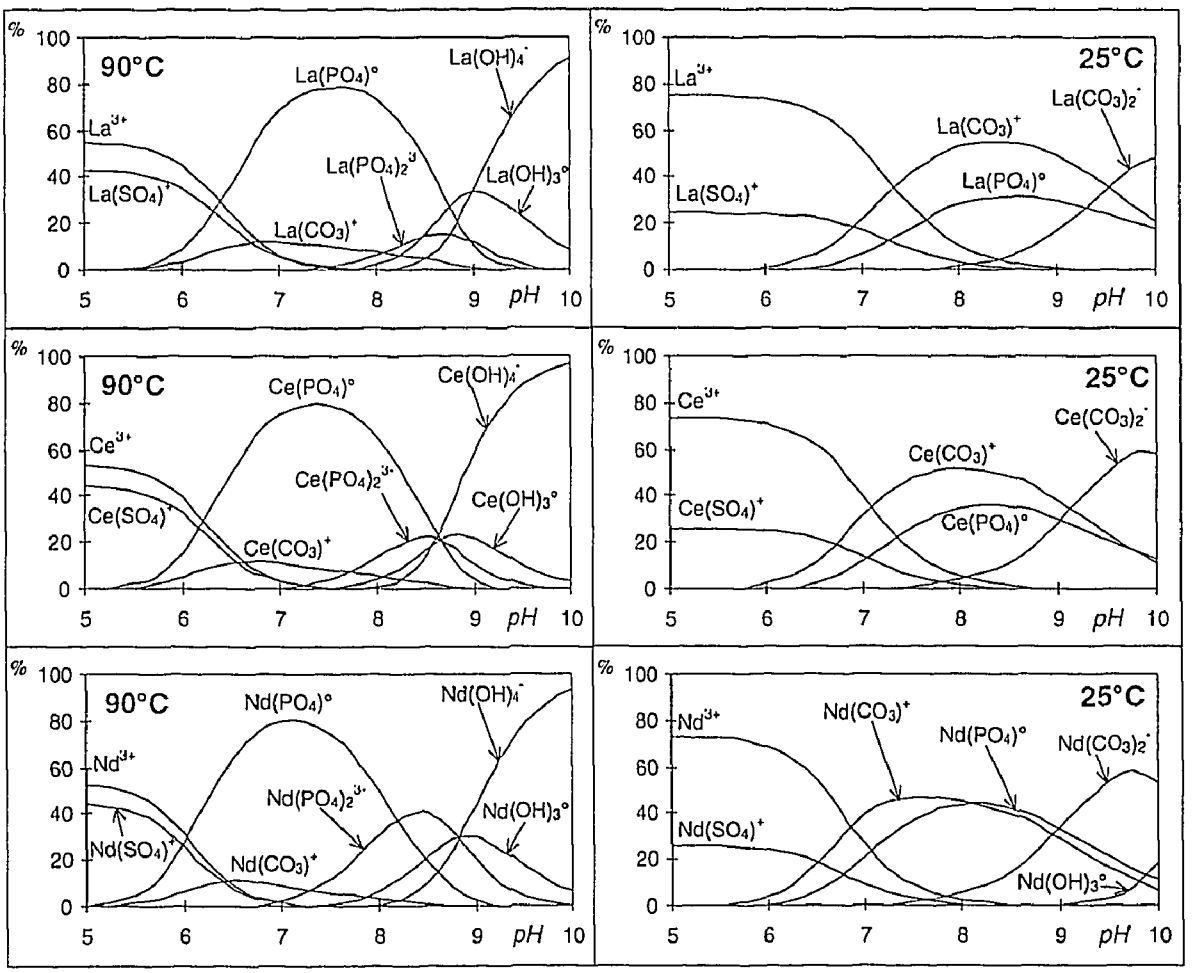


Figure 9 : Eau souterraine de type (3). Diagrammes de spéciation de La, Ce et Nd à 25 et 90°C en fonction du pH. $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M, $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma SO_4 = 10^{-4}$ M, $\Sigma F = 10^{-6}$ M, $\Sigma Cl = 2.10^{-4}$ M, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

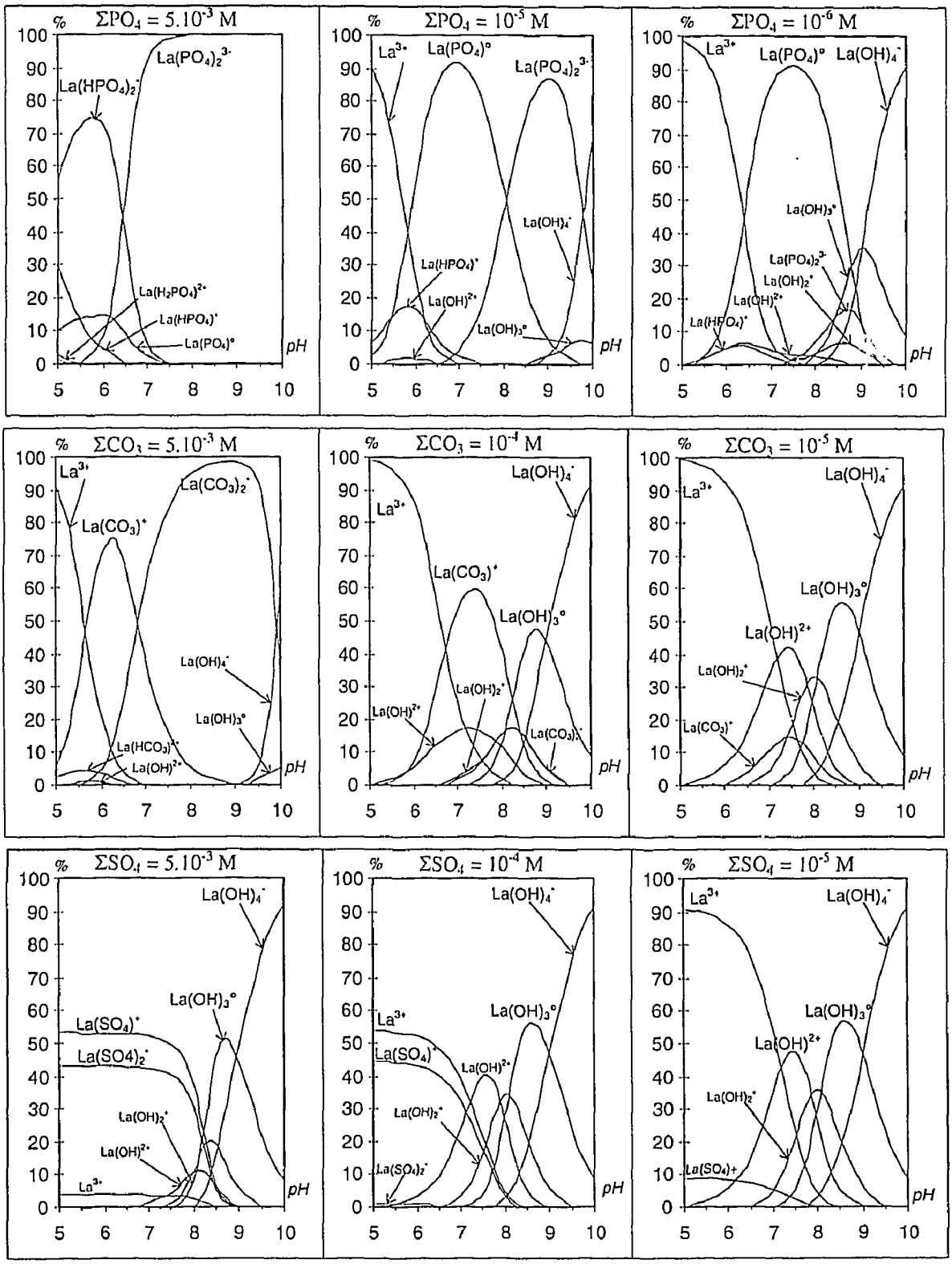


Figure 10 : Diagrammes de spéciation du lanthane à 90°C en fonction du ligand et selon sa molarité en solution. $\Sigma PO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-5} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma CO_3 = \Sigma SO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

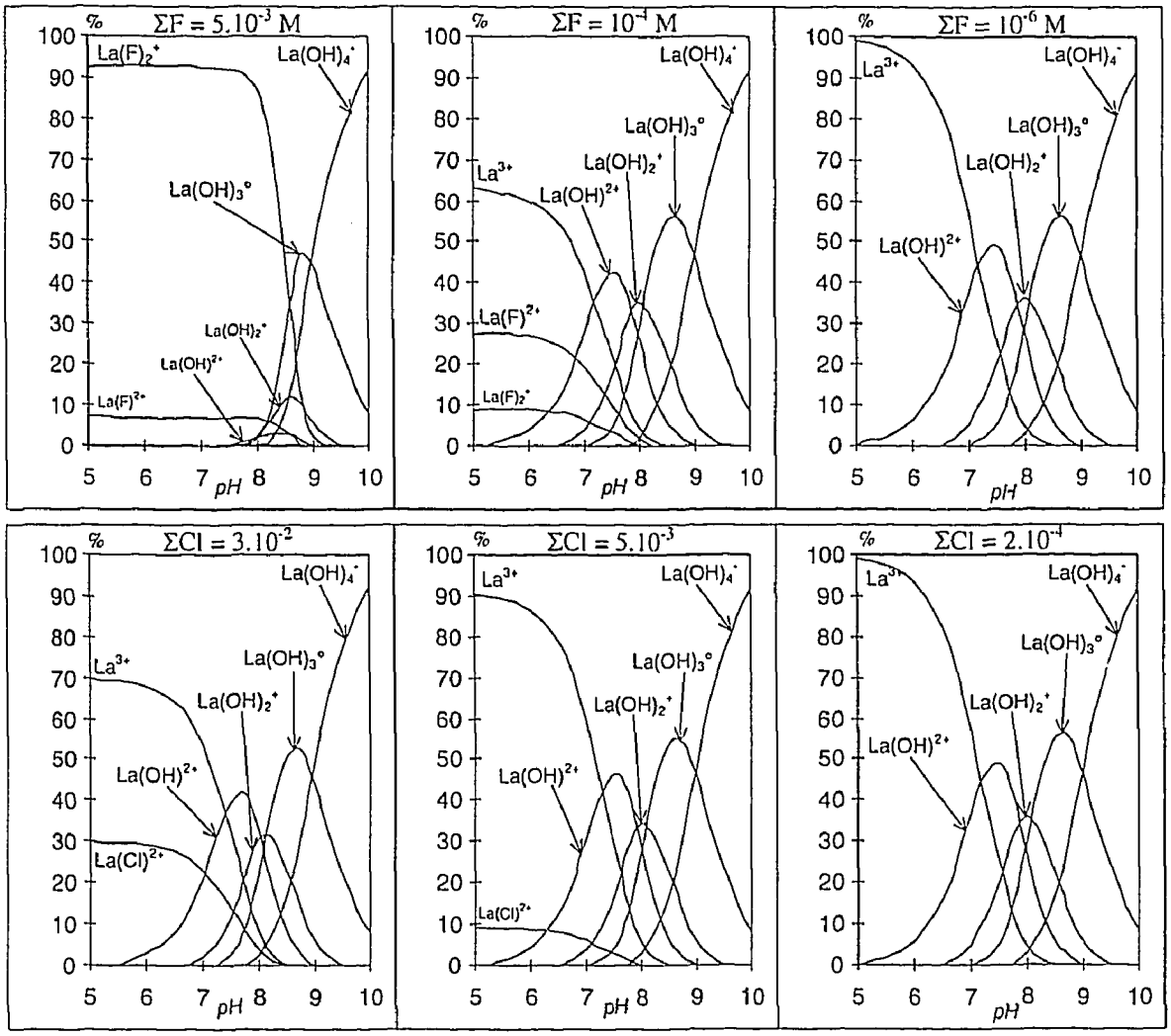


Figure 11 : Diagrammes de spéciation du lanthane à 90°C en fonction du ligand et selon sa molarité en solution. $\Sigma F = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma Cl = 3.10^{-2}$, 5.10^{-3} et 2.10^{-4} mol.L^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

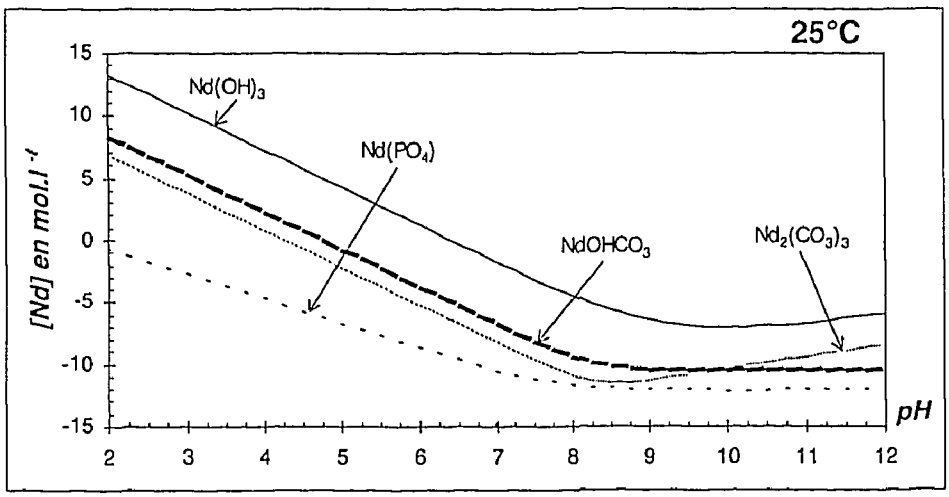


Figure 12 : Domaines de stabilité des phases solides $Nd(OH)_3$, $Nd(PO_4)$, $Nd_2(CO_3)_3$ et $NdOHCO_3$,. D'après les données de RUNDE et al. (1992) pour le pK_s des phases carbonatées. Calculs des pK_s des phases hydroxylées et phosphatées d'après les données thermodynamiques de MULLER (1985) et PHILLIPS et al. (1988). $pCO_2 = 10^{-3.5}$, $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ mol.L^{-1}.

L'importance des carbonates dans l'évolution du comportement des terres rares dans le milieu aqueux a été confirmée et le rôle complexant des ions phosphates signalé déjà par BYRNE et al. (1991) a pu être souligné ici.

La validité du modèle de spéciation et les données fournies offrent un bon accord avec les études de spéciation proposées par différents auteurs (WOOD, 1990a; LEE et BYRNE; 1992).

ALDERTON D. H. M., PEARCE J. A. et POTTS P. J., (1980). Rare earth element mobility during granite alteration : evidence from Southwest England, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **49**, 149-165.

ALLISON J. D., BROWN D. S. et NOVO-GRADAC K. J., (1991). MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems : version 3.0 user's manual, Environmental Protection Agency, EPA/600/3-91/021.

BONNOT-COURTOIS C. et JAFFREZIC-RENAULT N., (1992). Etude des échanges entre terres rares et cations interfoliaires de deux argiles, *Clay Miner.*, **17**, 409-420.

BOUST D., (1986). Les terres rares au cours de la diagénèse des sédiments abyssaux; analogies avec un transuranien : l'américium, *Thèse*, Université de Caen.

BROOKINS D. G., (1983). Eh-pH diagrams for rare earth elements at 25°C and one bar pressure, *Geochem. J.*, 17, 223-229.

BROOKINS D. G., (1989). Aqueous geochemistry of rare earth elements, In *Review in Mineralogy Vol. 21*, B. R. Lipin et G. A. McKay Eds., The Mineralogical Society of America, Washington, 201-225.

BYRNE R. H., LEE J. H. et BINGLER L. S., (1991). Rare earth element complexation by PO_4^{3-} ions in aqueous solution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2729-2735.

CANTRELL K. J. et BYRNE R. H., (1987). Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 597-605.

CHOPPIN G. R. et BERTHA S. L., (1973). Lanthanide complexation : inner versus outer sphere, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1309-1312.

DEARLOVE J. P. L., LONGWORTH G., IVANOVICH M., KIM J. I., DELAKOWITZ B. et ZEH P., (1991). A study of groundwater-colloids and their geochemical interactions with natural radionuclides in Gorleben aquifer systems, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 83-89.

de BAAR H. J. W., GERMAN C. R., ELDERFIELD H. et VAN GAANS P., (1988). Rare earth element distributions in anoxic waters of Cariaco Trench, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1203-1219.

GOLDSTEIN S. J. et JACOBSEN S. B., (1988). Rare earth elements in river waters, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **89**, 35-47.

GOSSELIN D. C., SMITH M. R., LEPEL E. A. et LAUL J. C., (1992). Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1495-1505.

HELGESON H. C., (1967). Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3121-3136.

JACKSON K. J., (1983). Chemical and thermodynamic constraints on the transport and deposition of tin, *Thèse*, Université de Berkeley, Californie, 98p.

KOEPPENKASTROP D. et DE CARLO E. H., (1993). Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides, *Envir. Sci. Technol.*, **27**, 1796-1802.

KRAUSKOPF K. B., (1986). Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements, *Chem. Geol.*, **55**, 323-335.

LEE J. H. et BYRNE R. H., (1992). Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1127-1137.

LEE J. H. et BYRNE R. H., (1993). Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 295-302.

LIDE D. R., (1994). *Hanbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London.

MICHARD A., (1989). Rare earth element systematics in hydrothermal fluids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 745-750.

MICHARD A., BEAUCAIRE C. et MICHARD G., (1987). Uranium and rare earth elements in CO_2-rich waters from Vals-les-Bains (France), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 901-909.

MILLERO F. J., (1992). Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3123-3132.

MULLER A. B., FRITZ B., WYMAN A. et SNELLMAN M., (1986). Chemical thermodynamic data set for minerals associated with granite, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, L. O. Werme Ed., 165-175.

OLIVERA P., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E. et RODRÍGUEZ GARCÍA A., (1988). Uptake of lanthanides by vermiculite, *Clays Clay Miner.*, **36** [1], 68-72.

PHILLIPS S. L., HALE F. V. et SILVESTER L. F., (1988). Thermodynamic tables for nuclear waste isolation, an aqueous solutions database, Vol. 1, *Report NUREG/CR-4864, LBL-22860*, Lawrence Berkeley Laboratory, California, 181p.

SANJUAN B., MICHARD A. et MICHARD G., (1988). Influence of the temperature of CO_2- rich springs on their aluminium and rare-earth element contents, *Chem. Geol.*, **68**, 57-67.

SÄTMARK B. et ALBINSSON Y., (1992). Sorption of fission products on colloids. Made of naturally occuring minerals and the stability of these colloids, *Radiochim. Acta*, **58/59**, 155-161.

SCHOCK E. L. et HELGESON H. C., (1988). Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2009-2036.

SMEDLEY P. L., (1991). The geochemistry of rare earth elements in groungwater from the Carnmenellis area, southwest England, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2767-2779.

STUMM W. et MORGAN J. J., (1981). *Aquatic Chemistry*, 2nd Ed.,Wiley Interscience Publication, New York, 780p.

STURCHIO N. C., MUEHLENBACHS K. et SEITZ M. G., (1986). Element redistribution during hydrothermal alteration in an active geothermal system: Yellowstone drill cores Y-7 and Y-8, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1619-1631.

TERAKADO Y., FULITANI T. et TAKADA J., (1993). Experimental study on the sorption of rare-earth elements and other trace elements during rhyolite-hydrothermal water interations, *Chem. Geol.*, **106**, 317-330.

TURNER D. R., WHITFIELD M. et DICKSON A. G., (1981). The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm.pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 855-881.

WAGMAN D. D., EVANS W. H., PARKER V. B., SCHUMM R. H., HALOW I, BAILEY S. M., CHURNEY K. L. et NUTTALL R. L., (1982). The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C_1 et C_2 organic substances in SI units, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, Suppl. n°2, 1-392.

WOOD S. A., (1990a). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters, *Chem. Geol.*, **82**, 159-186.

WOOD S. A., (1990b). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure, *Chem. Geol.*, **88**, 99-125.

I-5.- LES ACTINIDES

Les actinides ont connu, depuis la découverte de la radioactivité en 1896 et avec le début de l'ère nucléaire à la fin de la Seconde Guerre Mondiale, un essor considérable concrétisé par des efforts de recherche de grande envergure. Après la course à la bombe atomique dans les années 50 et 60, l'axe de recherche s'est orienté vers la production d'énergie nucléaire avec le développement des techniques de fission de l'atome et du retraitement qui s'ensuivait. La physique a laissé la place à la chimie, notamment aux méthodes d'extraction, de séparation puis de confinement. Depuis les années 80, l'impact sur l'environnement et les programmes de modélisation acquièrent de l'importance, d'autant plus que les études concernant la définition de sites de stockage géologiques profonds se mettent en place dans de nombreux pays (Etats-Unis, Suède, Allemagne, France). Il semblerait que l'on revienne actuellement à la physique nucléaire avec le projet ambitieux de transmutation des radionucléides à vie longue en éléments radioémetteurs à vie plus courte.

I-5.1.- Présentation générale

I-5.1.1.- Origines

La série des actinides reçoit son nom, comme celle des lanthanides, du premier élément qui la compose, l'Actinium ou Ac (du grec aktinos, rayon). L'uranium (de Uranus) est le plus connu des actinides, découvert aussi en premier en 1789 à partir de l'observation de pechblende (UO_2), puis isolé en 1841. Le thorium (de Thor, dieu scandinave de la guerre) découvert en 1828, est environ trois fois plus abondant que l'uranium dans l'écorce terrestre (9,6 ppm contre 2,7 ppm pour U). Les noms des éléments qui suivent l'uranium dérivent soit du nom de planètes (Plutonium, Neptunium) ou du nom de scientifiques à l'origine des grandes découvertes du nucléaire (Curium, Einsteinium), ou bien encore de nom d'état, de pays (Américium, Californium). Le terme de transuranien est aussi employé pour indiquer plus particulièrement les éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui de l'uranium. Il permet de différencier aussi les éléments artificiels de ceux naturels.

I-5.1.2.- Caractéristiques physiques et chimiques

Sur les 15 éléments qui composent la série des actinides, seuls les 4 premiers n'ont pas été créés par synthèse. Actinium et Protactinium sont le résultat de la décroissance radioactive de l'uranium et du thorium et apparaissent en faibles quantité associés à ces derniers éléments. Cependant, le plutonium et le neptunium existent à l'état de traces dans des gisements d'uranium, provenant de réactions de transmutation et d'irradiation de celui-ci produites par les neutrons présents.

Le nombre élevé de protons et neutrons qui composent le noyau des actinides ainsi que leur configuration électronique induisent des instabilités qui se traduisent par des émissions de

rayonnement α, β, γ et neutrons. Ainsi, les différents isotopes de chaque éléments deviennent des radioémetteurs. La série des actinides s'arrête dans la plupart des tableaux de classification périodique au Lawrencium ou Lr, de numéro atomique 103. en effet, le n° 104 cherche un nom; cet élément a été découvert simultanément par les américains de l'université de Berkeley et les russes de l'Institut de physique nucléaire de Dubna. Les américains souhaitent l'appeler Rutherfordium, en l'honneur de Rutherford, pionnier de la radioactivité; les russes préfèrent le Kurchatovium afin d'honorer Kurchatov, père de leur bombe à hydrogène[1]. En fait, de nombreuses équipes de chercheurs en physique nucléaire fondamentale s'évertuent à continuer la série. L'élément au numéro atomique le plus haut qui ait été synthétisé est le $^{272}111$ de durée de vie de 1,5 ms. On doit cette réussite à l'équipe de chercheurs du Laboratoire de recherche sur les ions lourds, à Darmstadt, Allemagne. Ce type d'élément, comme les précédents, est produit par projection d'ions accélérés sur des atomes cibles (dans le cas du 111, des ions ^{64}Ni sont envoyés sur des atomes de ^{209}Bi). Les éléments 105, 106, 107, 108 et 109 possèdent déjà un nom, proposé mais non encore accepté par le TWG (Transfermium Working Group) chargé de nommer les éléments chimiques plus lourds que le fermium: 105 Hahnium de Otto Hahn, physicien allemand; 106 Seaborgium de Glenn T. Seaborg physicien américain; 107 Nielsbohrium de Niels Bohr, physicien danois; 108 Hassium et 109 Meitnerium de Lise Meitner, physicienne allemande.

La configuration électronique idéale des actinides serait :

$$[Rn]\ 5f^{0\text{-}14}\ 6d^{1}\ 7s^{2}$$

TABLEAU 15 : CONFIGURATION ELECTRONIQUE REELLE DES ACTINIDES.
D'après LIDE (1994)

			K	L		M			N				O				P			Q
Période	Elément	Z	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*	7*s*
7	Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
	Th	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
	Pa	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
	U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
	Np	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
	Pu	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2
	Am	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
	Cm	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
	Bk	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6		2
	Cf	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
	Es	99	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
	Fm	100	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
	Md	101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
	No	102	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2
	Lr	103	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2

A l'instar des lanthanides, nous avons 3 électrons sur les orbitales les plus externes. L'état de valence des actinides sera le plus souvent +3. A la différence des terres rares, certains actinides échappent à cette règle. Par exemple, les formes les plus courantes de U dans l'environnement terrestre sont U^{4+} et UO_2^{2+}. Et les plus susceptibles de prendre plusieurs formes en fonctions des

[1] Les français ont proposé comme nom le 104 Peugeotium (CALVET et al., 1995)

conditions Eh/pH du milieu sont les transuraniens comme Np ou Pu. Cette particularité s'explique par la configuration même des couches électroniques de ces éléments (tab. 15). Les électrons de la couche 5*f*, la plus extérieure du nuage électronique, ne sont pas aussi bien localisés dans l'espace que ceux de la couche 4*f* des terres rares. Ils possèdent des énergies qui sont proches de celles des électrons des couches 6*d* et 7*s*. Ainsi, des échanges d'électrons se font facilement entre les couches 5*f*, 6*d* et 7*s*. Les actinides possédant peu d'électrons sur la couche 5f peuvent prendre des valences +3, +4, +5 ou +6 indifféremment car ils sont plus facilement extractibles. La couche 5f des actinides lourds (de Cm à Lr) mieux stabilisée par les électrons est moins sensible aux échanges d'électrons et c'est la valence +3 qui prédomine (DESCLAUX et FREEMAN, 1984; DAVID, 1984).

I-5.1.3.- Décroissance radioactive

I-5.1.3.1.- Les principaux isotopes naturels

Comme cela a été souligné au chapitre précédent, U et Th sont les deux seuls éléments naturels (tab. 16) de la série des actinides. Les autres proviennent soit de la décroissance radioactive naturelle, soit de bombardements neutronique tels qu'ils se produisent dans les réacteurs nucléaires.

TABLEAU 16 : PERIODE ET ABONDANCE DES ISTOPES NATURELS DE L'URANIUM ET DU THORIUM

Isotope	Période (années)	Abondance naturelle (%)
^{232}Th	$1,4.10^{10}$	100
^{234}U	$2,45.10^{5}$	0,0055
^{235}U	$7,04.10^{7}$	0,72
^{238}U	$4,46.10^{9}$	99,2745

I-5.1.3.2.- Les isotopes artificiels de U et Th

Les autres isotopes du thorium n'apparaissent pas en général car leur période est relativement courte. Néanmoins la décroissance radioactive naturelle des isotopes ^{235}U et ^{238}U donne naissance à une série d'isotopes du thorium, selon les réactions :

$$^{238}\underset{4,46.10^{9}\,a}{U} \xrightarrow{\alpha} {}^{234}\underset{24,1\,j}{Th} \xrightarrow{\beta^-} {}^{234m}\underset{1,17m}{Pa} \xrightarrow{\beta^-} {}^{234}\underset{2,45.10^{5}\,a}{U} \xrightarrow{\alpha} {}^{230}\underset{7,54.10^{4}\,a}{Th}$$

$$^{235}\underset{7,04.10^{8}\,a}{U} \xrightarrow{\alpha} {}^{231}\underset{1,03\,j}{Th} \xrightarrow{\beta^-} {}^{231}\underset{3,27.10^{4}\,a}{Pa} \xrightarrow{\alpha} {}^{227}\underset{21,77a}{Ac} \xrightarrow{\beta^-} {}^{227}\underset{18,72\,j}{Th}$$

La première chaîne de décroissance est utilisée notamment en géologie isotopique pour les datations de roches et de minéraux.

D'autre part, le ^{232}Th, irradié par des neutrons, évolue selon la réaction suivante pour donner l'^{233}U :

$$^{232}_{1,4.10^{10}\,a}\mathrm{Th} \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{233}_{22,3\,m}\mathrm{Th} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}_{27\,j}\mathrm{Pa} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}_{1,59.10^5\,a}\mathrm{U}$$

Cet isotope est fissile car il peut engendrer une réaction en chaîne, comme l'^{235}U. De plus, il présente un meilleur rendement pour les neutrons thermiques.

On peut noter que le ^{232}Th et le ^{238}U sont tous deux fertiles, c'est-à-dire qu'ils enfantent de nouveaux éléments fissiles.

I-5.3.3.- Production des isotopes radioactifs : Np, Pu, Am et Cm

Au début des années 40, les expériences nucléaires sur l'uranium et ses différents isotopes ont conduit les chercheurs à produire de nouveaux éléments de numéros atomiques supérieurs à U, à partir de bombardements neutroniques. Le Np, le Pu, l'Am et le Cm ont ainsi vu le jour. Les réactions qui aboutissent à ces éléments sont celles qui se produisent dans le cœur des réacteurs nucléaires. Les éléments qui en découlent sont appelés produits de transmutation.

1) Le neptunium est issu soit du ^{238}U, soit du ^{235}U selon les réactions (n = neutrons) :

$$^{238}_{4,49.10^9\,a}\mathrm{U} \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{239}_{23,5\,m}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta} {}^{239}_{2,355\,j}\mathrm{Np}$$

$$^{235}_{7,04.10^8\,a}\mathrm{U} \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{236}_{2,34.10^7\,a}\mathrm{U} \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{237}_{2,14.10^6\,a}\mathrm{Np}$$

En fait, il provient essentiellement de la décroissance radioactive du ^{241}Pu :

$$^{241}_{14,4\,a}\mathrm{Pu} \xrightarrow{\beta^-} {}^{241}_{432,2\,a}\mathrm{Am} \xrightarrow{\alpha} {}^{237}_{2,14.10^6\,a}\mathrm{Np}$$

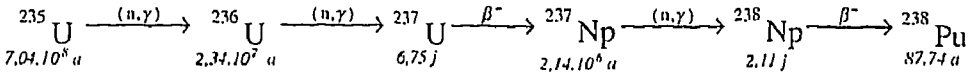
2) Le plutonium est utilisé, comme l'uranium, en tant que combustible des centrales nucléaires car son potentiel énergétique est considérable : 1 g de Pu équivaut à 1 tonne de pétrole. Sur les 5 principaux isotopes produits par les bombardements neutroniques au cœur du combustible, soient ^{238}Pu, ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu et ^{242}Pu, seuls le ^{239}Pu et ^{241}Pu possèdent cette capacité énergétique. Le ^{239}Pu représente aussi la plus grosse part du Pu dans les réacteurs, quelle que soit la filière de production envisagée (LEFEVRE, 1986). Il est le résultat de la réaction :

$$^{238}_{4,46.10^9}\mathrm{U} \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{239}_{23,5\,m}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{2,35\,j}\mathrm{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{2,41.10^4\,a}\mathrm{Pu}$$

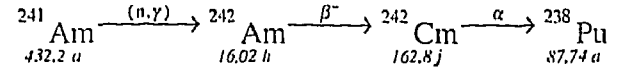
Le ^{239}Pu est aussi fissile comme l'^{235}U ou l'^{233}U. Mais lorsqu'il est heurté par un neutron, dans 28 % des cas, il n'éclate pas; il donne l'isotope supérieur ^{240}Pu. N'étant pas fissile, celui-ci donne à son tour le ^{241}Pu, plus avantageux que le ^{239}Pu car il fournit plus de neutrons (3,06 contre 2,9 en

moyenne) et le nombre de noyaux qui restent disponibles pour de nouvelles fissions est légèrement plus important (SAUTERON, 1965).

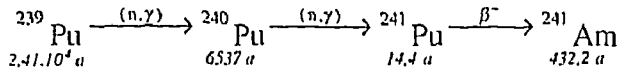
Le ^{238}Pu, peut provenir de deux réactions différentes. Il est produit soit à partir de l'^{235}U :



soit par décroissance radioactive de l'^{241}Am :



3) L'américium peut être défini comme un « transplutonien ». Il est en effet essentiellement produit lors de la décroissance radioactive du ^{239}Pu selon la réaction :



D'autres isotopes (^{242}Am, ^{243}Am, ^{244}Am) peuvent être engendrés au cours d'intenses irradiations neutroniques mais restent mineurs dans le cas des produits nucléaires.

4) Le curium

L'^{242}Am et l'^{244}Am sont tous les deux émetteurs β^- avec des périodes respectivement de 16 heures et 25 minutes. Ils donnent ainsi naissance au ^{242}Cm et ^{244}Cm.

I-5.2.- Géochimie aqueuse des actinides

Nous nous intéresserons ici plus particulièrement à l'uranium, qui est l'actinide le plus souvent étudié du fait qu'il participe pour une grande part, par son potentiel énergétique, à l'industrie nucléaire; ainsi qu'à ses « descendants », Th, Np, Pu et Am, actinides et radionucléides de longue période représentant la part la plus importante des déchets nucléaires.

I-5.2.1.- Etat de valence en milieu aqueux

I-5.2.1.1.- Le thorium

Il est le deuxième élément de la série des actinides. Il ne possède aucun électron sur la couche *5f*. Pour rejoindre la configuration électronique stable du radon, il doit perdre les deux électrons de la couche *6d* et les deux de la couche *7s*. C'est pourquoi on ne lui connaît qu'une seule valence (IV) quel que soit le milieu naturel (tab. 17). Cette seule valence, inhabituelle pour les actinides, s'explique aussi parce que le thorium est le seul à avoir 2 électrons sur la couche *6d*.

I-5.2.1.2.- L'uranium

Le plus connu des actinides depuis l'avènement de l'ère atomique, son abondance dans l'écorce terrestre est cependant trois fois moindre que celle du thorium (cf. § I-5.1.1.). Sa configuration électronique est [Rn] $5f^3\ 6d^1\ 7s^2$. Pour se retrouver dans une configuration plus stable, après avoir perdu les 3 électrons des couches 6d et 7s, il peut perdre les 3 électrons de la couche 5*f*. Seules les valences (IV) et (VI) existent réellement dans le milieu aquatique (ALLARD et al., 1980), (tab. 17, 18). LANGMUIR (1978) faisait remarquer que la valence (V) possédait un champ de stabilité non négligeable dans des eaux plutôt acides et réductrices (fig. 13). En général, la forme U(IV) domine dans les eaux réductrices et celle (VI) dans les eaux oxydantes. Si U(IV) prend la forme U^{4+} en solution, U(IV) à cause du nombre important d'électrons libres sur les couches extérieures, voit se fixer 2 atomes d'oxygène et prend la forme uranyle UO_2^{2+}.De même, U(V) prend la forme UO_2^{+}. Cela explique leur présence en milieu exclusivement oxydant.

I-5.2.1.3 Le neptunium

Les renseignements et les données fournies proviennent, pour Np, Pu et Am, de ALLARD et al. (1980), TANAKA et al.(1989) et KIM (1986).

Sa configuration électronique est [Rn] $5f^4\ 6d^1\ 7s^2$. Comme l'uranium, il pourra perdre 3, 4, 5 ou 6 électrons pour se retrouver dans une position proche de celle des gaz rares. Contrairement à l'uranium, la valence VI est beaucoup moins stable que la valence V. Par contre, la valence III n'apparaît que dans des conditions très réductrices et à pH inférieur à 6. La valence IV domine dans les eaux moyennement réductrices sous la forme Np^{4+} et la valence V est prédominante dans les eaux oxydantes sous la forme NpO_2^{+}. La valence VI n'existe qu'au-delà de la limite supérieure de stabilité de l'eau (tab. 17, 18 et fig. 14).

I-5.2.1.4.- Le plutonium

Sa configuration électronique est [Rn] $5f^6\ 6d^0\ 7s^2$. Quatre valences du plutonium sont connues, comme pour U et Np. Au fur et à mesure que la couche 5*f* se remplit, celle-ci devient plus stable. Il en résulte que les énergies pour libérer des électrons deviennent plus grandes. La valence III, qui apparaît après le départ des trois électrons des couches 6*d* et 7*s*, devient plus importante. Ainsi, la forme aqueuse Pu^{3+}, valence III, prédomine dans les eaux acides, alors que Pu^{4+}, valence IV, existe pour les eaux neutres et basiques. La valence V ne possède qu'un petit domaine d'existence, et n'apparaîtrait généralement que pour des eaux oxydantes acides. La valence VI, comme pour le neptunium, se situe dans la partie supérieure de la limite de stabilité de l'eau (tab. 17, 18 et fig. 15).

I-5.2.1.5.- L'américium

Sa configuration électronique est [Rn] $5f^7\ 6d^0\ 7s^2$. La valence (III) est la plus couramment rencontrée et la forme aqueuse Am^{3+} est la seule qui existe dans les eaux naturelles (tab. 17 et fig. 16).

TABLEAU 17 : VALENCES OBSERVEES ET, EN GRAS, CELLES STABLES DANS LES EAUX NATURELLES
(D'après les études de ALLARD et al., 1980 et DAVID, 1986)

Elément	Valence	Formes aqueuses (en gras, formes prédominantes)
Ac	III	**Ac^{3+}**
Th	IV	**Th^{4+}**
Pa	IV, V	**Pa^{4+}**, Pa^{5+}
U	III, IV, V, VI	U^{3+}, **U^{4+}**, UO_2^+, UO_2^{2+}
Np	III, IV, V, VI	Np^{3+}, **Np^{4+}**, **NpO_2^+**, NpO_2^{2+}
Pu	III, IV, V, VI	**Pu^{3+}**, **Pu^{4+}**, **PuO_2^+**, PuO_2^{2+}
Am	III, V, VI	**Am^{3+}**, AmO_2^+, AmO_2^{2+}
Cm	II, III, IV	Cm^{2+}, **Cm^{3+}**, Cm^{4+}
Bk	III, IV	**Bk^{3+}**, Bk^{4+}
Cf	II, III, IV	Cf^{2+}, **Cf^{3+}**, Cf^{4+}
Es	II, III	Es^{2+}, **Es^{3+}**
Fm	II, III	Fm^{2+}, **Fm^{3+}**
Md	II, III	Md^{2+}, **Md^{3+}**
No	II, III	No^{2+}, **No^{3+}**
Lr	III	**Lr^{3+}**

TABLEAU 18 : POTENTIELS D'OXYDO-REDUCTION POUR QUELQUES COUPLES D'ACTINIDES.
[a] : LIDE (1994); [b] Calculé à partir des données thermodynamiques de PHILLIPS et al. (1988).

Couple rédox	Réaction	$E°$ en Volt
Th^{4+}/Th	$Th^{4+} + 4e \leftrightarrow Th$	-1,899[a]
U^{3+}/U^{4+}	$U^{4+} + e \leftrightarrow U^{3+}$	-0,607[a]
U^{4+}/UO_2^+	$UO_2^+ + e + 4H^+ \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+0,612[a]
U^{4+}/UO_2^{2+}	$UO_2^{2+} + 2e + 4H^+ \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+0,327[a]
UO_2^+/ UO_2^{2+}	$UO_2^{2+} + e \leftrightarrow UO_2^+$	+0,062[a]
Np^{3+}/Np^{4+}	$Np^{4+} + e \leftrightarrow Np^{3+}$	+0,147[a]
Np^{4+}/NpO_2^+	$NpO_2^+ + e + 4H^+ \leftrightarrow Np^{4+} + 2H_2O$	+0,645[b]
Np^{4+}/NpO_2^{2+}	$NpO_2^{2+} + 2e + 4H^+ \leftrightarrow Np^{4+} + 2H_2O$	+0,940[b]
NpO_2^+/ NpO_2^{2+}	$NpO_2^{2+} + e \leftrightarrow NpO_2^+$	+1,235[b]
Pu^{3+}/Pu^{4+}	$Pu^{4+} + e \leftrightarrow Pu^{3+}$	+1,006[a]
Pu^{4+}/PuO_2^+	$PuO_2^+ + e + 4H^+ \leftrightarrow Pu^{4+} + 2H_2O$	+1,100[b]
Pu^{4+}/PuO_2^{2+}	$PuO_2^{2+} + 2e + 4H^+ \leftrightarrow Pu^{4+} + 2H_2O$	+1,031[b]
PuO_2^+/ PuO_2^{2+}	$PuO_2^{2+} + e \leftrightarrow PuO_2^+$	+0,962[b]
Am^{3+}/Am^{4+}	$Am^{4+} + e \leftrightarrow Am^{3+}$	+2,600[a]

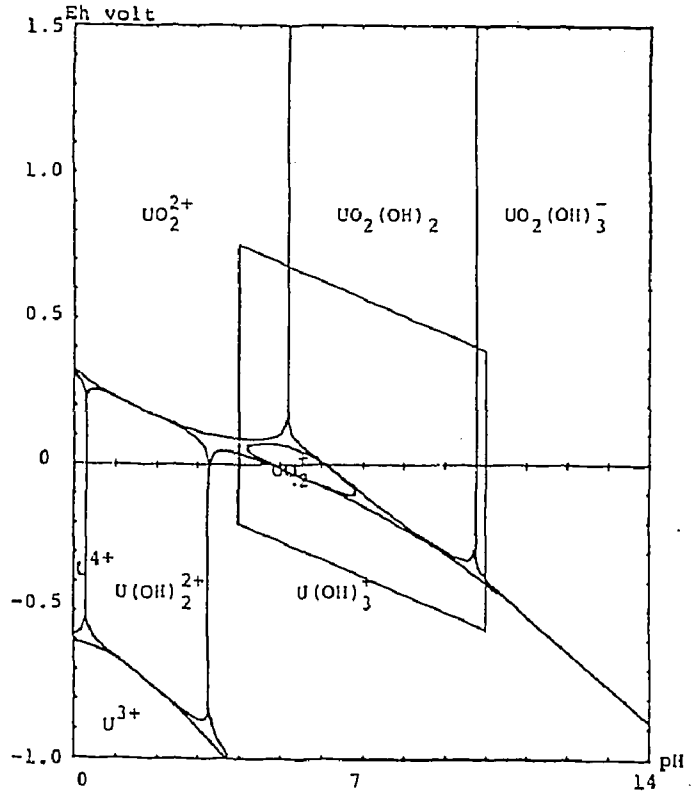


Figure 13 : Diagramme Eh-pH de l'uranium avec les différents domaines d'existence des formes aqueuses de U(III), U(IV), U(V) et U(VI). $pCO_2 = 0$. Le parallélogramme symbolise le domaine des eaux naturelles. D'après JENSEN (1982).

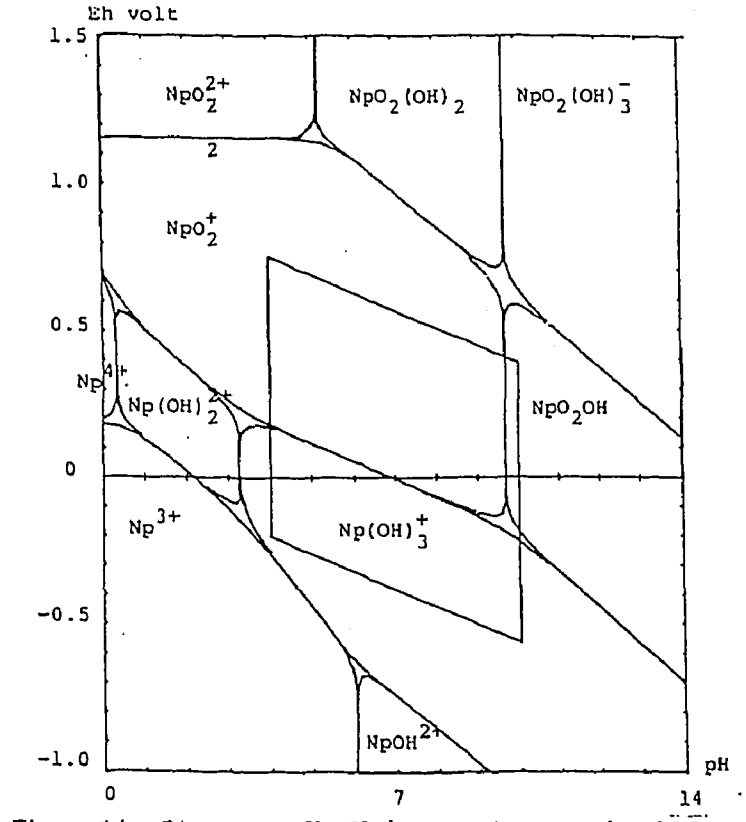


Figure 14 : Diagramme Eh-pH du neptunium avec les différents domaines d'existence des formes aqueuses de Np(III), Np(IV), Np(V) et Np(VI). $pCO_2 = 0$. Le parallélogramme symbolise le domaine des eaux naturelles. D'après JENSEN (1982).

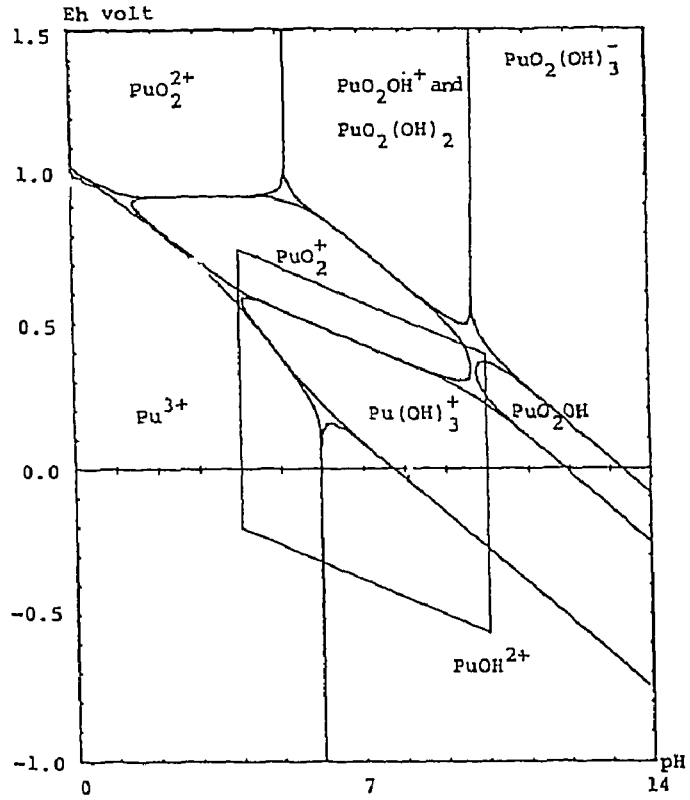


Figure 15 : Diagramme Eh-pH u plutonium avec les différents domaines d'existence des formes aqueuses de Pu(III), Pu(IV), Pu(V) et Pu(VI). pCO_2 = 0. Le parallélogramme symbolise le domaine des eaux naturelles. D'après JENSEN (1982).

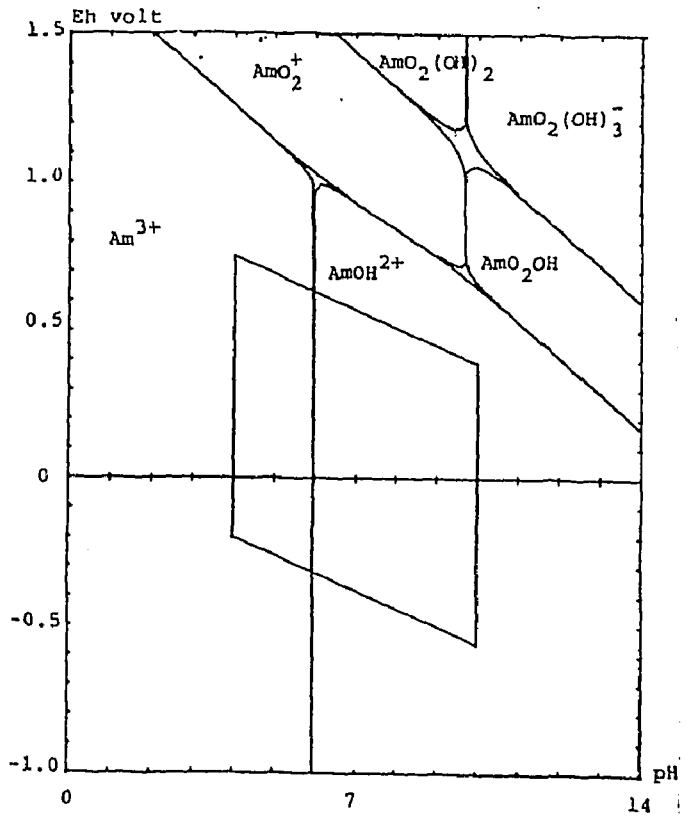


Figure 16 : Diagramme Eh-pH de l'américium avec les différents domaines d'existence des formes aqueuses de Am(III), Am(V) et Am(VI). pCO_2 = 0. Le parallélogramme symbolise le domaine des eaux naturelles. D'après JENSEN (1982).

I-5.2.2.- Données thermodynamiques

I-5.2.2.1 Enthalpie, entropie et énergie libre

La banque de données thermodynamique de l'Agence pour l'Energie Nucléaire de l'O.C.D.E. (TDB ou Thermochemical Data Base) fournit une compilation très complète des valeurs des différentes constantes thermodynamiques des complexes aqueux, gazeux ou solides, mesurées ou calculées par les nombreux auteurs. A cette base s'ajoute une série d'ouvrages en préparation dont le premier volume, *Chemical Thermodynamics of Uranium* (GRENTHE et al., 1992) propose une critique et une discussion des données disponibles et établit une sélection des valeurs d'entropies, d'enthalpies, d'énergies libres et des constantes de réaction présentées dans la littérature.

Les composés aqueux choisis dans cette étude figurent les complexes inorganiques formés des espèces anioniques OH^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, H_2PO^{4-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-, Cl^- et F^- et des ions simples U^{4+}, UO_2^{2+}, Th^{4+}, Np^{4+}, NpO_2^+, Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^+, Am^{3+}. Les composés solides sélectionnés sont ceux dont les données thermodynamiques sont bien connues et qui sont les plus représentatifs des phases pouvant apparaître dans le milieu naturel.

Les valeurs thermodynamiques non connues pour les espèces aqueuses ont été calculées comme suit :

- pour les énergies libres de formation $\Delta G_f°$, il existe une relation linéaire entre la valeur de cette énergie pour un complexe et le nombre du ligand n qui lui sont attachés (fig. 17). Si on connait la valeur de $\Delta G_f°$ pour n égal à 1 ou 2, il est possible de la calculer pour n égal à 3, 4, 5 voire 6, par interpolation de la droite.
- pour l'enthalpie de formation $\Delta H_f°$, de la même manière que pour $\Delta G_f°$, il existe une relation linéaire entre énergie libre et enthalpie lorsque le nombre de ligands du complexe considéré augmente (PHILLIPS et al., 1988). On peut ainsi approximer l'enthalpie de formation avec une marge d'erreur raisonnable (fig. 18).
- l'entropie de formation $S_f°$ a été calculé à partir de l'équation :

$$\Delta G_f^o = \Delta H_f^o - T_r.S_f^o$$

avec T_r température de référence soit 298,15°K.

La sélection des valeurs des constantes thermodynamiques ainsi que les résultats des calculs sont présentés dans l'Annexe I, par élément. La sélection des valeurs des constantes pour les composés solides est donnée à part dans l'Annexe I.

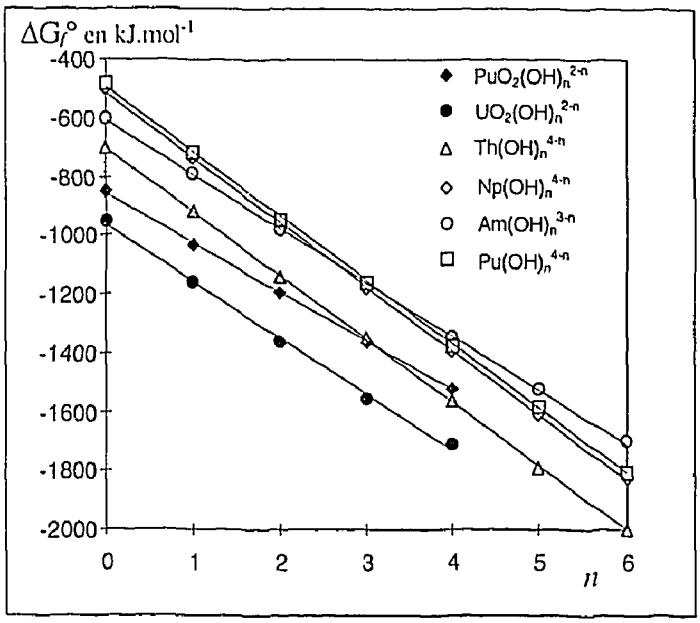


Figure 17 : Energies libres de Gibbs $\Delta G_f°$ des complexes hydroxylés de différents actinides en fonction du nombre de ligands (OH)⁻ liés au complexe considéré (d'après la Thermochemical Data Base de l'OCDE-AEN).

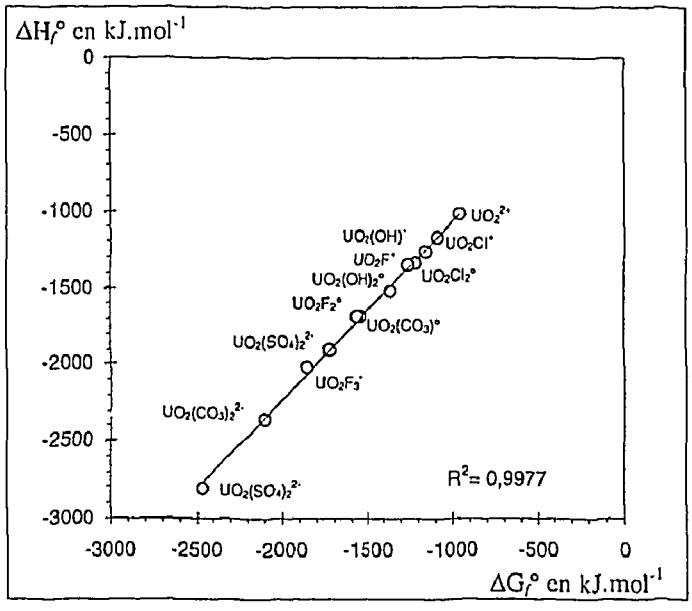


Figure 18 : Enthalpie de formation $\Delta H_f°$ de plusieurs complexes d'uranyle (UO_2^{2+}) en fonction de leur énergie libre (d'après les données de GRENTHE et al., 1992).

I-5.2.2.2.- Constantes de complexation

Lorsqu'un actinide s'hydrate et passe en solution, il peut soit rester sous forme libre ou se retrouver complexé par un ligand organique ou inorganique selon la réaction réversible :

$$An^{a+} + nL^{b-} \Leftrightarrow An(L)_n^{a-nb}$$

avec n le nombre de ligand L, a et b valences de l'actinide et du ligand, respectivement.

On peut définir une constante de complexation β_{nL} donnée par l'équation suivante :

$$\beta_{nL} = \frac{\gamma_{An(L)_n^{a-nb}}\left[An(L)_n^{a-nb}\right]}{\gamma_{An^{a+}}\gamma_{L^{b-}}^{n}\left[An^{a+}\right]\left[L^{b-}\right]^n}$$

avec γ le coefficient d'activité des différentes espèces aqueuses présentes.

Pour recalculer la constante de complexation à 90°C, nous utiliserons l'équation d'HELGESON (1967) qui est une approximation de l'équation de prédiction de cette constante à température T quelconque (HELGESON, 1969) puisqu'elle ne fait pas intervenir la capacité calorifique. Cette équation a déjà été décrite dans le chapitre 4 consacré aux terres rares. Les tableaux de l'Annexe I présentent les résultats.

I-5.2.3.- Les actinides dans les différents milieux aquatiques

I-5.2.3.1.- Influence des phases solides sur la concentration des espèces aqueuses

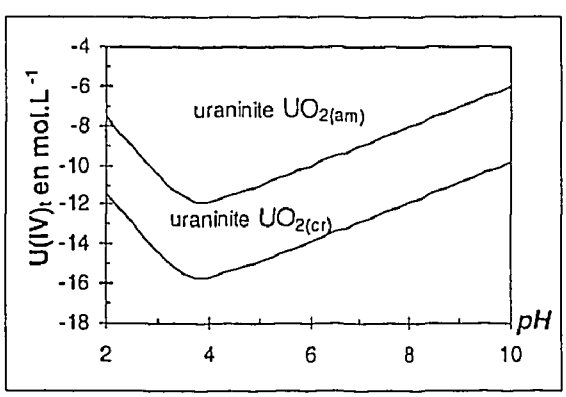


Figure 19 : Domaine de stabilité à 25°C de l'uraninite cristallisée et amorphe (calculé d'après les données de GRENTHE et al., 1992).

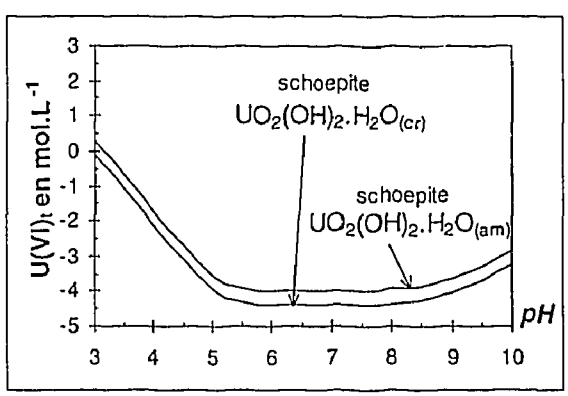


Figure 20 : Domaine de stabilité à 25°C de la schœpite cristallisée et amorphe (calculé d'après les données de BRUNO et SANDINO, 1989).

Nous avons vu dans le paragraphe précédent comment, pour un seul élément, plusieurs espèces aqueuses de valence différentes pouvaient exister, en fonction des conditions Eh-pH. La concentration de ces espèces dans les eaux naturelles va être dépendante des formes solides susceptibles de précipiter.

Pour l'uranium, U^{4+} qui est le plus stable en milieu réducteur, apparaît très peu soluble dans les eaux naturelles car il précipite sous forme d'uraninite UO_2 (fig. 19) ou de coffinite $USiO_4$. Pour un pH de 6 à 8, moyenne dans les eaux salines ou douces réductrices, la concentration à saturation pour l'uraninite en U^{4+} n'excéderait pas 10^{-12} à 10^{-15} mol.kg^{-1}, soit 0,24 ng à 0,24 pg par litre. LANGMUIR (1978) a cependant montré que les ions fluor ou phosphate

augmentaient la solubilité de l'ion U^{4+} respectivement à pH inférieur à 4 et à pH 6 en l'empêchant de précipiter par complexation.

L'uranium U(VI) prend la forme « dioxouranium » UO_2^{2+} en solution. La schœpite $UO_2(OH)_2.H_2O$ cristallisée ou amorphe, est le minéral hydroxylé le plus souvent évoqué pour définir la solubilité de l'ion UO_2^{2+}. D'après la figure 20, entre pH 6 et 8, la concentration à saturation de l'ion UO_2^{2+} pour la schœpite cristallisée est de l'ordre de $10^{-4,5}$ mol.kg^{-1}, soit 7,5 mg par litre. Cela explique la grande mobilité de l'uranium(VI) dans les eaux naturelles. MIYAHARA (1993) a étudié l'influence des ligands inorganiques sur la solubilité de l'uranium. A partir de calculs et des modèles établis, il remarque que les ions sulfates, fluor et carbonates augmentaient la solubilité de l'ion UO_2^{2+}, alors que les ions phosphates la diminuaient. FALCK et HOOKER (1991) ont rappelés que la solubilité de l'uranium, dans le milieu naturel, était souvent contrôlée par la formation de minéraux phosphatés comme la vivianite $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$ capable d'incorporer l'uranium.

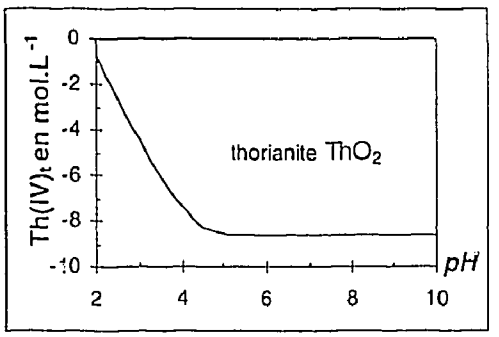


Figure 21 : domaine de stabilité à 25°C de la thorianite cristallisée (D'après les données de ÖSTHOLS et al., 1994).

Le thorium n'existe que sous la valence Th(IV). Les espèces minérales où le thorium apparaît comme espèce majeure sont rares : thorianite ThO_2 ou thorite $ThSiO_4$. La source principale de thorium sont les monazites (Ce, La, Y, Th)PO_4 contenant parfois plus de 20 % de ThO_2 (LANGMUIR et HERMAN, 1980). Le thorium en solution est connu pour être très peu mobile. A des pH correspondant à des milieux naturels, la réaction :

$$ThO_2 + 2H_2O \leftrightarrow Th(OH)_4$$

avec une constante de réaction $K = 10^{-8,59}$, contrôle la solubilité du thorium (ÖSTHOLS et al., 1994). La figure 21 montre que la concentration de thorium à saturation est de $2,6.10^{-9}$ mol.kg^{-1} pour une large gamme de pH, soit 0,6 mg par litre.

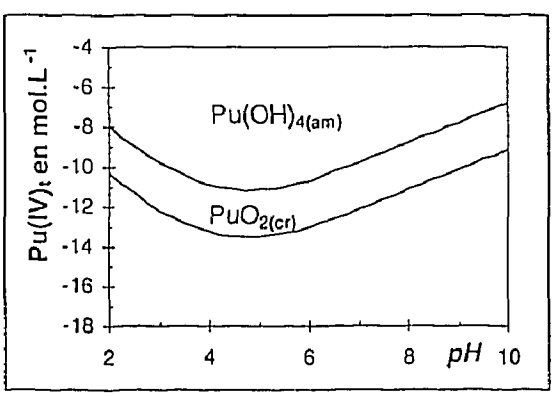


Figure 22 : Domaines de stabilité 25°C de l'oxydes $PuO_{2(cr)}$ et hydroxyde $Pu(OH)_{4(am)}$ de Pu(IV) (d'après les données de KIM et KANELLAKOPULOS, 1989; et SIEGEL et al., 1991).

Les domaines d'existence des composés solides de Np, Pu ou Am n'ont été étudiés que récemment par rapport aux minéraux uranifères ou thorifères dont on connaît l'existence depuis plus d'un siècle.

Le plutonium, comme cela a été rappelé dans le paragraphe I-5.2.1.4, possède plusieurs états de valence en milieu aqueux naturel. La valence (IV) est la plus communément citée car son domaine de stabilité Eh/pH recouvre en grande partie celui des eaux naturelles (KIM, 1986). KIM et KANELLAKOPULOS (1989) ont donné les constantes de solubilité mesurées expérimentalement pour les solides PuO_2 et $Pu(OH)_4$. Comme l'U(IV) ou le Th(IV), le Pu(IV) serait très peu soluble à des gammes de pH représentatives des conditions naturelles. La limite de stabilité de l'hydroxyde de Pu(IV) est de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-12} mol.kg^{-1} soit 2,4 pg à 0,24 ng par litre (fig. 22).

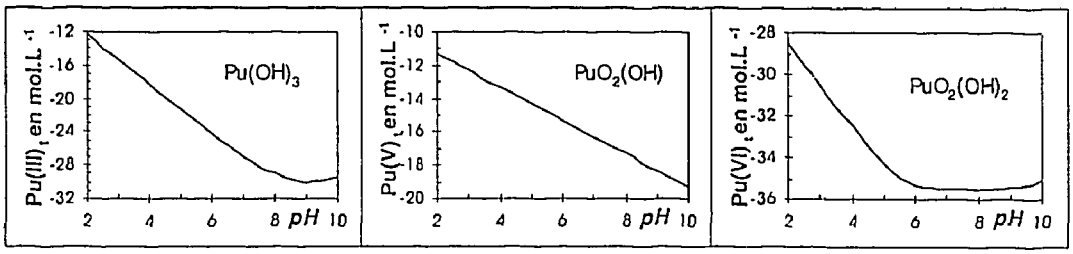


Figure 23 : Domaines de stabilité à 25°C des hydroxydes du Pu(III), Pu(V) et Pu(V) (d'après les données de RAI et SERNE, 1977; SIEGEL et al., 1991 et SCHWEINGRUBER, 1981).

Le Pu(III) qui est la forme aqueuse dominante du plutonium à pH acide et en milieu réducteur et oxydant, est aussi peu mobile que le Pu(IV). Le Pu(V) et le Pu(VI) qui n'apparaissent en général qu'en milieu très oxydant, sont très insolubles (fig. 23).

La stabilité des composés solides du neptunium et de l'américium a surtout été étudiée dans des milieux carbonatés (MAYA,1983, NECK et al., 1994). Grâce aux données thermodynamiques fournies par PHILLIPS et al. (1988) et SCHWEINGRUBER (1981), les domaines de stabilité de l'oxyde NpO_2 et l'hydroxyde $Np(OH)_4$ du Np(IV), espèce majeure des eaux naturelles réductrices, ont pu être établis (fig. 24).

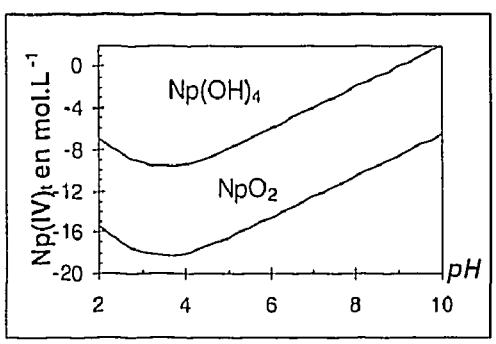


Figure 24 : Domaines de stabilité à 25°C de l'oxyde et hydroxyde de Np(IV) (calculs d'après les données de PHILLIPS et al., 1988 et SCHWEINGRUBER, 1981).

On peut remarquer la similitude du diagramme avec celui du Pu(IV). La solubilité du Np(IV) devient plus importante dans la mesure où on considère qu'elle est uniquement contrôlée par l'hydroxyde $Np(OH)_4$. A pH 8, la concentration en Np(IV) en solution à saturation approche les 10^{-4} mol.kg^{-1} soit 23,7 mg par litre. MAYA (1982) puis NECK et al. (1994) ont étudié la stabilité du Np(V) en milieu $NaClO_4$ avec une pression partielle de CO_2 de $10^{-3,5}$ atm. Leurs expériences ont montré que le Np(V) était en équilibre avec une phase solide composée $NaNpO_2CO_3$ dont la limite inférieure de stabilité avoisinait les 10^{-4} mol.kg^{-1} (fig. 25). Dans les deux cas de figure énoncés ici, le neptunium montre une mobilité non négligeable possible dans les eaux naturelles.

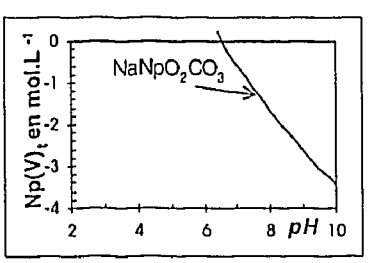


Figure 25 : Domaine de stabilité à 25°C du composé solide $NaNpO_2CO_3$ avec $[Na^+]=10^{-4}$ M, $[CO_3]_t=5.10^{-3}$ M (d'après les données de NECK et al., 1994).

L'américium ne possède qu'un seul état, l'Am(III), thermodynamiquement stable dans le milieu naturel. Ce caractère dissemblable des autres actinides légers étudiés précédemment fait qu'on a rapproché son comportement de celui des terres rares légères. KIM et al. (1990) ont notamment travaillé parallèlement sur la spéciation aqueuse de Am et Nd et le contrôle de ces éléments par des phases solides carbonatées. La figure 26 reprend les résultats obtenus par MEINRATH et KIM (1989). La solubilité de l'américium qui est élevée à pH acide diminue rapidement vers des pH neutres et basiques où elle devient minimale à 10^{-10} mol.kg^{-1} soit 24 ng par litre pour le composé $AmOHCO_3$. Le composé $Am_2(CO_3)_3$ possède une stabilité plus restreinte. MEINRATH et KIM (1989) ont

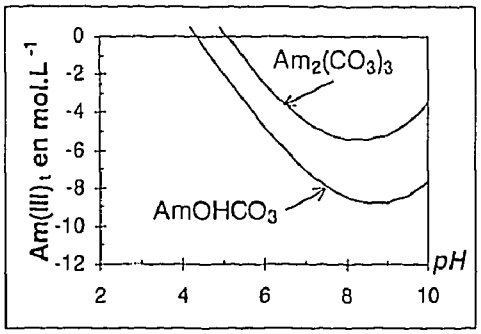


Figure 26 : Domaines de stabilité à 25°C des composés solides $Am_2(CO_3)_3$ et $AmOHCO_3$, (d'après les données de MEINRATH et KIM, 1989). $pCO_2 = 10^{-3.5}$ atm.

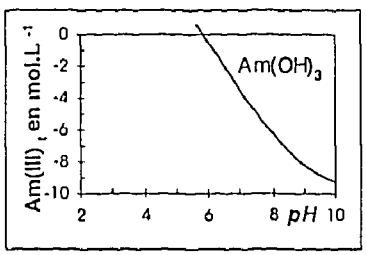


Figure 27 : Domaine de stabilité à 25°C de l'hydroxyde $Am(OH)_3$, (d'après les données de EWART et al., 1986).

montré qu'une concentration en carbonates plus élevée que celle atmosphérique entraîne la formation de complexes carbonatés aqueux de l'américium, donc favorise la précipitation de composés solides essentiellement carbonatés.

EWART et al. (1986) ont proposé d'introduire le composé solide hydroxylé $Am(OH)_3$ dans l'étude de la solubilité de l'américium en milieu naturel (fig. 27). Pour eux, l'hydroxyde d'Am contrôle la solubilité de l'américium à des pH supérieurs à 9,5.

En conclusion du panorama des connaissances sur le contrôle de la solubilité des actinides en milieu aqueux qui a été proposé ici, on peut remarquer que des phases simples sont capables de précipiter très vite, abaissant considérablement la solubilité des éléments.

Cependant, comme cela a été signalé avec l'uranium et le thorium, des minéraux plus complexes ont la capacité d'incorporer dans leur réseau cristallisé les actinides. Cet aspect n'a peu ou pas été abordé dans la littérature dans la mesure où la concentration des transuraniens dans les eaux est pratiquement indécelable ou très basse (cf. § I-5.2.3.3.). De plus, l'apparition des transuraniens dans l'environnement est récente (années 50, issus des retombées des premières explosions atomiques en surface) ce qui rend prématurée leur incorporation dans des minéraux à cinétiques de cristallisation lente. Les études de l'impact des transuraniens dans le milieu naturel ont montré que ceux-ci étaient surtout piégés dans les sédiments marins, lacustres et fluviatiles (ALBERTS et ORLANDINI, 1981; BOUST, 1986; ORLANDINI et al., 1990).

I-5.2.3.2.- Uranium et thorium dans les eaux naturelles

Il est possible de donner des concentrations moyennes des actinides dans l'eau de mer mais cela ne reflète pas l'hétérogénéité des concentrations observables. En effet, l'eau de mer est un système non équilibré du point de vue des conditions d'oxydo-réduction qui y règnent (STUMM et MORGAN, 1981). Les eaux de surface et profondes peuvent présenter de nombreux états d'oxydo-réduction en fonction de la richesse en oxygène dissous et en matière organique.

Pour l'uranium, il existe un consensus qui permet de donner une gamme réduite des concentrations moyennes fournies dans la littérature. Le thorium ne possède lui qu'un seul état d'oxydation et il est plus facile d'obtenir des concentrations précises même si les analyses deviennent plus difficiles de par la faible quantité présente en solution (tab. 19).

TABLEAU 19 : MOYENNE DES CONCENTRATIONS EN $\mu g.l^{-1}$ DE U ET Th DANS LES EAUX NATURELLES
(D'après [a] GASCOYNE, 1992; [b] LANGMUIR et HERMAN, 1980)

	Eau de mer	*Eaux de surface*	*Eaux souterraines*
U[a]	3,3	0,01-5	0,1-50
Th[b]	0,00033 - 0,00064	0,009-0,4	0,2-2

La valeur moyenne 3,3 $\mu g.L^{-1}$ pour l'uranium en milieu marin peut être placée entre la limite de solubilité de la schœpite et de l'uraninite (cf. § I-5.2.2.1) ce qui reflète le caractère rédox hétérogène des eaux marines. LANGMUIR et HERMAN (1980) avaient remarqué que la faible quantité de thorium dans l'eau de mer dépassait cependant la limite de solubilité de la thorianite ThO_2 égale à 0,00001 $\mu g.L^{-1}$. Ces auteurs en avaient conclu que les espèces anioniques complexaient le thorium et formaient des composés stables augmentant ainsi sa concentration en solution. ÖSTHOLS et al. (1994) ont montré que la limite de solubilité de la thorianite était plus élevée que celle prévue par LANGMUIR et HERMAN (1980). On peut penser que la précipitation de minéraux ou phases solides plus complexes (carbonates, phosphates ou silicates) induit les faibles concentrations mesurées. Les concentrations moyennes des eaux douces se recoupent beaucoup plus pour U et Th. En fait, lors de l'altération des roches et la dissolution des minéraux, l'uranium et le thorium peuvent être mobilisés selon deux processus différents. OSMOND et IVANOVICH (1992) expliquent que l'espèce Th^{4+} comme Ti^{4+} ou Zr^{4+} s'adsorbe facilement sur les surfaces des minéraux et est piégée et transportée par des colloïdes ou des minéraux insolubles. L'uranium est véhiculé par des ions complexants mais peut évidemment s'adsorber sur des particules.

I-5.2.3.3.- Plutonium, Neptunium et Américium

Il existe trois sources principales des transuraniens dans l'environnement : les retombées des essais militaires, les disséminations accidentelles liées aux activités nucléaires civiles (fonctionnement des centrales, retraitement, stockage) et la production naturelle par décroissance radioactive.

Cette dernière source reste anecdotique. Par exemple, pour le plutonium, le plus souvent dosé puisqu'il est le transuranien le plus utilisé dans l'industrie nucléaire, le rapport $^{239}Pu/^{238}U$ est d'environ 10^{-12} (GUILLAUMONT et ADLOFF, 1992). On considère ici que la production de ^{239}Pu par réactions neutroniques sur le ^{238}U est à l'état stationnaire à l'échelle géologique. Pour 1 g de roche contenant 1 ppm d'U, cela équivaut à la présence de quelques milliers d'atomes de Pu.

Le plutonium anthropique libéré dans le milieu naturel était estimé à 7700 kg ou 5800 kg selon les auteurs (résumé par KIM, 1986). GUILLAUMONT et ADLOFF (1992) avançaient le chiffre de 4200 kg.

Si le plutonium est actuellement couramment dosé, peu d'analyses sont effectuées pour l'américium. Les données sur le neptunium manquent dans la mesure où l'analyse par spectrométrie alpha, après filtrations successives des solutions, est contrainte par des seuils de détection nécessitant des concentrations importantes en Np. En effet, l'activité massique du ^{237}Np est 100 fois moins élevée que celle du ^{239}Pu et 5000 fois moindre que celle de ^{241}Am.

Les résultats présentés dans le tableau 20 montrent une disparité des concentrations. Ceci est dû à la situation des points de prélèvements. Pour les eaux souterraines, les solutions échantillonnées sont proches d'un site d'enfouissement de déchets de faible activité (COWAN et al., 1985). Pour les eaux de surface (lacs et rivières), les échantillons ont été prélevés dans un lac à proximité du Oak Ridge National Laboratory, U.S.A., spécialisé en radiochimie. Les eaux naturelles ne sont cependant pas les réservoirs principaux puisque GUILLAUMONT et ADLOFF (1992) remarquaient que les teneurs dans les sédiments lacustres et marins sont 5 et 100 fois plus importantes, respectivement.

TABLEAU 20 : CONCENTRATIONS DE Pu ET Am DANS LES EAUX NATURELLES
(D'après [a] GUILLAUMONT et ADLOFF, 1992; [b] MATKAR et PILLAI, 1990; [c] BONDIETTI et SWEETON, 1976; [d] ALBERTS et ORLANDINI, 1981; [e] COWAN et al., 1985)

	Eau de mer		Lacs et rivières		Eaux souterraines	
	$\mu Bq.L^{-1}$	10^{-15} g.L^{-1}	$\mu Bq.l^{-1}$	10^{-15} g.L^{-1}	$\mu Bq.L^{-1}$	10^{-15} g.L^{-1}
Pu	37[a]	16[a]	3,7-18,5[a]	1,6-8[a]	515-3700[e]	230-1640[e]
	96-200[b]	43-89[b]	435-1140[e]	190-500[e]		
			0,37-14[d]	0,16-6,3[d]		
Am			< 1,5[d]	< 0,01[d]	190-525[e]	1,5-4[e]

I-5.2.4.- Spéciation des actinides : calculs et observations naturelles

I-5.2.4.1.- Uranium

Dans un travail rassemblant les différentes données et observations faites auparavant, LANGMUIR (1978) présentait des diagrammes de modélisation de la spéciation de l'uranium en solution ainsi que des comparaisons avec le milieu naturel. Selon cet auteur, pour U(IV), les complexes fluorés dominent à pH très acide, les complexes hydroxylés de pH 3 à pH basique. Pour l'U(VI), la forme complexée $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$ est la plus stable entre pH 4 et 8, avec une somme des ions phosphates égale à 10^{-6} mol.L^{-1}. Les complexes carbonatés prédominent à pH supérieur à 8 (pour une pression partielle de CO_2 de $10^{-2,5}$ atm.) et l'espèce UO_2F^+ à pH inférieur à 4 (pour une concentration en fluor de $1,5.10^{-5}$ mol.L^{-1}). Nous n'aborderons pas ici l'existence de complexes polynucléaires $(UO_2)_n.(OH)_m^{2n-m}$ qui ne se forment que pour des concentrations en U(VI) supérieures à 10^{-5} mol.L^{-1}, limite de solubilité de la schœpite.

Pour l'uranium(IV) peu soluble, il est difficile d'établir une spéciation précise, les études thermodynamiques montrant que, travaillant à des concentrations significatives pour que ces études soient exploitées, l'uranium(IV) précipite à pH supérieur à 5. Pour LANGMUIR (1978), les complexes fluorés apparaissent à pH inférieur à 4 et les formes stables de U^{4+} sont $U(OH)_4°$ et $U(OH)_5^-$, à pH supérieur à 3.

NGUYEN-TRUNG et al. (1992) fournissaient un ordre de stabilité des liaisons entre ligands et ion uranyle, d'après des études de spectres Raman en faisant varier concentrations et nature des ligands à différents pH. Ils indiquaient que, du fort au plus faible, l'ordre des ligands étaient : $OH^- > CO_3^{2-} > F^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$. La place des ions phosphates n'avait pas été discuté mais les travaux de LANGMUIR (1978) semblent prouver leur importance en tant que ligands complexants de l'U(VI).

La complexation avec des espèces organiques ne sera pas abordée dans ce mémoire, mais on peut signaler que celle-ci n'est pas négligeable. GASCOYNE (1992) soulignait le caractère chélateur et complexant des acides humiques et fulviques. Les complexes humiques d'uranyle UO_2^{2+} sont insolubles à pH inférieur à 6 et la matière organique en suspension joue un rôle important dans l'immobilisation et le dépôt d'uranium. On peut noter que l'ion CO_3^{2-} est un ligand fort qui inhibe les liaisons entre U et les acides organiques humiques, à pH supérieur à 8 (MOULIN et al. (1992)..

Depuis ces dernières années, en prévision d'éventuels stockages souterrains de déchets nucléaires comme les déchets vitrifiés ou directement les barres d'uranium, de nombreuses études

sont menées dans les pays concernés (Suède, Allemagne, Suisse, Angleterre, Etats-Unis, Japon, Espagne, France). Les travaux portent, pour la plupart des programmes de recherche communs européens ou internationaux, sur un ou plusieurs sites, afin d'évaluer par calculs ou méthodes d'analyse directes et indirectes la spéciation des actinides. La spéciation de l'uranium a fait l'objet de nombreuses publications. Par exemple, HIGGO et al. (1990) montrent que pour des eaux souterraines traversant des terrains sédimentaires, les complexes carbonatés dominent. Ces observations rejoignent celles de READ et HOOKER (1992), dont les résultats présentés portent sur les mêmes sites, SCHWEINGRUBER (1981) pour des eaux granitique, SUSKI et al. (1991) pour des eaux de roches cristallines, BRUNO et al. (1991) et MIEKELEY et al. (1993) pour des eaux issues de sites miniers uranifères. BRUNO et al. (1992) mentionnaient la présence du complexe $UO_2(HPO_4)^\circ$ mais discutaient son existence. ANDERSSON (1989) a montré, dans des calculs de spéciation, que des complexes phosphatés (notamment $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$) intervenaient principalement dans la spéciation de l'uranium.

MIYAHARA (1993), à l'aide de la AEN-Thermochemical Data Base, base de données thermodynamiques, a étudié l'influence des ligands inorganiques sur la concentration de U en solution. En condition oxydante, pour Eh supérieur à 0,590 V, la solubilité de l'uranium est plus sensible à la présence des ions carbonates, avec des concentrations supérieures à $5{,}6.10^{-4}$ mol.L^{-1}, à pH 9. Lorsque la somme des ions carbonates dépasse 3.10^{-3} mol.L^{-1}, l'uranium devient moins soluble avec l'apparition de phases solides carbonatées. Le phénomène se produit aussi avec une concentration en ions phosphates supérieure à 10^{-5} mol.L^{-1}, la solubilité étant contrôlée par une phase solide phosphatée. En condition réductrice, pour Eh inférieur à -0,235 V, l'ion fluor accroît à pH 4, la solubilité de U pour des teneurs en fluor de $3{,}2.10^{-4}$ mol.L^{-1}. A l'inverse, la présence de silice aqueuse (acide silicique H_4SiO_4) à plus de 6.10^{-4} mol.L^{-1} abaisse la solubilité de U.

I-5.2.4.2.- Thorium

Les travaux de LANGMUIR et HERMAN (1980) synthétisent les connaissances sur les formes du thorium dans les eaux naturelles. Selon ces auteurs, l'espèce $Th(OH)_4^\circ$ compose 100 % du thorium à pH supérieur à 8, l'espèce $Th(HPO_4)_3^{2-}$ domine à pH compris entre 5 et 7, le complexe ThF_2^{2+} domine de pH 2 à 4 puis le complexe $Th(SO4)_2^\circ$ prend le relais à pH inférieur à 3.

Ces observations ont d'ailleurs été reproduites par différents auteurs lors d'études de spéciation dans des eaux souterraines de sites de références analogues aux futurs sites de stockage (SCHWEINGRUBER, 1981; READ et HOOKER, 1989; BRUNO et al., 1991).

I-5.2.4.3.- Neptunium, Plutonium, Américium

Bien que le neptunium et le plutonium puissent exister en solution sous plusieurs valences, leur spéciation sera abordée dans ce paragraphe sans distinction entre ces valences.

KIM (1986) proposait un classement des capacités de complexation que possèdent les ligands inorganiques, pour les transuraniens : $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > Cl^-$. Cette présentation non exhaustive s'appuie sur des observations dans le milieu naturel et d'expériences de laboratoire. Cet auteur signale que la capacité de complexation du ligand F^- ne doit pas non plus être délaissée, mais son influence dans l'environnement est négligeable car ses concentrations sont faibles. On peut alors se demander selon quels critères il place l'ion phosphate en troisième position, alors que ce ligand montre globalement des concentrations inférieures à celles du fluor dans les eaux naturelles.

Des essais de spéciation ont été entrepris à partir de compositions d'eaux naturelles. NASH et al. (1988) ont recueilli des eaux présentant des compositions variées en éléments

majeurs dissous. A l'aide de codes de calculs, ils ont défini une spéciation pour l'américium. L'analyse des tests concluait à la prédominance des espèces carbonatées. SIEGEL et al. (1991) donnaient pour le plutonium une dominance des espèces carbonatées et hydroxylées dans une eau souterraine de référence. VUORINEN et LEINO-FORSMAN (1992) ont réalisé des tests de spéciation des actinides sur le programme de modélisation géochimique EQ3/6, pour des eaux de référence. Ils en ont déduit entre pH 6 et 10 les faits suivants :

Pour Np, en milieu réducteur, la stabilité des espèces phosphatées et hydroxylées $Np(OH)_4°$ et $Np(HPO_4)_5^{6-}$ est majeure;

- en milieu oxydant : stabilité du complexe $NpO_2(CO_3)^-$ et la forme libre NpO_2^+;

Pour Pu, en milieu réducteur, les complexes $Pu(CO_3)^+$, $Pu(OH)_4^-$ et la forme libre Pu^{3+} dominent.

- en milieu oxydant, on assiste à une stabilité des complexes $Pu(OH)_4°$ et $Pu(HPO_4)_4^{4-}$;

Pour Am, en milieu réducteur comme oxydant, les complexes $Am(CO_3)^+$, $Am(CO_3)_2^-$ et $Am(OH)_3°$ dominent.

Il semblerait que les ions carbonates représentent les ligands inorganiques les plus importants, si les ions hydroxydes ne sont pas considérés. Cependant, les ions phosphates ne doivent pas être délaissés simplement parce qu'ils n'ont pas fait l'objet de recherches poussées en matière de complexation. Leur intégration dans des modèles de spéciation nécessiterait d'orienter les études de spéciation des actinides et transuraniens en particulier.

I-5.2.5.- Modélisation de la spéciation des actinides

La description de spéciation a été proposée par de nombreux auteurs en fonction de solution type (ALLARD et al., 1980; WANNER, 1985; ANDERSSON, 1989; NASH et al., 1988) ou à partir de compositions d'eaux naturelles (BONDIETTI et SWEETON, 1977; COWAN et al., 1985; BRUNO et al., 1989; KIM et al., 1990; VUORINEN et LEINO-FORSMAN, 1992).

La plupart de ces études ne tenaient compte que de certains ligands (ions carbonates, sulfates, hydroxydes) ou ne considéraient qu'une espèce anionique particulière. De plus, les données thermodynamiques étant incomplètes ou incorrectes pour de nombreuses espèces et complexes, les auteurs préféraient ne pas les introduire dans les modèles. Nous nous sommes servis des données thermodynamiques de la Thermochemical Data Base de l'O.C.D.E. et des calculs des enthalpies, entropies et énergies libres manquantes (§ I-5.2.2. et Annexe I) que nous avons introduits dans le fichier de base de données THERMO.DBS du programme MINTEQA2 (ALLISON et al., 1991). Nous avons réutilisé les solutions simulées dont les caractéristiques chimiques sont présentées dans le tableau 14 (§ I-4.3.4.). La température pour laquelle le modèle a été testé est de 25°C.

Remarque : des tests effectués à 90°C nous ont révélé que les valeurs d'enthalpie de réaction $\Delta H_r°$ calculées pour les différents complexes influençaient seules la spéciation. C'est-à-dire que les $\Delta H_r°$ des composés hydroxylés des actinides apparaissent trop élevées par rapport aux enthalpies de réaction des autres complexes. Comme les $\Delta H_r°$ sont calculées à partir des enthalpies de formation des composés considérés pour le modèle et que ces constantes thermodynamiques sont, pour leur grande majorité, déduites par calculs des quelques constantes mesurées (par exemple PHILLIPS et al., 1988), les erreurs relatives représentent probablement 30 à 50 % de la valeur trouvée. Les fluctuations deviennent trop importantes pour considérer le modèle de spéciation valable. Nous avons préféré abandonner les tests à 90°C.

Les figures 28, 29 et 30 présentent les résultats respectivement pour les eaux synthétiques (1), (2) et (3) dont les compositions sont données dans le tableau 14. Pour la construction du diagramme, toutes les espèces qui représentent moins de 10 % du total ont été écartées. Les valences des actinides ont été choisies selon les conditions naturelles les plus représentatives des fluides souterrains mais surtout en fonction des conditions des tests de lixiviation du verre effectués dans ce mémoire. Les spéciation ont donc été réalisées sur U(VI), Th(IV), Np(V), Pu(IV) et Am(III). La gamme de pH s'étend de 5 à 10. Toutes les espèces aqueuses dont les données thermodynamiques sont fournies dans l'Annexe I ont été introduites dans le modèle.

Les figures 31, 32, 33, 34 et 35 présentent pour chaque actinide les spéciations en fonction d'un ligand type et de trois molarités définies.

I-5.2.5.1.- Discussion sur les résultats obtenus pour les eaux synthétiques

A partir des diagrammes de spéciation obtenus (fig. 28, 29 et 30), il apparaît que la bonne cohérence de groupe qui ressortait à partir de l'étude de spéciation des terres rares a ici disparue. La différence de comportement entre les 5 actinides s'expliquent par la forme aqueuse même que prennent ces éléments. Ainsi, les deux seules similitudes de comportement s'observent pour le plutonium et le thorium qui possèdent le même état de valence +4 en solution. Ainsi, le nombre d'électrons disponibles sur la forme aqueuse libre favoriserait la complexation avec tel ou tel ligand.

Pour le thorium comme pour le plutonium, le nombre de complexes est très réduit et une seule espèce existe pour une gamme large de pH. En fait, le domaine d'existence des autres complexes est réduit à des gammes de pH acides (pH<5). Cet effet est provoqué par le caractère très acide des ions Pu^{4+} et Th^{4+}. En effet, les molécules d'eaux entourant ces ions métalliques sont fortement repoussées du fait de leur valence élevée (STUMM et MORGAN, 1981). Il en résulte une acidification importante de l'ion hydraté concrétisée par l'adsorption de groupements OH selon la réaction (An = actinide) :

$$An_{(IV)}(H_2O)_n^{4+} \rightarrow An_{(IV)}(OH)_m(H_2O)_{n-m}^{4-m} + mH^+$$

Le nombre de groupes hydroxylés m augmente rapidement avec le pH. C'est ainsi que les espèces $Pu(OH)_5^-$ et $Th(OH)_4°$ dominent à partir de pH bas. A partir de 4 ou 5 ligands OH, la stabilité théorique de telles complexes peut être contestée expérimentalement.

Si on met de côté les complexes hydroxylés, les ions phosphates PO_4^{3-} offrent une affinité importante pour les actinides d'autant plus que leurs teneurs en solution sont 100 à 100000 fois moins élevées que les autres anions. Lorsque la molarité des ions CO_3^{2-} et HCO_3^- passe de 10^{-4} à 5.10^{-2} mol.L^{-1} (eau de type 2), les complexes carbonatés dominent à leur tour pour des pH supérieurs à 6. Pour des pH inférieurs à 6, les complexes fluorés composent la majeure partie des formes aqueuses des actinides. On notera que la forme libre de U(VI), Np(V) et Am(III) est présente dans tous les cas pour des pH acides à neutres lorsque les eaux sont peu chargées en ligands complexants forts (eau de type 1 et 3).

I-5.2.5.2.- Influence du type de ligand et de sa molarité

Les diagrammes de spéciation en fonction de la nature du ligand et de sa molarité sont présentés dans les figures 31, 32, 33, 34 et 35.

Remarque : les diagrammes de spéciation du Pu(IV) ont été réalisés entre pH 2 et 7 car, au-delà de pH 5 ou 6, aucune influence des ligands testés ne peut être observée, le Pu(IV) étant uniquement sous forme hydroxylée.

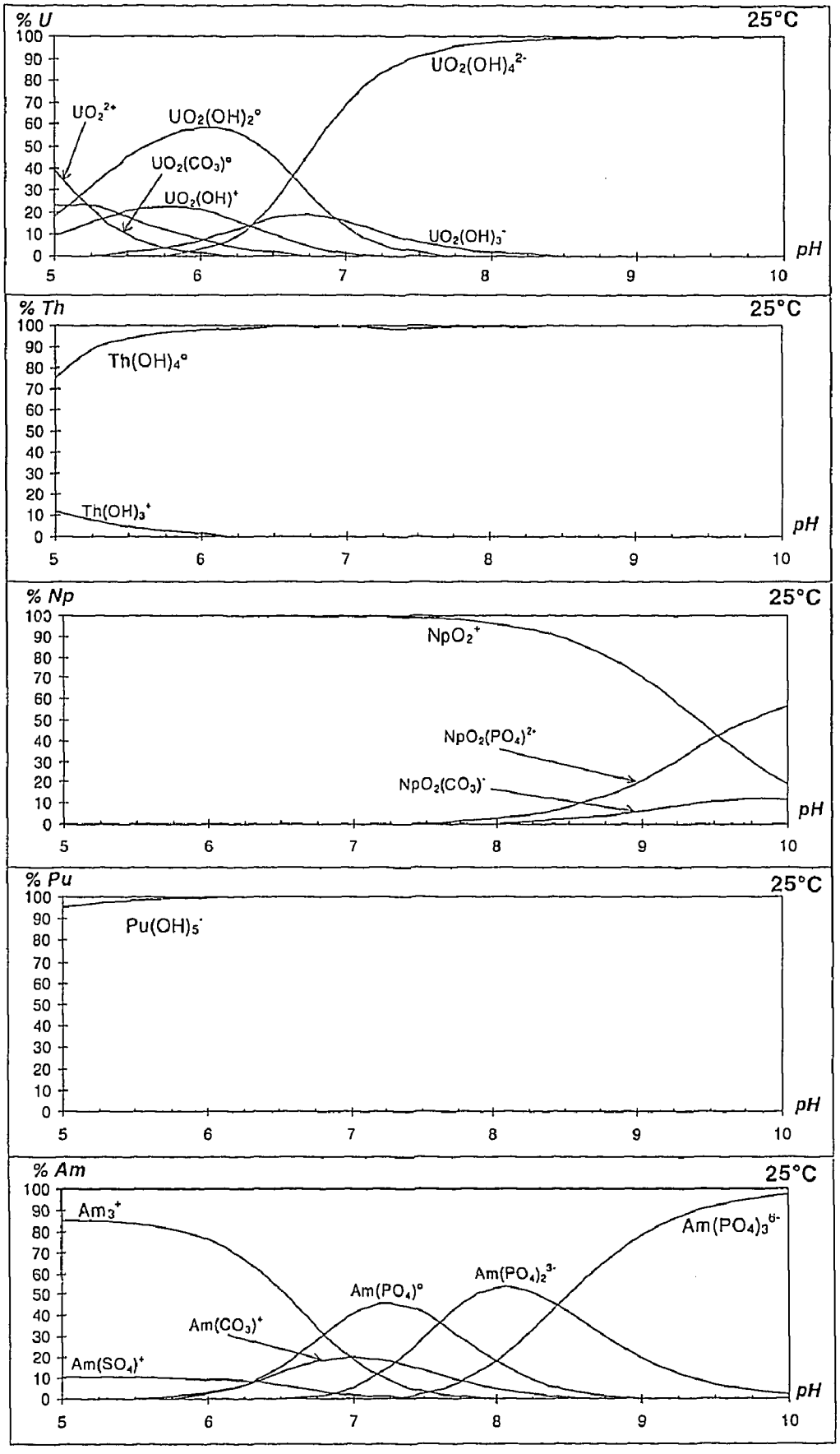


Figure 28 : Diagramme de spéciation de U(VI), Th(IV), Np(V), Pu(IV) et Am(III) à 25°C. ΣPO_4 = 10^{-6} M, ΣCO_3 = 10^{-4} M, ΣSO_4 = 10^{-4} M, ΣF = 10^{-6} M, ΣCl = 2.10^{-4} M, H_4SiO_4 = 10^{-3} M.

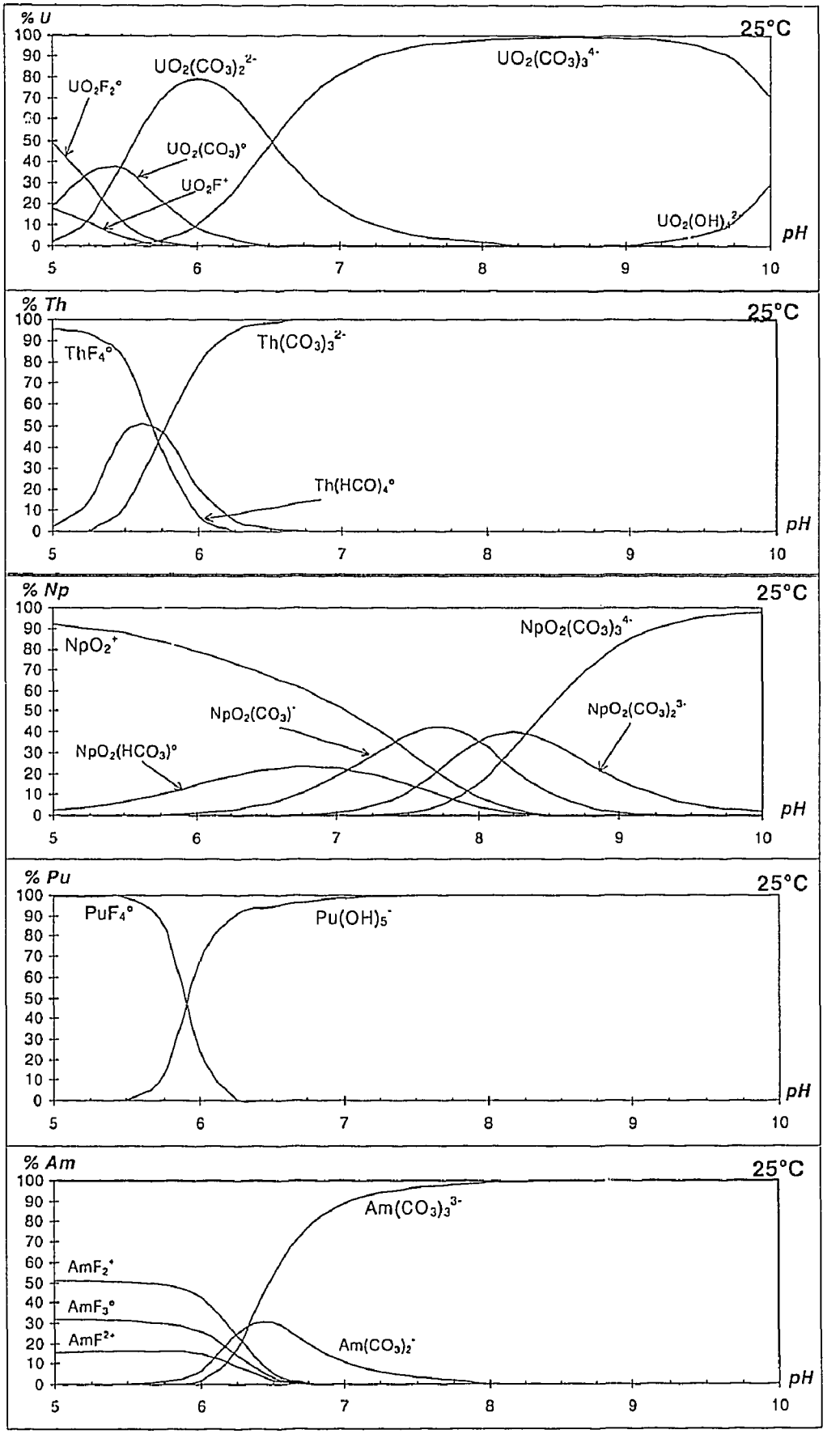


Figure 29 : Diagramme de spéciation de U(VI), Th(IV), Np(V), Pu(IV) et Am(III) à 25°C.=. $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-2}$ M, $\Sigma SO_4 = 10^{-3}$ M, $\Sigma F = 10^{-3}$ M, $\Sigma Cl = 10^{-2}$ M, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

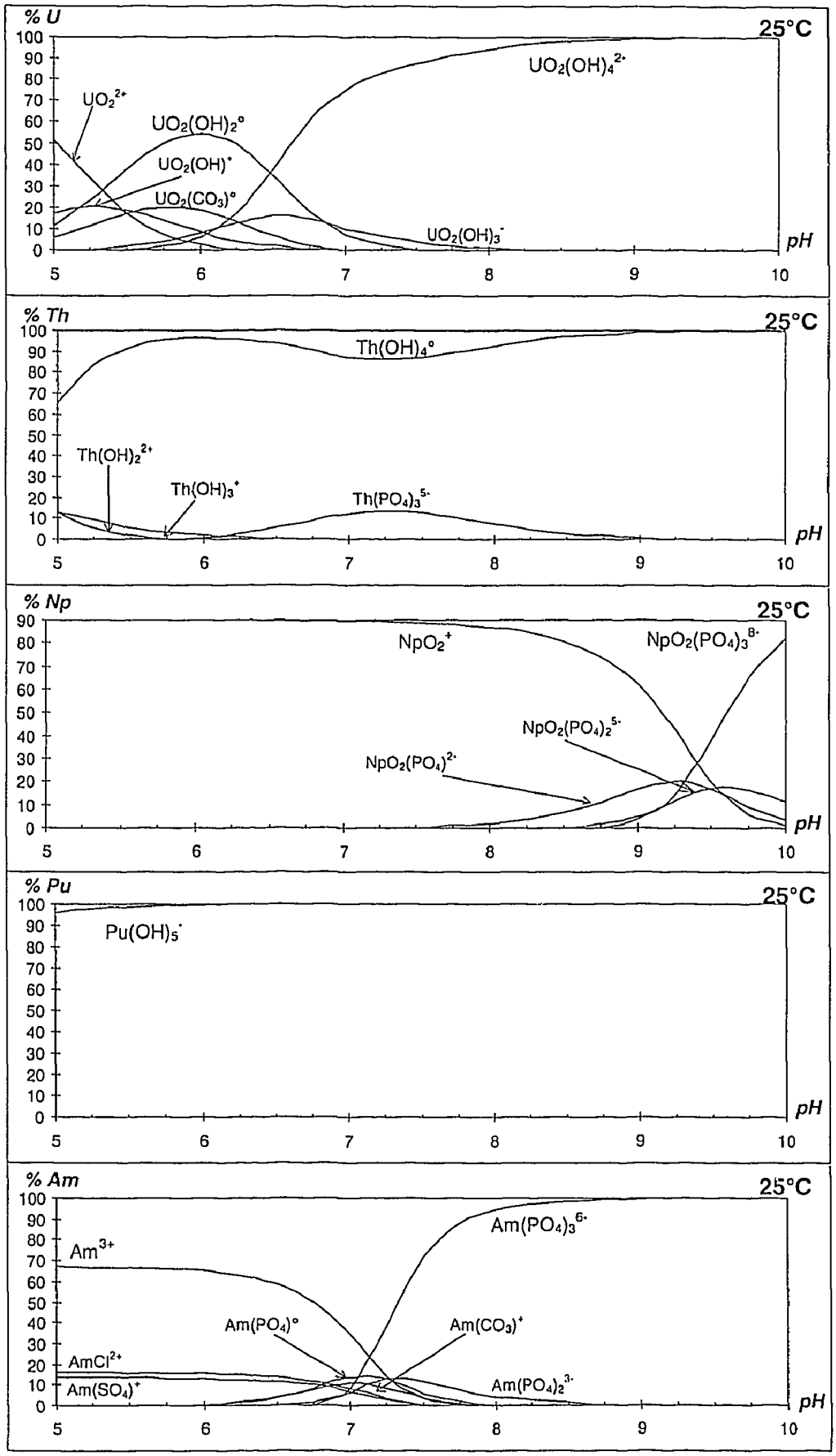


Figure 30 : Diagramme de spéciation de U(VI), Th(IV), Np(V), Pu(IV) et Am(III) à 25°C. $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M, $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma SO_4 = 10^{-3}$ M, $\Sigma F = 10^{-6}$ M, $\Sigma Cl = 10^{-1}$ M, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

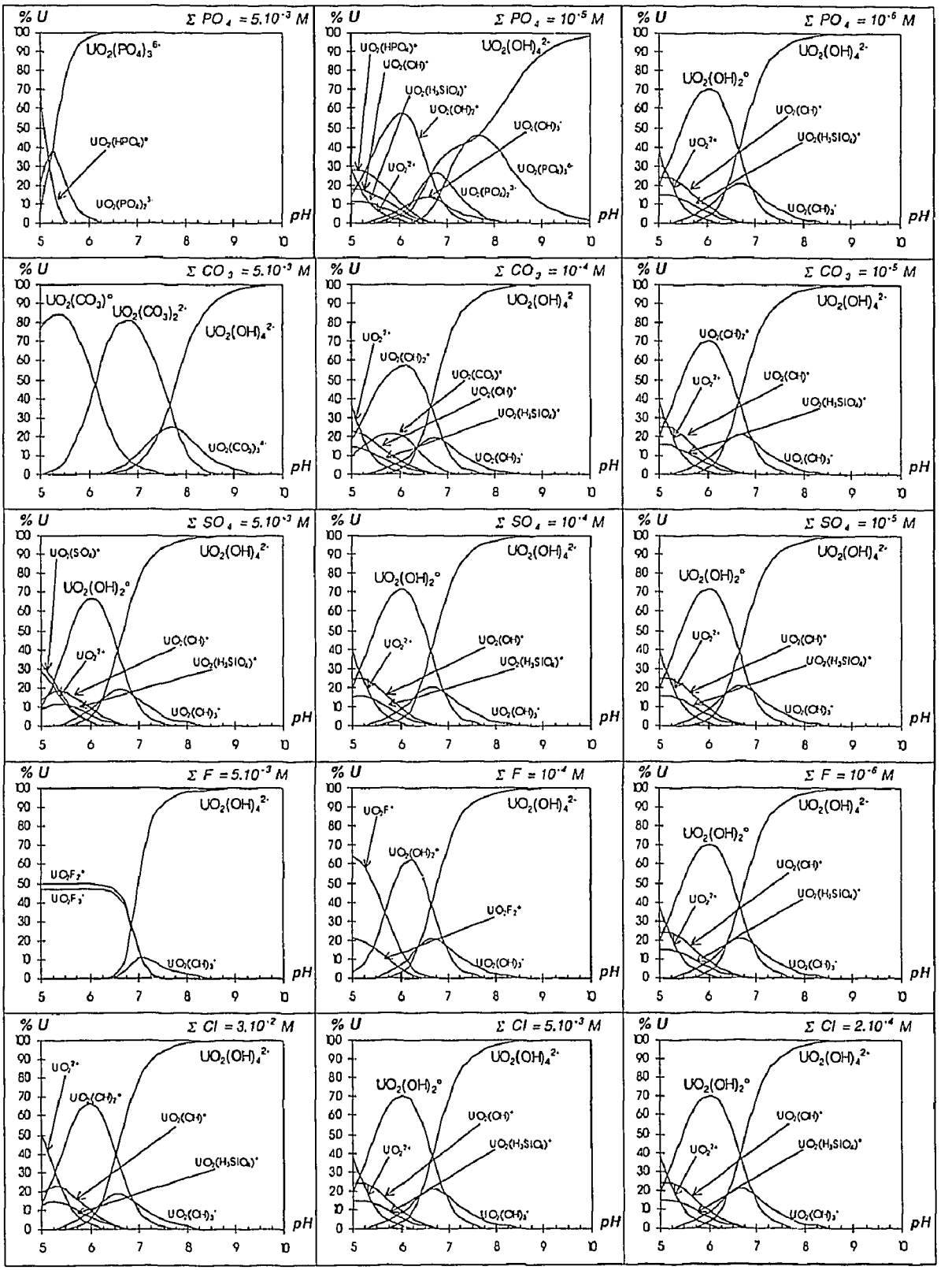


Figure 30 : Diagrammes de spéciation de l'uranium(VI) à 25°C. $\Sigma U = 10^{-7}$ mol.l^{-1}, $\Sigma PO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-5} et 10^{-6} mol.l^{-1}, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.l^{-1}, $\Sigma SO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.l^{-1}, $\Sigma F = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.l^{-1}, $\Sigma Cl = 3.10^{-2}$, 5.10^{-3} et 10^{-4} mol.l^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

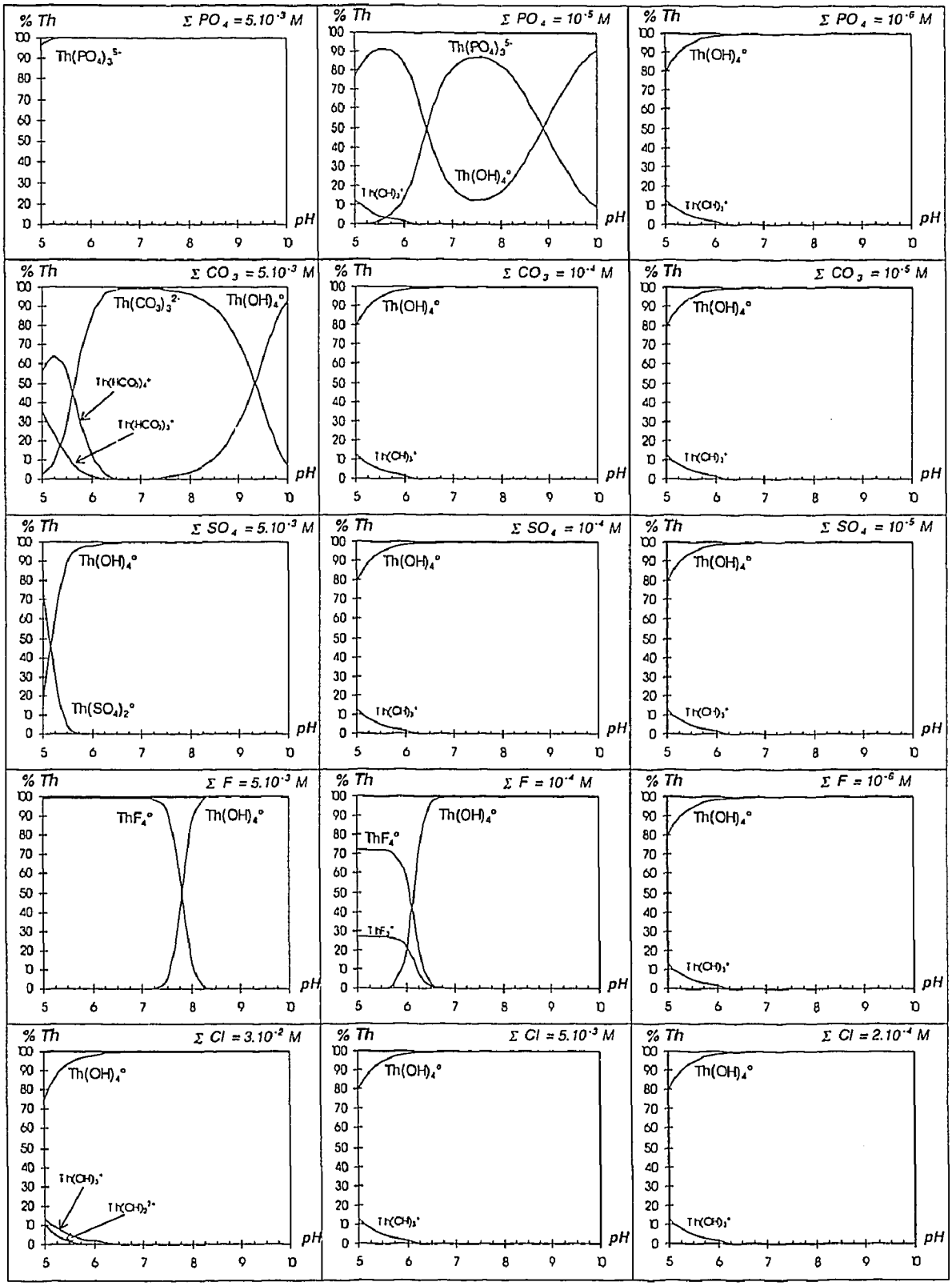


Figure 31 : Diagrammes de spéciation du thorium(IV) à 25°C. $\Sigma Th = 10^{-8}$ mol.l^{-1}, $\Sigma PO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-5} et 10^{-6} mol.l^{-1}, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.l^{-1}, $\Sigma SO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.l^{-1}, $\Sigma F = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.l^{-1}, $\Sigma Cl = 3.10^{-2}$, 5.10^{-3} et 10^{-4} mol.l^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

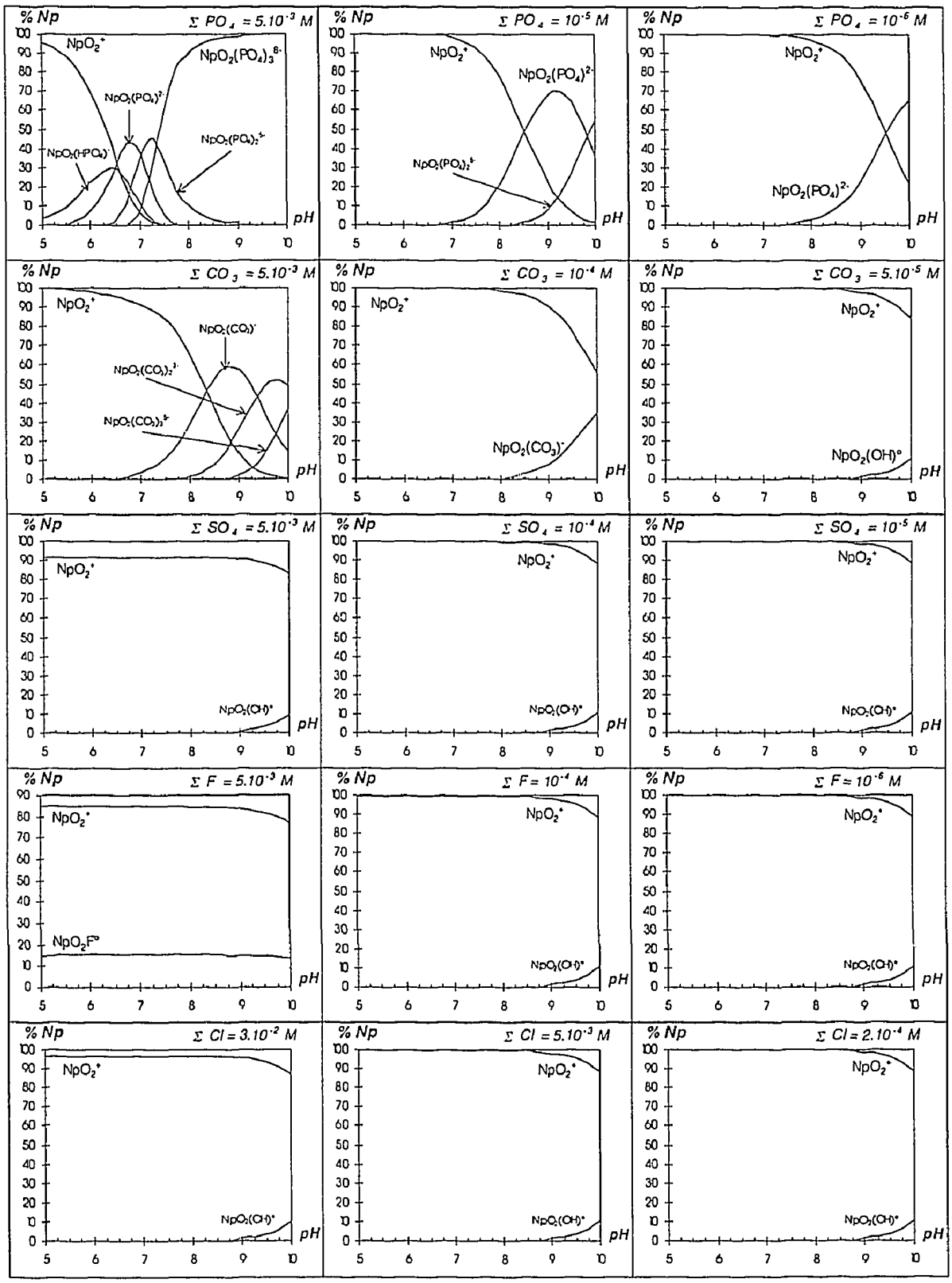


Figure 32 : Diagrammes de spéciation du neptunium(V) à 25°C. $\Sigma Np = 10^{-8}$ mol.l^{-1}, $\Sigma PO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-5} et 10^{-6} mol.l^{-1}, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.l^{-1}, $\Sigma SO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.l^{-1}, $\Sigma F = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.l^{-1}, $\Sigma Cl = 3.10^{-2}$, 5.10^{-3} et 10^{-4} mol.l^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

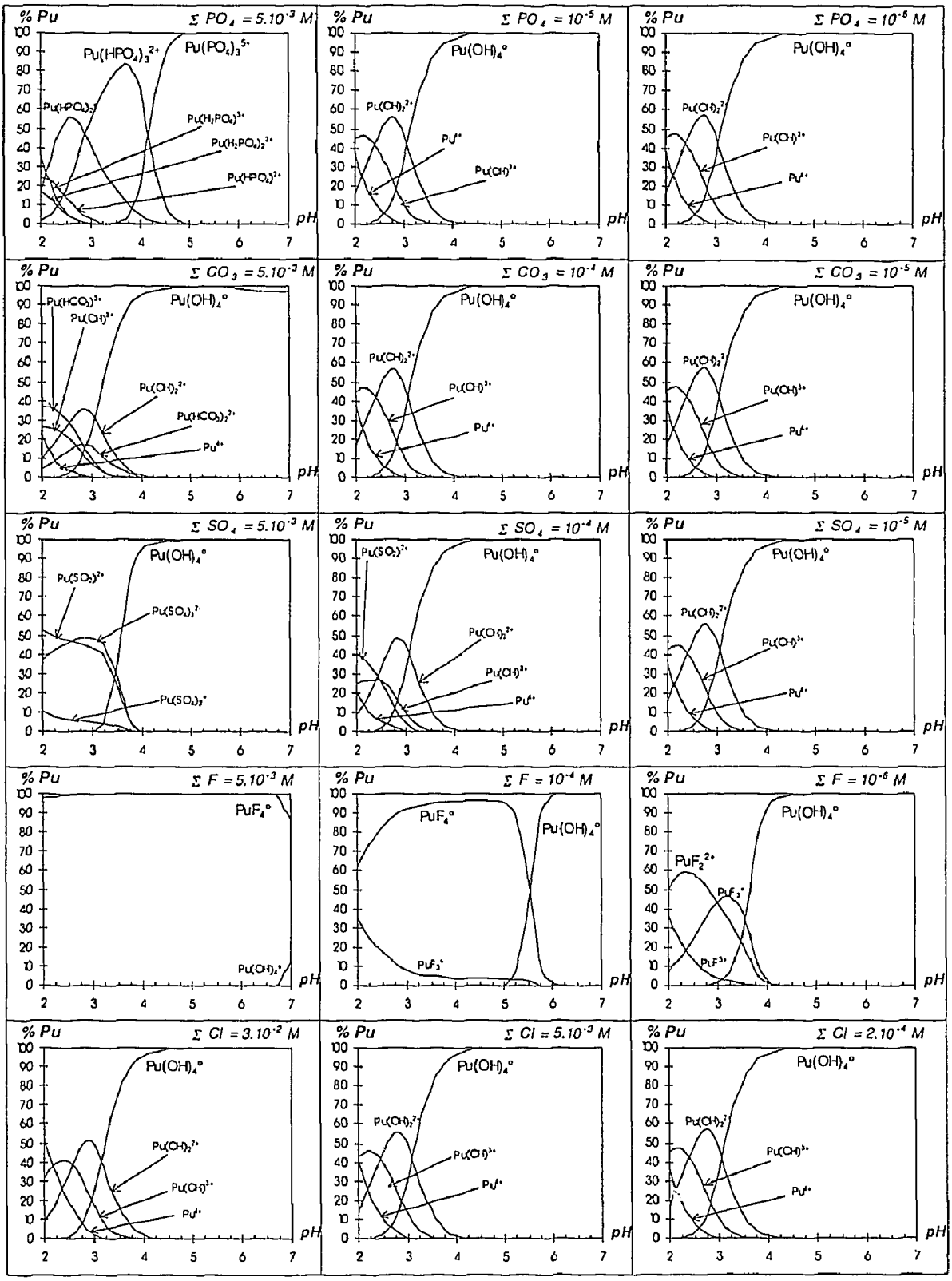


Figure 33 : Diagrammes de spéciation du plutonium(IV) à 25°C. $\Sigma Pu = 10^{-8}$ mol.l^{-1}, $\Sigma PO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-5} et 10^{-6} mol.l^{-1}, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.l^{-1}, $\Sigma SO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.l^{-1}, $\Sigma F = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.l^{-1}, $\Sigma Cl = 3.10^{-2}$, 5.10^{-3} et 10^{-4} mol.l^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

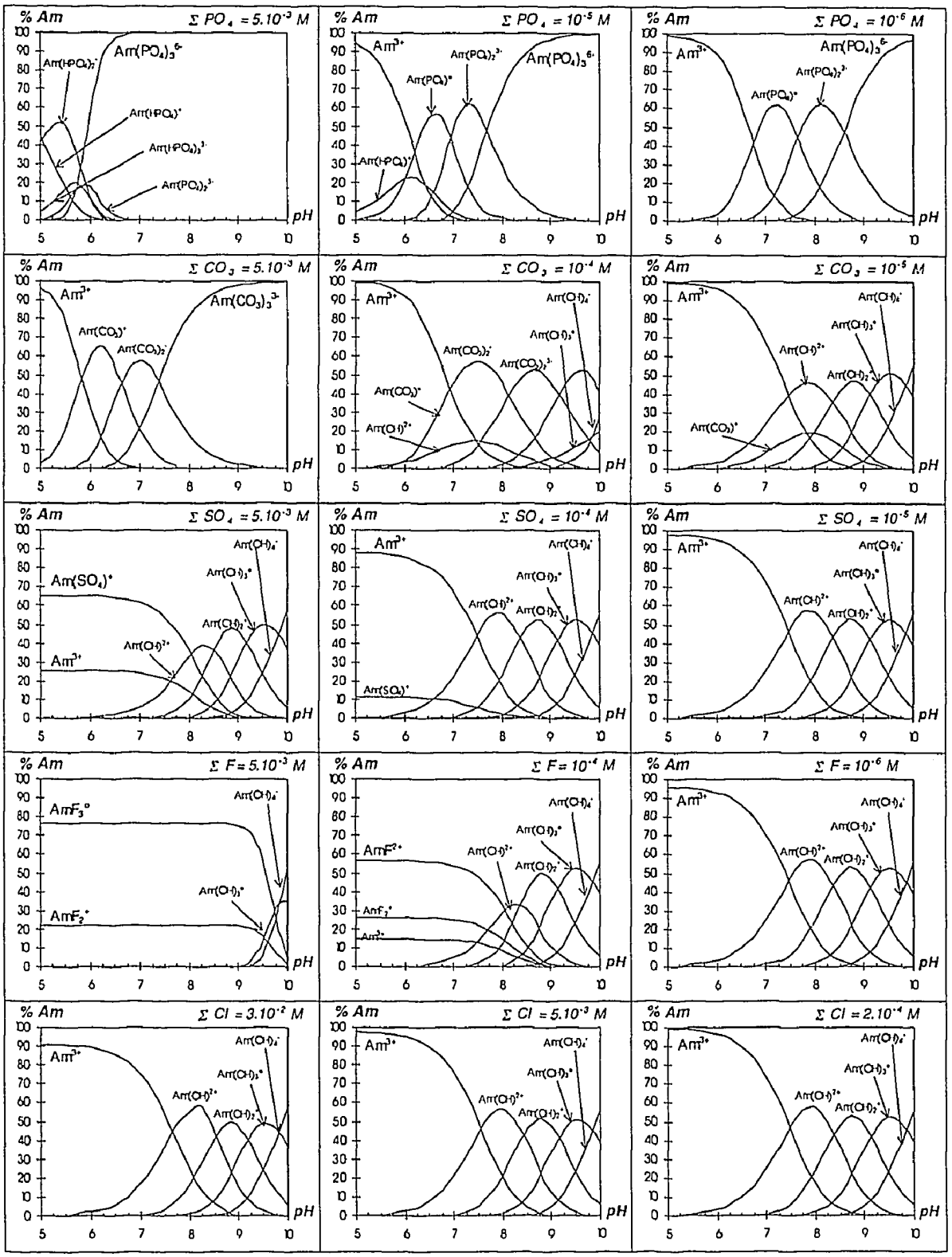


Figure 34 : Diagrammes de spéciation de l'américium(III) à 25°C. $\Sigma Am = 10^{-8}$ mol.l^{-1}, $\Sigma PO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-5} et 10^{-6} mol.l^{-1}, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.l^{-1}, $\Sigma SO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.l^{-1}, $\Sigma F = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.l^{-1}, $\Sigma Cl = 3.10^{-2}$, 5.10^{-3} et 10^{-4} mol.l^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

Des observations générales peuvent être faites sur ces diagrammes de spéciation des différents actinides :

- lorsque les molarités des différents ions considérés sont inférieures à 10^{-4} mol.l^{-1}; leur influence sur la spéciation est considérablement réduite.

- les espèces phosphatées et carbonatées complexent la majeure partie des actinides en solution quand les teneurs en ions phosphates et carbonates sont égales à 5.10^{-3} mol.l^{-1}. Ils apparaissent dans une plus faible proportion si ces teneurs diminuent de 50 à 5000.

- les espèces fluorées et sulfatées dominent pour des concentrations en ions fluor et sulfates de 5.10^{-3} mol.l^{-1} mais à des pH limités aux domaines acides à neutres.

- les espèces chlorées n'apparaissent dans aucun diagramme quelle que soit la teneur en chlore.

- les complexes phosphatés sont encore présents majoritairement ou minoritairement pour des faibles teneurs en ions phosphates proches des concentrations naturelles.

- l'ion $H_3SiO_4^-$ forme le complexe $UO_2(H_3SiO_4)^+$ avec l'uranium indépendemment de la présence du ligand testé.

I-5.2.5.3.- Comparaison avec les modèles de spéciation décrits dans la littérature

Uranium(VI) : par rapport aux modèles établis par LANGMUIR (1978), quelques différences importantes surgissent. D'une part, il a évoqué la présence d'espèces polynucléaires comme $(UO_2)_3(OH)_5^+$ qui ne sont stables que pour des concentrations d'uranium supérieures à 10^{-5} mol.l^{-1} (GRENTHE et al., 1991). Ces espèces n'ont pas été introduites dans nos modèles puisque les teneurs en uranium que nous avons utilisées sont égales à 10^{-7} mol.l^{-1}. D'autre part, les complexes $UO_2(PO_4)_n^{2-n}$ dont les données thermodynamiques n'étaient pas connues de LANGMUIR n'apparaissent pas.

Des analogies peuvent cependant être trouvées avec l'étude proposée par MIYAHARA (1993). Cet auteur constate que les espèces $UO_2(CO_3)_n^{2-n}$ (n varie de 1 à 3) dominent lorsque les concentrations en ions carbonates dépassent 5.10^{-3} mol.l^{-1} mais perdent toute influence au profit des espèces hydroxylées en deçà de ces concentrations. Pour le système uranium-ions sulfates, seule l'espèce $UO_2(SO_4)°$ semble dominer mais pour des teneurs en ions sulfates supérieures à 10^{-3} mol.l^{-1}. Pour le système uranium-ions fluor, les espèces UO_2F^+ et $UO_2F_2°$ prédominent à partir de 10^{-5} mol.l^{-1} d'ions fluor en solution. Le modèle décrit ici reste en bon accord avec les résultats de MIYAHARA (1993) pour les sytèmes intégrant ions carbonates, sulfates et fluor. La spéciation de l'uranium en présence d'ions Cl^- n'a pas été étudiée par cet auteur. La spéciation avec les ions phosphates ne correspond pas à celle étudiée dans ce mémoire puisque les complexes avec l'ion PO_4^{3-} n'ont pas été introduits dans le modèle.

Thorium(IV) : l'étude de spéciation de LANGMUIR et HERMAN (1980) semble en accord sur certains points avec notre étude. La prédominance de l'espèce $Th(OH)_4°$ est clairement montrée pour un pH supérieur à 5. En présence de 10^{-3} mol.l^{-1} d'ions sulfates, l'espèce $Th(SO_4)_2°$ devient majeure à pH inférieur à 5. En présence de 2.10^{-5} mol.l^{-1} d'ions fluor, l'espèce ThF_2^{2+} prédomine à pH inférieur à 5. Le système thorium-ions carbonates n'a pas été testé par LANGMUIR et HERMAN. En absence de complexes avec l'ion PO_4^{3-}, la domination des complexes phosphatés est observée pour une large gamme de pH.

Neptunium(V) : les recherches bibliographiques ne nous ont pas permis de trouver des études de spéciation du Np approfondies comme l'étaient celles citées pour U et Th. ALLARD et al. (1980) ont proposé une approche sur les espèces hydroxylées. Ces auteurs concluent aux mêmes observations que celles effectuées lorsque les solutions sont peu chargées en anions : la prépondérance de la forme libre NpO_2^+ jusqu'à des pH basiques puis l'apparition de l'espèce $NpO_2(OH)°$. NAKAYAMA (1990) a travaillé sur la spéciation du Np dans des eaux souterraines

naturelles. Pour des compositions chimiques proches de celle de type (2) présentées dans le tableau 14, cet auteur montre que les complexes carbonatés rassemblent la majorité des espèces complexantes présentes à pH supérieur à 8 alors que la forme libre NpO_2^+ domine à pH inférieur à 8. Ces observations ont aussi été relevées par MAYA (1983). Une étude similaire a été menée par VUORINEN et LEINO-FORSMAN (1992) sur des eaux synthétiques. Pour une eau de type granitique peu chargée mais riche en ions carbonates, à pH proche de 8, la modélisation de la spéciation du neptunium a montré que l'espèce majoritaire (80 %) était NpO_2^+ mais l'espèce $NpO_2CO_3^-$ était également présente (15 %).

Plutonium(IV) : il existe davantage de travaux sur la spéciation du plutonium que pour le neptunium mais ils sont loin d'être exhaustifs. Tous s'accordent sur le fait que les espèces $Pu(OH)_4°$ ou $Pu(OH)_5^-$ (s'il est inclus dans le modèle) représentent 100 % du Pu(IV) en solution à pH > 5 (BONDIETTI et SWEETON, 1977; COWAN et al., 1985; VUORINEN et LEINO-FORSMAN, 1992). Les résultats de NASH et CLEVELAND (1984) obtenus dans une étude de spéciation du Pu(IV) avec l'ion fluor, se corrèlent parfaitement avec notre étude pour une somme des espèces fluorées égal à 10^{-4} mol.l^{-1}. Par contre, nous n'avons pas trouver d'études complémentaires nous permettant de comparer nos résultats pour les autres ligands.

Américium(III) : les études de spéciation données dans la littérature sont relativement complètes mais aucune ne fait référence aux complexes phosphatés. Les travaux de MOULIN et al. (1988) et MEINRATH et KIM (1989) proposent des diagrammes de spéciation sensiblement différents dans la mesure où les valeurs des constantes de complexation des espèces carbonatées ne sont pas les mêmes. De plus, l'étude de MOULIN et al. (1988) a intégré l'espèce $Am(CO_3)_3^{3-}$ au modèle. Globalement, la présence des espèces et leur prédominance se rapproche de celle présentée dans notre étude. Cependant, les valeurs des constantes de complexation que nous avons utilisées possèdent des écarts importants avec celles des études citées précédemment. Ainsi, le domaine de prédominance de l'espèce $Am(CO_3)_3^{3-}$ est plus important que celui signalé par MOULIN et al. (1988).

Les études de spéciation dans les eaux naturelles (NASH et al., 1988; VUORINEN et LEINO-FORSMAN, 1992) ont montré que les espèces hydroxylées et carbonatées étaient majoritaires mais on pouvait aussi observer la présence d'espèces fluorées et sulfatées lorsque leurs concentrations devenaient importantes (supérieures à 10^{-3} mol.l^{-1}).

I-5.2.6.- Interactions avec les colloïdes

Les particules en suspension dans le milieu aqueux de diamètre compris entre 1 µm et 1 nm sont en général appelées colloïdes. Leur composition est très hétéroclite. Leur nature peut être organique ou inorganique, amorphe ou minérale. Les acides humiques ou fulviques, les particules argileuses, les oxydes ou hydroxydes de fer, aluminium, les particules de silice ou de carbonate peuvent appartenir à la catégorie des colloïdes.

La littérature est riche en travaux et études de l'influence des colloïdes sur les radionucléides car l'affinité de ces éléments pour de telles particules est très élevée (KINGSTON et WHITBECK, 1991; DELLA MEA et al., 1992). Ainsi l'incorporation des actinides dans ces colloïdes modifie leur solubilité en solution et leur permet de migrer plus ou moins facilement selon la porosité du milieu (OLOFSSON et al., 1988; PAYNE et al., 1992; BASKARAN et SANTSCHI, 1993). PAYNE et al. (1992) et KINGSTON et WHITBECK (1991) ont expliqué que les mécanismes de sorption des actinides étaient fonction de leur valence respectives. Ainsi, un classement de l'affinité pour les colloïdes a été établi : Th^{4+} >Terres Rares^{3+} > UO_2^{2+}. Dans le même ordre d'idée, STAMMOSE et al. (1992) a montré que l'adsorption sur des argiles augmentait dans l'ordre $Am^{3+} > UO_2^{2+} > NpO_2^+$. D'autre part, le Pu(IV) est connu pour former

des composés polynucléaires qui peuvent facilement s'agréger ensuite (ORLANDINI et al., 1990; RAMSAY J. D. F., 1988). Par contre, une augmentation des ions carbonates dans le milieu aqueux diminue la capacité de l'U(VI) à former des liaisons avec les colloïdes (ORLANDINI et al., 1988; WAITE et al., 1994).

L'importance des colloïdes a aussi été décrite dans les études d'altération des verres nucléaires (LEE et CLARK, 1985; KIM et al., 1985). En effet, la dissolution du réseau borosilicaté du verre induit la formation de colloïdes (cf. I-3.2.2.1.) susceptibles d'incorporer les radionucléides, de modifier leur solubilité en solution et d'augmenter de façon apparente leur cinétiques de libération.

I-5.3.- Analogie entre actinides et lanthanides

Actinides et lanthanides sont deux groupes composés de 15 éléments chacuns. Ces éléments possèdent des caractères physico-chimiques très semblables. Cette analogie provient de la configuration électronique de leurs atomes :

$$[Xe]\ 4f^{0\text{-}14}\ 5d^{1}\ 6s^{2}$$

$$[Rn]\ 5f^{0\text{-}14}\ 6d^{1}\ 7s^{2}$$

Les couches extérieures *d* et *s* peuvent facilement perdre leurs électrons. C'est pourquoi la valence la plus couramment observée est +3. Lorsque le numéro atomique augmente, la couche *f* se remplit au fur et à mesure. La contraction du nuage étant très faible, la taille des atomes va peut se modifier. Le comportement physique et chimique des éléments de la série des actinides comme ceux de la série des lanthanides va donc être très proche. La série des actinides est composée cependant d'éléments dont la masse est très élevée ce qui va induire une instabilité plus importante des couches extérieures. Les actinides légers Th à Pu pourront prendre des valences +4, +5 ou +6.

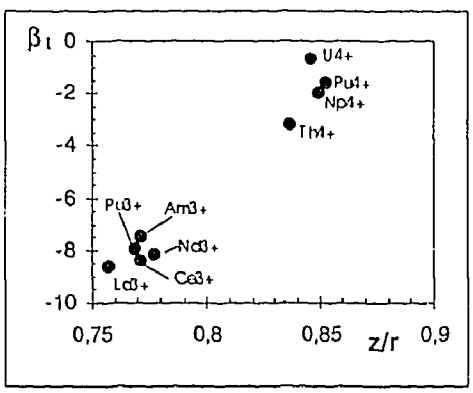


Figure 35 : Corrélation entre la première constante d'hydrolyse β_1 et le rapport de la charge z avec le rayon électrostatique r pour différents cations. D'après SCHOCK et HELGESON (1988) et d'après les données thermodynamiques de l'Annexe I.

Les études sur l'analogie entre lanthanides et actinides se sont développées à partir du moment où physiciens et chimistes ont voulu prévoir le comportement des transuraniens en disposant de peu de données, du fait de la radioactivité émise ou des faibles quantités produites alors. En fait, les données étaient aussi peu nombreuses pour les lanthanides et les travaux sur ces éléments se sont déroulés en parallèle avec l'étude des actinides.

Les études thermodynamiques ont montrées que ces éléments possédaient des propriétés thermodynamiques proches et leur comportement chimique moléculaire était semblable (CHOPPIN, 1983; WARD, 1983; DAVID, 1986; MORSS, 1992; MORSS et WILLIAMS, 1992) pour les valences +3 ou +4 (fig. 34). Pour les actinides dont la charge dans le milieu naturel est supérieure à 4 (uranium, neptunium), l'espèce aqueuse libre apparaît en dehors du domaine de pH des solutions aqueuses. L'espèce O^{2-} devient alors le ligand exclusif : UO_2^{2+}, NpO_2^{+}. Le changement de valence doit prédire un comportement différents des espèces tri- ou tétracoordonnées.

Dans le milieu naturel, les géochimistes ont souvent étudié simultanément lanthanides et actinides naturels (U et Th) car leur présence dans des minéraux comme, par exemple, la monazite (La, Ce, U, Th)PO_4 leur confère un comportement géochimique commun du fait de leur faible mobilité lors de l'altération des roches (GRIFFAULT et al., 1993). Des études de précipitations et d'adsorption de U et Th ont été faites en corrélation avec certains lanthanides (BRUNO et al., 1988; CARROLL et al., 1992; NITSCHE et al., 1992). Par contre, des divergences de comportement ont été soulevées par NORDÉN et al. (1992) et MIEKELEY et al. (1993). Ces auteurs ont remarqué que le thorium et les lanthanides possédaient une affinité chimique plus grande que l'uranium pour des colloïdes, ce qui ralentissait leur migration dans des roches de porosité faible. L'américium est le seul transuranien à posséder seulement la valence 3+ dans le milieu naturel. BOUST (1986) a montré que les lanthanides étaient de bons analogues naturels de cet élément. D'autre part, un actinide naturel comme thorium est présenté comme bon analogue de certains transuraniens comme Pu(IV) ou Np(IV) dans l'environnement géologique (KRAUSKOPF, 1986; DRAN et al., 1988).

Il semblerait donc que les comportements géochimiques des lanthanides s'apparentent bien à ceux des actinides de valence 3+ ou 4+. Les valences +5 ou +6 donnent en solution des ions oxo-aqua avec des charges +1 ou +2 et subissent de ce fait des évolutions géochimiques différentes des ions à valence plus élevée. Cette observation sera sans doute discutée d'après les résultats obtenus lors des expérimentations réalisées dans ce mémoire.

I.5.4.- Conclusion du chapitre

La revue bibliographique et les modèles de spéciation réalisés pour les 5 actinides, dont l'étude du comportement lors de la lixiviation du verre nucléaire va suivre, nous a permis de cerner un certain nombre de processus géochimiques.

L'étude directe des transuraniens est rendue difficile car les concentrations mesurées se situent souvent aux limites de détection des appareils de mesure. Les travaux qui portent sur le comportement géochimique des actinides et les phases solides qui peuvent contrôler leur solubilité sont autant d'avancées pour une meilleure compréhension des phénomènes globaux régissant les interactions solide-solution.

En résumé, les comportements géochimiques des différents actinides étudiés (U, Th, Np, Pu et Am) apparaissent nettement dissemblables. Le principal paramètre qui gouverne cette observation est la configuration électronique de chaque élément. C'est elle qui définit l'état d'oxydation dominant des actinides en milieu aqueux naturel et ainsi toutes les interactions qui découlent notamment avec les autres espèces aqueuses, les matières en suspension et les mécanismes de piègeage et précipitation de phases solides.

Les ions carbonates et phosphates, pour des gammes de concentrations et des pH reflètant les conditions naturelles, sont capables de former des complexes stables avec les actinides. Cependant, la présence de colloïdes peut modifier radicalement la géochimie des actinides en les isolant du système aqueux par adsorption de surface et formation de liaisons fortes.

ALBERT J. J. et ORLANDINI K. A., (1981). Laboratory and field studies of the relative mobility of $^{239,240}Pu$ and ^{241}Am from lake sediments under oxic and anoxic conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1931-1939.

ALLARD B., KIPATSI H. et LILJENZIN J. O., (1980). Expected species of uranium, neptunium and plutonium in neutral aqueous solutions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1015-1027.

ALLISON J. D., BROWN D. S. et NOVO-GRADAC K. J., (1991). MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems : version 3.0 user's manual, Environmental Protection Agency, EPA/600/3-91/021.

ANDERSSON K., (1989). Possible complex formation of actinides with organic matter and phosphate in deep groundwaters. Speciation calculations and data evaluation, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 693-700.

BASKARAN M. et SANTSCHI P. H., (1993). The role of particles and colloids in the transport of radionuclides in coastal environments of Texas, *Mar. Chem.*, **43**, 95-114.

BONDIETTI E. A. et SWEETON F. H., (1977). Transuranic speciation in the environment, In *Transuranics in Natural Environments*, M. G. White et P. B. Dunaway Eds., Energy Research and Development Administration, Las Vegas, p449-476.

BOUST D., (1986). Les terres rares au cours de la diagénèse des sédiments abyssaux; analogies avec un transuranien : l'américium, *Thèse*, Caen, 250p.

BRUNO J., GRENTHE I. et MUÑOZ M., (1988). Studies on the radionuclide coprecipitation-solid solution formation. The $UO_{2(s)}$-$La(OH)_{3(s)}$ coprécipitation as an analogue for the $UO_{2(s)}$-$Pu(OH)_{3(s)}$ system, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, M. J. Apted et R. E. Westerman, 717-726.

BRUNO J. et SANDINO A., (1989). The solubility of amorphous and crystalline schœpite in neutral to alkaline aqueous solutions, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 871-878.

BRUNO J., CROSS J. E., EIKENBERG J. McKINLEY I. G., READ D., SANDINO A. et SELLIN P., (1991). Testing of geochemical models in the Poços de Caldas analogue study, *Poços de Caldas report n°11, Nagra NTB-29*, 75p.

CARROLL S. A., BRUNO J., PETIT J.-C. et DRAN J.-C., (1992). Interactions of U(VI), Nd(III), and Th(IV) at the calcite-solution interface, *Radiochim. Acta*, 245-252.

CHOPPIN G. R., (1983). Comparison of the solution chemistry of the actinides and lanthanides, *J. Less-Common Met.*, **93**, 323-330.

COWAN C. E., JENNE E. A., ROBERTSON D. E., NELSON D. M. et ABEL K. H., (1985). Transuranic chemical species in groundwater, *Report PNL-5263*, Pacific Northwest Laboratory, 56p.

DAVID F., (1986). Oxidation reduction and the thermodynamic properties of curium and heavier actinides, *In Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides Vol. 4*, A. J. Freeman et C. Keller Eds., North-Holland, 567p.

DAVID F., (1986). Thermodynamic properties of lanthanide and actinide ions in aqueous solution, *J. Less-Common Met.*, **121**, 27-42.

DECLAUX J. P. et FREEMAN A. J., (1984). Atomic properties of the actinides, In *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides Vol. 1*, A. J. Freeman et G. H. Lander Eds., North-Holland, 515p.

DELLA MEA G., DRAN J. C., MOULIN V., PETIT J. C., RAMSAY J. D. F. et THEYSSIER M., (1992). Scavenging properties of inorganic particles toward heavy elements, *Radiochim. Acta*, **58/59**, 219-223.

DRAN J.-C., DELLA MEA G., PACCAGNELLA A., PETIT J.-C. et MENAGER M.-T., (1988). Sorption of actinide analogues on granite minerals studied by MeV ion beam techniques, *Radiochim. Acta*, **44/45**, 299-304.

EWART F. T., HOWSE R. M., THOMASON H. P., WILLIAMS S. J. et CROSS J. E., (1986). The solubility of actinides in the near-field, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, L. O. Werme Ed., 701-708.

FALCK W. E. et HOOKER P. J., (1991). Uranium solubility and solubility controls in selected Needle's Eye groundwaters, *Report DOE-HMIP-RR-91.008*, British Geological Survey, U. K., 32p.

GASCOYNE M., (1992). Geochemistry of the actinides and their daughters, In *Uranium-Series Disequilibrium. Application to Earth, Marine, and Environmental Sciences, Chap. 2*, M. Ivanovich et R. S. Harmon Eds., Oxford Science Publication, 2nd Ed.

GRENTHE I., FUGER J., KONINGS R. J. M., LEMIRE R. J., MULLER A. B., NGUYEN-TRUNG C. et WANNER H., (1992). *Chemical Thermodynamics of Uranium*, H. Wanner et I. Forest Eds., NEA-OCDE, North-Holland, 715p.

GRIFFAULT L. Y., GASCOYNE M. KAMINENI C., KERRICH R. et VANDERGRAAF T. T., (1993). Actinide and rare earth element characteristics of deep fracture zones in the Lac du Bonnet granitic batholith, Manitoba, Canada, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 1181-1202.

GUILLAUMONT R. et ADLOFF J. P., (1992). Behaviour of environmental plutonium at very low concentration, *Radiochim. Acta*, 58/59, 53-60.

HELGESON H. C., (1967). Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, 71, 3121-3136.

HELGESON H. C., (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures, *Am. J. Sci.*, 267, 729-804.

HIGGO J. J., FALCK W. E. et HOOKER P. J., (1990). Sorption studies of uranium in sediment-groundwater systems from the natural analogue sites of Needle's Eye and Broubster, *Rapport CEC EUR 12891 EN*, Nuclear Science and Technology, 38p.

JENSEN S. B., (1982). Migration phenomena of radionuclides into the geosphere, *CEC Radioactive Waste Management Series Vol. 5*, EUR-7676, Harwwod Academic Publishers, Suisse, 197p.

KIM J. I., TREIBER W., LIERSE C et OFFERMANN P., (1985). *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et R. C. Ewing Eds., 359-368.

KIM J. I., (1986). Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems, *In Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides Vol. 4*, A. J. Freeman et C. Keller Eds., North-Holland, 567p.

KIM J. I. et KANELLAKOPULOS B., (1989). Solubility products of plutonium(IV) oxide and hydroxide, Part. A, *Report RCM-00889*, Technische Univ. München, Inst. für Radiochemie, 30p, 2-18.

KIM J. I., DELAKOWITZ B., KLENZE R., KOSS V., MEINRATH G., PASHALIDIS I. et WIMMER H., (1990). Intersuchung der Übertragbarkeit von Labordaten auf natürliche Verhältnisse. Thermodynamik, Speziation und in-situ Eh-Messung, *Report RCM-01390*, Technische Univ. München, Inst. für Radiochemie, 87p.

KINGSTON W. L. et WHITBECK M., (1991). Characterization of colloids found in various groundwater environments in Central and Southern Nevada, *Rapport DOE/NV/10384-36*, Water Resources Center, Reno, 136p.

KRAUSKOPF K. B., (1986). Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements, *Chem. Geol.*, 55, 323-335.

LANGMUIR D., (1978). Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 547-569.

LANGMUIR D. et HERMAN J. S., (1980). The mobility of thorium in natural waters at low temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1753-1766.

LEFEVRE J., (1986). Les déchets nucléaires. *Collection du CEA série synthèse*, Eyrolles Ed., Paris, 513p.

LEE C. T. et CLARK D. E., (1985). Electrokinetics, adsorption and colloid study of simulated nuclear waste glasses leached in aqueous solutions, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et R. C. Ewing Eds., 221-228.

LIDE D. R., (1994). *Hanbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London.

MATKAR V. M. et PILLAI K. C., (1990). Studies on speciation of transuranics in the environment, *J. Radioanalytic. Nucl. Chem.*, 138 [1], 93-101.

MAYA L., (1983). Hydrolysis and carbonate complexation of dioxoneptunium(V) in 1.0 M $NaClO_4$ at 25°C, *Inorg. Chem.*, 22, 2093-2095.

MEINRATH G. et KIM J. I., (1989). The carbonate complexation of the Am(III) ion, *Report RCM-01089*, Technische Univ. München, Inst. für Radiochemie, 51p, 1-21.

MIEKELEY N., COUTINHO DE JESUS H., PORTO DA SILVEIRA C. L., OSMOND K., LINSALATA P. et DEGUELDRE C., (1993). Natural series nuclide and rare-earth element studies of groundwaters from two radioactive deposits, *Rapport IAEA-R-3937-BRA*, 41-81, 343p.

MIYAHARA K., (1993). Sensitivity of uranium solubility to variation of ligand concentrations in groundwater, *J. Nucl. Sci. Techn.*, 30, 314-332.

MORSS L. R., (1992). Structures and stabilities of trivalent and tetravalent rare earth ions in sevenfold and eightfold coordination in fluorite-related complex oxides, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 275-281.

MORSS L. R. et WILLIAMS C. W., (1992). Enthalpies of formation of rare earth and actinide(III) hydroxydes : their acid-base relationships and estimation of their thermodynamic properties, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 283-288.

MOULIN V., ROBOUCH P., VITORGE P. et ALLARD B., (1988). Environmental behaviour of americium(III) in natural waters, *Radiochim. Acta*, 44/45, 33-37.

MOULIN V., TITS J. et OUZOUNIAN G., (1992). Actinide spéciation in the presence of humic substances in natural water conditions, *Radiochim. Acta*, 58/59, 179-190.

NAKAYAMA S., (1990). Chemical behavior of neptunium in groundwater, *Nippon Genshiryoku Gakkai Shi.*, 32, 970-974.

NASH K. L. et CLEVELAND J. M., (1984). The thermodynamics of plutonium(IV) complexation by fluoride and its effect on plutonium(IV) speciation in natural waters, *Radiochim. Acta*, 36, 129-134.

NASH K. L., CLEVELAND J. M. et REES T. F., (1988). Speciation patterns of actinides in natural waters : a laboratory investigation, *J. Environ. Radioactivity*, 7, 131-157.

NECK V., RUNDE W., KIM J. I. et KANELLAKOPULOS B., (1994). Solid-liquid equilibrium reactions of neptunium(V) in carbonate solution at different ionic strength, *Radiochim. Acta*, 65, 29-37.

NGUYEN-TRUNG C., BEGUN G. M. et PALMER D. A., (1992). Aqueous uranium complexes. 2. Raman spectroscopic study of the complex formation of the dioxouranium(VI) ion with a variety of inorganic and organic ligands, *Inorg. Chem.*, 31 [25], 5280-5287.

NITSCHE H., MÜLLER A., STANDIFER E. M., DEINHAMMER R. S., BECRAFT K., PRUSSIN T. et GATTI R. C., (1992). Dependence of actinide solubility and speciation on carbonate concentration and ionic strength in groundwater, *Radiochim. Acta*, 27-32.

OLOFSSON U., BENGTSSON M. et ALLARD B., (1988). Formation and transport of americium pseudocolloids in aqueous systems, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, M. J. Apted et R. E. Westerman, 729-736.

ORLANDINI K. A., PENROSE W. R., HARVEY B. R., LOVETT M. B. et FINDLAY M. W., (1990). Colloidal behavior of actinides in a oligotrophic lake, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 706-712.

OSMOND J. K. et IVANOVICH M., (1992). Uranium-series mobilization and surface hydrology, In *Uranium-Series Disequilibrium. Application to Earth, Marine, and Environmental Sciences, Chap. 8*, M. Ivanovich et R. S. Harmon Eds., Oxford Science Publication, 2nd Ed.

ÖSTHOLS E., BRUNO J. et GRENTHE I., (1994). On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO_2 in CO_2-H_2O media, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 613-623.

PAYNE T. E., EDIS R., SEO T., (1992). Radionuclide transport by groundwater colloids at the Koongarra uranium deposits, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 481-488.

PHILLIPS S. L., HALE F. V. et SILVESTER L. F., (1988). Thermodynamic tables for nuclear waste isolation, an aqueous solutions database, Vol. 1, *Report NUREG/CR-4864, LBL-22860*, Lawrence Berkeley Laboratory, California, 181p.

RAI D. et SERNE R. J., (1977). Plutonium activities in soil solutions and the stability and formation of selected plutonium minerals, *J. Environ. Qual.*, 6 [1], 89-95.

RAMSAY J. D. F., (1988). The role of colloids in the release of radionuclides from nuclear waste, *Radiochim. Acta*, 44/45, 165-170.

READ D. et HOOKER P. J., (1989). The speciation of uranium and thorium at the broubster natural analogue site, Caithness, Scotland, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 763-770.

READ D. et HOOKER P., (1992). Using data from natural environments to improve models of uranium speciation in groundwaters, *J. Geochem. Explor.*, 46, 63-81.

SAUTERON J., (1965) *Les combustibles nucléaires*, Hermann, Paris, 530p.

SCHWEINGRUBER M., (1981). Solubility and speciation calculations for U, Pu, Np, and Th in natural groundwaters : theory, thermodynamic data files, and initial applications, *EIR Report No. 449*, Eidg. Institut für Reaktorforschung Würenlingen, Switzerland, 104p.

SIEGEL M. D., PHILLIPS S. L. et NITSCHE H., (1991). Compilation/validation of thermodynamic data for plutonium for nuclear waste disposal: 1. Preliminary results, *International High Level Radioactive Waste Management Conference*, American Nuclear Society, Las Vegas, 499-511.

STAMMOSE D., LY J., PITSCH H. et DOLO J.-M., (1992). Sorption mechanisms of three actinides on a clayey mineral, *Appl. Clay Sci.*, 7, 225-238.

STUMM W. et MORGAN J. J., (1981). *Aquatic Chemistry*, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, 780p.

SUSKI J. , AHONEN L. et NIINI H., (1991). The Palmottu Analogue Project, *Rapport YTS-78*, Geological Survey of Finland, 138p.

TANAKA S., NAGASAKI S., ITAGAKI H. et YAMAWAKI M., (1989). Speciation and retardation phenomena of neptunium in underground environments, *High Level Radioactive Waste and Spent Fuel Management, Vol. 2*, S. C. Slate, R. Kohout et A. Suzuki Eds., American Society of Mechanical Engineers, 612p, 375-382.

VUORINEN U. et LEINO-FORSMAN H., (1992). Solubility and speciation calculations (EQ3/6) for the elements of importance in TVO-92, *Rapport YJT-92-11*, Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, 74p.

WAITE T. D., DAVIS J. A., PAYNE T. E., WAYCHUNAS G. A. et XU N., (1994). Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite : application of a surface complexation model, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 5465-5478.

WANNER H., (1985). Modelling radionuclide speciation and solubility limits in the near-field of a deep repository, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et R. C. Ewing Eds., 509-516.

WARD J. W., (1983). Electronic structure and bonding in transuranics : comparison with lanthanides, *J. Less-Common Met.*, 93, 279-292.

PARTIES II et III

EXPERIMENTATIONS ET RESULTATS

VERRES TYPE R7T7 INACTIFS ET RADIOACTIFS

PARTIE II
VERRE INACTIF, LIXIVIATION DYNAMIQUE
ETUDE DU COMPORTEMENT DE La, Ce, Nd, U ET Th

Les études en système statique portant sur le comportement des actinides et des terres rares lors de la lixiviation de verres nucléaires ont permis d'appréhender quelques paramètres (présence d'espèces aqueuses, surface du verre, composition du verre, pression, température) responsables de leur libération vers la solution ou de leur rétention par les pellicules d'altération formées à la surface du solide (FILLET et al., 1986; FILLET, 1987; LUTZE et al., 1992; VERNAZ et GODON, 1992, EBERT et al., 1993). L'étude en système dynamique de l'influence des espèces chimiques anioniques sur les cinétiques de relâchement des actinides et terres rares contenus dans la matrice du verre de référence type R7T7 va nous permettre de mieux détailler les mécanismes physico-chimiques responsables du comportement de ces éléments en condition réaliste de stockage souterrain.

II-1.- PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II-1.1.- Choix du système dynamique

Dans un système en débit avec circulation de solution altérante au travers d'un réacteur, la relation qui permet de connaître à chaque instant t la concentration C_i d'un élément en solution est la suivante :

$$\frac{dC_i}{dt} = \underset{1}{\frac{(\Phi.C_0)}{V}} + \underset{2}{\frac{R.\alpha_i.S}{V}} - \underset{3}{\frac{(\Phi.C_i)}{V}}$$

Avec C_i : concentration de l'élément i en mol.L^{-1} dans le réacteur;
t : le temps en secondes;
α_i : la proportion de l'élément i dans le verre;
R : la vitesse de corrosion en mol.m^{-2}. s^{-1};
Φ : le débit du fluide en m^3.s^{-1};
V : le volume du réacteur en m^3;
C_0 : la concentration initiale de l'élément i en mol.L^{-1} dans la solution altérante;
S : la surface du verre en m^2.

Le premier terme de l'équation représente le flux de l'élément i entrant dans le réacteur, le deuxième terme exprime la quantité de i libérée par le verre et le troisième terme le flux sortant de l'élément i du réacteur.

En pratique, il est possible de calculer une durée d'expérience en fonction d'un pourcentage défini de l'atteinte de l'état stationnaire. Le temps d'atteinte τ à 99 % est donné par la relation (la démarche mathématique est fournie par GIN, 1994) :

$$\tau_{99\%} = 4{,}6.\left(\frac{\alpha_i.S.R_0}{V.C_{sat}} + \frac{D}{V}\right)^{-1}$$

Avec $R_0 = k^+[H^+]^{-0,39}$ où k^+ est la constante cinétique de dissolution du verre à 90°C égale à $1{,}2.10^{-14}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}, la valeur $\tau_{99\%}$ dépend des paramètres S, V, D, C_{sat} et du pH. Comme tous ces paramètres sont facilement imposables, en travaillant avec de la poudre, qui fournit une surface élevée, il est possible d'obtenir des temps d'atteinte de l'état stationnaire très courts. Par exemple, avec un débit de 0,075 mL.min^{-1}, une surface de réaction de 0,17 m^2, un volume de réacteur de 120 mL, un pH de 8,7 et une concentration initiale en silice de 27 mg.L^{-1}, le temps d'atteinte de l'état stationnaire est de 61 heures environ, soit deux jours et demi.

II-1.2.- Choix de la température

L'étude de l'altération du verre R7T7 est effectuée à 90°C pour les raisons suivantes :

- les vitesses de dissolution du verre augmentent avec la température (EBERT et MAZER, 1994), rendant les phénomènes de lixiviation plus facilement observables par le biais de l'élévation des concentrations des éléments en solution et de l'accroissement de l'épaisseur de la pellicule d'altération.
- au-delà de 90°C, les effets de pression exercés par la solution oblige à recourir à un système d'étude plus lourd pour éviter toute fuite et fluctuation de pression, et fait rapidement grimper le coût des installations annexes (mesure de pH *in situ*, contrôle du débit, introduction des solutions).
- un stockage en profondeur suppose une élévation de température due au gradient géothermique, égal en moyenne à 1°C par 30 mètres (AUBOUIN et al., 1975). Pour un stockage prévu entre 500 et 1000 m de profondeur (COME, 1990), cela équivaut à une augmentation de 17 à 34 °C. Ces variations de température combinées à la chaleur dissipée due à la désintégration des radioéléments, font que le verre risque de se retrouver soumis à une altération à température élevée durant les premières centaines d'années. Il est généralement admis qu'après 300 ans, la température du colis virifié soit de 40°C supérieure à celle du milieu encaissant (CHAUDON, 1992).
- enfin, la plupart des auteurs ayant étudié la dissolution de verres nucléaires en milieu aqueux l'ont fait à 90°C. Cela permet une comparaison directe des résultats.

II-1.3.- Choix des solutions

Reproduire une eau souterraine type qui lixivierait le verre apporterait en fin d'expérience des informations générales sur la résistance du verre et l'évolution des terres rares et actinides dans le lixiviat. Malheureusement, la concentration des éléments dans les eaux souterraines varient tellement qu'on ne saurait pas, au bout du compte, quel paramètre spécifique intervient principalement au cours de l'altération du verre. Il est préférable de séparer chaque paramètre pour mieux distinguer les actions éventuelles qu'il produit sur le verre et plus particulièrement sur le comportement des terres rares et actinides.

Comme cela a été rappelé dans les chapitres 3 et 4, la présence et la concentration en solution de certains anions inorganiques offrent les effets les plus nets dans l'évolution du

comportement des terres rares et actinides. En formant des complexes plus ou moins stables, ils vont modifier la forme même de l'ion Ln^{3+} ou An^{3+}. Ces anions sont les ions phosphates, sulfates, carbonates, fluor et chlore.

Les concentrations ont été choisies pour une part d'après les travaux de WOOD (1990a) sur la géochimie aqueuse des terres rares. Cet auteur s'est basé sur une composition d'eau souterraine type pour réaliser des modélisations de spéciation. Pour couvrir une gamme importante de concentrations des ions, nous avons aussi utilisé les observations de WOOD (1990a) pour les eaux naturelles. Le tableau 21 détaille les molarités des solutions dont nous nous sommes servies.

TABLEAU 21 : CONCENTRATIONS IONIQUES EN $mol.L^{-1}$ DES 12 SOLUTIONS ALTERANTES SYNTHETIQUES RETENUES POUR NOTRE ETUDE.

espèces aqueuses	Concentration en $mol.L^{-1}$				
ΣPO_4		5.10^{-3}		10^{-5}	10^{-6}
ΣCO_3		5.10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	
ΣSO_4		5.10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	
ΣF		5.10^{-3}			
ΣCl	3.10^{-2}	5.10^{-3}			

Chaque solution ne comprend qu'un seul anion présent. Pour confectionner ces solutions lixiviantes, nous avons utilisé les produits chimiques MERCK possédant des taux d'impuretés suffisamment faibles pour ne pas polluer les solutions et interférer dans les interprétations des résultats :

- Na_2HPO_4 anhydre pour les ions phosphates. L'ion dihydrogénophosphate se retrouve majoritaire;
- $NaHCO_3$ anhydre pour les ions carbonates. L'ion hydrogénocarbonate est majoritaire;
- Na_2SO4 anhydre pour les ions sulfates;
- NaF anhydre pour les ions fluor;
- NaCl anhydre pour les ions chlore.

A chacune des 12 solutions, 30 $mg.L^{-1}$ de silice sous forme de gel de silice SiO_2 pulvérulent ont été rajoutés afin d'atteindre rapidement un état stationnaire proche des conditions de saturation pour le verre. Cette valeur a été calculée à partir de la relation cinétique donnée par GRAMBOW (1985) avec une limite de solubilité du verre en H_4SiO_4 à 90°C de $10^{-3,009}$ $mol.L^{-1}$ (ADVOCAT, 1991). Le but de cette manipulation est de se rapprocher des conditions qui pourraient régner dans un site de stockage. On suppose également que l'eau infiltrée possède des caractéristiques T°-Eh-pH-concentration qui fluctuent peu.

Les solutions préparées sont tamponnées initialement par la présence même des anions. Le verre impose un pH basique à la solution au fur et à mesure qu'il est lixivié, par l'échange H^+/Na^+ au sein de la matrice vitreuse lors de l'hydratation du verre et par la dissolution du réseau silicaté (BUNKER, 1987). Dans une lixiviation du verre avec des solutions tamponnées uniquement par l'espèce anionique, la concentration des éléments majeurs dans le lixiviat recueilli est fonction du pH initial de la solution. Pour éviter que cet effet de pH ne masque les éventuels effets propres à chaque anion, le pH de chaque solution a été imposé à pH 8 (25°C)

par ajouts successifs de KOH 0,1 M ou HNO_3 0,1 M, en fonction du pH initial, supérieur ou inférieur à 8.

Enfin, aucun contrôle sur le potentiel d'oxydoréduction n'a été effectué, ce qui laisse supposer que les solutions altérantes du début à la fin du système de lixiviation dynamique subissent les conditions oxydantes du lixiviat imposé par les couples redox des métaux.

II-1.4.- Préparation du verre

Le verre inactif type R7T7 a été élaboré à 1150°C en creuset de platine par fusion d'oxydes, de carbonates et de nitrates (PACAUD et al., 1990). Il a été employé dans les expériences sous la forme de poudres et de monolithes.

II-1.4.1.- La poudre

La fraction retenue pour les expériences est comprise entre 100 et 125 µm. Cette gamme étroite de tailles permet d'avoir une homogénéité importante des grains. Leur taille moyenne les empêche d'être entraînés dans les tuyaux et les prélèvements faussant les concentrations mesurées, et apporte une surface suffisamment élevée pour que la masse totale de poudre à fabriquer ne soit pas trop grande. Le calcul de la surface moyenne de chaque grain considéré cubique donne une surface globale de 0,019 $m^2.g^{-1}$. Souhaitant travailler avec 0,1 m^2 de poudre, la masse à apporter pour chaque test est de 5,2 g. Une mesure B.E.T. à 77 K sous atmosphère krypton, effectuée au Laboratoire C.N.R.S. de Thermodynamique et Calorimétrie à Marseille, a révélée une surface de 0,033 $m^2.g^{-1}$ soit une surface totale de 0,17 m^2. Nous avons retenu cette valeur de surface pour la suite des expériences.

La fabrication de la poudre a été réalisée à l'aide d'un broyeur à boulet en carbure de tungstène, à partir de fragments de verre. Après tamisage, la poudre a été lavée dans des bains d'acétone placés dans un bac à ultrasons, ceci pour décoller les fines de broyages des grains qui sont récupérées dans le surnageant. La poudre a ensuite été lavée plusieurs fois à l'eau ultrapure puis séchée à l'air comprimé et en étuve.

II-1.4.2.- Les pastilles

Des pastilles de verre placées dans les réacteurs vont servir à étudier la pellicule d'altération formée lors de la lixiviation..

Les dimensions des pastilles sont 25x25x2 mm. Elles sont découpées par tronçonnage de barreaux de verre, puis polies sous eau au papier de carbure de silicium jusqu'au grade 4000.

II-1.5.- Description du dispositif expérimental

Le réacteur (①, fig. 37) est un récipient en Téflon FEP de volume 120 mL et muni d'un couvercle pourvu d'une entrée et d'une sortie de fluide. Un barreau aimanté ⑨ suspendu permet l'agitation constante du milieu aqueux. Une plaque d'agitation multipostes ④ assure le mouvement circulaire du barreau aimanté. De la poudre de verre et un monolithe sont placés à l'intérieur du réacteur.

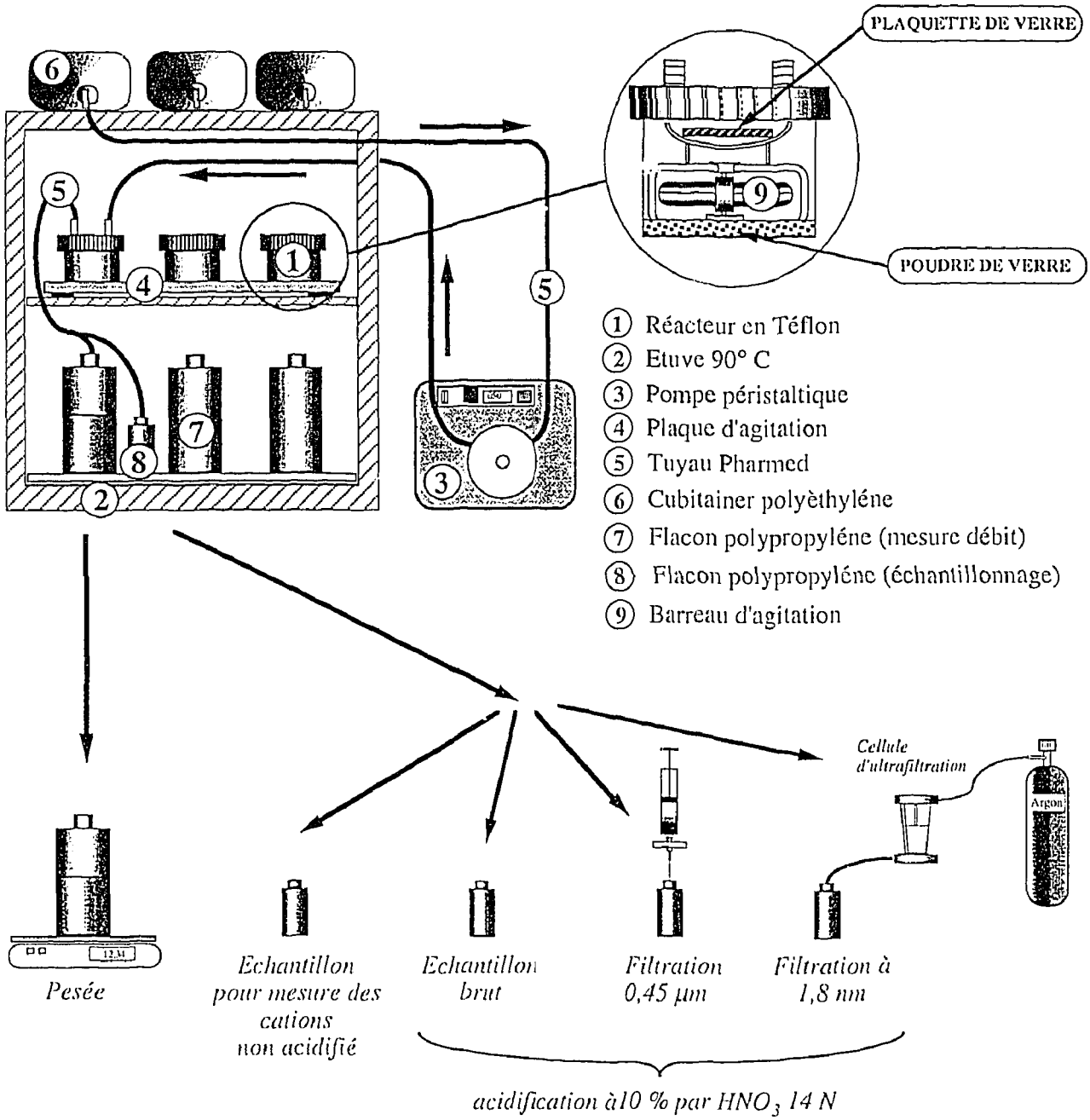


Figure 37 : Schéma du protocole expérimental de lixiviation du verre nucléaire inactif type R7T7 en système dynamique et techniques de prélèvement et filtrations

Les solutions altérantes reposent dans des cubitainers déformables en polyéthylène basse densité ⑥. D'une capacité de 4 ou 10 litres, ils assurent le maintient des solutions hors contamination en CO_2 atmosphérique. Les solutions circulent dans des tuyaux Pharmed© ⑤ jusqu'à une pompe péristaltique ISMATEC© ③ à débit variable.

Un flacon en polypropylène de 1 litre ⑦ recueille la solution évacuée à la sortie du réacteur par trop plein. Ce flacon est pesé tous les 3 ou 4 jours afin de mesurer le débit réel de la pompe.

Un flacon de plus petite taille ⑧ (20 à 60 mL) est utilisé pour les prises d'échantillons.

Le fluide est maintenu à 90°C après le passage par la pompe péristaltique jusqu'au flacons de prélèvement, cette partie du protocole expérimental étant confinée dans une étuve thermorégulée ②. On peut considérer que le fluide arrive dans le réacteur à 90°C car le débit faible fourni par la pompe lui permet de se réchauffer rapidement dans le tuyau.

II-1.6.- Plans d'expériences et paramètres intrinsèques

Le tableau 22 résume les paramètres intrinsèques aux différentes expériences de lixiviation réalisées pour tester l'influence des solutions synthétiques sur le comportement des terres rares et actinides lors de l'altération du verre type R7T7.

II-1.7.- Echantillonnage et analyses

II-1.7.1.- Echantillonnage

II-1.7.1.1.- Les solutions

Les prises d'échantillons sont faites à des périodes de temps allant de 2 à 7 jours. Pour des expériences d'une durée de 2 mois, l'échantillonnage s'effectue d'abord tous les 3 à 4 jours puis est espacé au bout du premier mois tous les 7 jours. Pour les expériences d'une durée d'un mois, le même schéma de prélèvements se déroule mais l'espacement des échantillonnages se fait au bout de 15 jours.

Le pH est directement mesuré à chaud dans le réacteur à l'aide d'une électrode en époxy/fibre de verre avec solution de référence interne KCl 3 M, sur pH-mètre ORION. Chaque échantillon est séparé en quatre fractions de quelques millilitres chacune :

- une fraction brute, non acidifiée, conservée à température de réfrigérateur. Elle servira à l'analyse des anions. Cette fraction a été conservée pour le test 1 mais n'a pas été prélevée pour les autres tests car aucune consommation d'anion n'a pu être détectée à partir des analyses des solutions. De plus, les fortes concentrations (5.10^{-3} et 3.10^{-2} $mol.L^{-1}$) employées lors des tests 2 et 4 nécessitaient une dilution d'un facteur 10 à 100 pour permettre une analyse quantitative en dessous de la limite de détection supérieure de l'appareil utilisé. L'incertitude sur les résultats augmente alors considérablement et n'en permet pas une exploitation fine.
- une fraction brute, acidifiée à chaud par ajouts d'une centaine de microlitres d'acide nitrique HNO_3 14 N;
- une fraction filtrée à 0,45 µm par filtres en acétate de cellulose, et acidifiée HNO_3 14 N;

- une fraction filtrée à 1,8 nm et acidifiée HNO_3 14 N. Nous avons employé une unité d'ultrafiltration AMICON© de 3 ou 10 mL de volume munie de filtres en acétate de cellulose, la cellule étant placée sous pression de 4 bars d'azote.

Avec ces trois dernières fractions ont été analysés les éléments Si, B, Na, P, Li, Mo, Ca, Sr, Al, Fe, Zn, La, Ce, Nd, U et Th. La filtration à 0,45 µm doit permettre d'appréhender la part des éléments sous forme particulaire, celle à 1,8 nm détaille la fraction dissoute de celle colloïdale.

TABLEAU 22 : PARAMETRES INTRINSEQUES DES EXPERIENCES DE LIXIVIATION DU VERRE TYPE R7T7 INACTIF EN SYSTEME DYNAMIQUE. S/V CONSTANT EGAL A 14,3 cm^{-1}.

Nature des solutions	Concentrations des anions (en $mol.L^{-1}$)	pH initial (25°C)	Débit en $mL.min.^{-1}$	Prélèvements			Durée en jours
				aucune filtration	filtration 0,45 µm	filtration 1,8 nm	
TEST 1							
Na_2HPO_4 (1)	10^{-6}	7,98	0,0734	x			30
Na_2HPO_4 (2)	10^{-6}	8,06	0,0730	x	x		30
$NaHCO_3$ (1)	10^{-4}	7,87	0,0715	x	x		30
$NaHCO_3$ (2)	10^{-4}	7,88	0,0731	x			30
Na_2SO_4 (1)	10^{-4}	8,11	0,0728	x	x		30
Na_2SO_4 (2)	10^{-4}	8,02	0,0738	x			30
TEST 2							
Na_2HPO_4	10^{-6}	8,00	0,0819	x	x	x	60
$NaHCO_3$	10^{-4}	8,00	0,0763	x	x	x	60
Na_2SO_4	10^{-4}	8,00	0,0737	x	x	x	60
TEST 3							
NaF	5.10^{-3}	8,00	0,0793	x	x		30
NaCl	5.10^{-3}	8,00	0,0790	x	x		30
NaCl	3.10^{-2} (1 $g.L^{-1}$)	8,00	0,0756	x	x		30
TEST 4							
Na_2HPO_4	5.10^{-3}	8,01	0,0730	x	x	x	60
$NaHCO_3$	5.10^{-3}	8,02	0,0726	x	x	x	60
Na_2SO_4	5.10^{-3}	8,04	0,0743	x	x	x	60
Na_2HPO_4	10^{-5}	7,99	0,0761	x	x	x	60
$NaHCO_3$	10^{-5}	7,80	0,0756	x	x	x	60
Na_2SO_4	10^{-5}	8,03	0,0767	x	x	x	60

Nombre total d'essais : 18

II-1.7.1.2.- Le solide : la pastille altérée

En fin d'expérience, la pastille de verre est sortie du réacteur, lavée à l'eau ultrapure et séchée à l'air comprimé puis à l'étuve à 60°C. Elle est placée dans une boite de pétri à l'abri de l'humidité dans l'attente d'être découpée en coupes ultraminces pour des études de surface par microscopie électronique à transmission (M.E.T.).

La poudre a été séchée à l'étuve puis conservée dans des flacons étanches.

II-1.7.2.- Méthodes d'analyse.

II-1.7.2.1.- Les éléments présents dans la solution

Les anions, c'est-à-dire l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-, l'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-} et l'ion sulfate SO_4^{2-} ont été dosés par Electrophorèse à Capillaire de marque Millipore©. Ce sont en effet les espèces anioniques majeures présentes dans les solutions, de pH final basique. N'étant pas d'utilisation courante, le principe de fonctionnement de cet appareil est décrit en Annexe IV. Les ions fluor F^- et chlore Cl^- n'ont pas été mesurés.

Les éléments majeurs et traces ont été dosés selon différentes méthodes. Si, B, P, Na, Mo, Li, Ca, Sr, Al, Zn et Fe ont généralement été mesurés par ICP-AES. Pour des éléments comme Si, Li, Na, des recoupements ont été effectués par analyses par Absorption Atomique. D'autres recoupements ont été aussi faits par Electrophorèse à Capillaire pour les cations alcalins et alcalino-terreux Li^+, Na^+, Ca^{2+} et Sr^{2+}. Enfin, pour vérifier que la silice se présentait bien sous forme d'acide silicique H_4SiO_4 monomère ou dimère, les solutions initiales ont été dosées par spectrophotométrie.

Les terres rares La, Ce et Nd ainsi que les actinides U et Th ont été analysés par ICP-MS Elan 5000 Perkin-Elmer au Laboratoire de Géochimie de Toulouse et par ICP-MS au Service d'Etudes et de Modélisation des Procédés à Marcoule. Pour ces appareils, la limite de détection oscillait entre 10 et 20 $ng.L^{-1}$.

Les résultats sont présentés en concentrations massiques en mg ou µg par litre. Ils ont été également exprimés en pertes de masses normalisées au verre calculées selon l'équation :

$$NL_{(i)} = \frac{1}{x_i . S} \int_0^t C_i . D . t + C_f . V_f$$

$NL_{(i)}$ est en $g.m^{-2}$, $C_{(i)}$ en $g.L^{-1}$ est la concentration de l'élément i évacuée du réacteur, x_i le pourcentage massique de l'élément i dans le verre, D le débit en litre par jour, S la surface du verre en m^2, V_f le volume de la solution au contact du verre (soit la contenance du réacteur) en litres, C_f la concentration finale dans le réacteur et t le temps en jours. Les valeurs $NL_{(i)}$ étant, pour les terres rares, de quelques ordres de grandeurs inférieures à celles des éléments majeurs du verre comme la silice ou le bore, nous avons préféré les présenter en 10^{-2} $g.m^{-2}$ pour des raisons de facilité de lecture.

Des vitesses de dissolution du verre ont été calculées à partir des pertes de masses normalisées d'après la relation :

$$V_{(t_i)} = \frac{NL_{(t_i)} - NL_{(t_{i-1})}}{(t_i - t_{i-1})}$$

$V_{(i)}$ est en $g.m^{-2}.j^{-1}$.

Les moyennes des vitesses de lixiviation ont été faites sur les valeurs mesurées lorsqu'un état stationnaire était atteint. Les incertitudes sur ces valeurs ont été calculés selon la formule :

$$\text{Incertitude (\%)} = \frac{100 \times I}{\overline{V}_{(i)}}$$

avec $\overline{V}_{(i)}$ la moyenne des $V_{(i)}$ et I l'indice de corrélation qui est fourni par la relation :

$$I = \frac{t_{N-1} \cdot E_{(N)}}{\sqrt{N}}$$

avec N le nombre de variables ($V_{(i)}$ pris en compte pour la moyenne), $E_{(N)}$ valeur de l'écart-type des N variables, t_{N-1} variable de Student fonction de ν nombre de degrés de liberté soit N-1 et de P niveau de probabilité pour un risque de α de 5 %.

II-1.7.2.2- Etude de la pellicule d'altération

Des coupes ultramicrotomiques (EHRET et al., 1986) ont été réalisées au Laboratoire de Géochimie de la Surface à Strasbourg et observées au Microscope Electronique à Transmission (M.E.T.). A partir de ces coupes, des diffractions électroniques ont été effectuées. Une sonde EDS (Energy Dispersive Spectrometry) a servi pour des microanalyses-X semi-quantitatives de la couche d'altération. La gamme d'analyse des éléments est limitée en nombre (12) et la mesure devient difficile ou impossible sur les éléments légers comme B, Li ou Na. Les diffractions X nous ont permis de connaître la nature des phases cristallisées à la surface du matériau altéré et de vérifier le caractère amorphe de la zone interne. Une approche morphologique des pellicules d'altération nous a été donnée par l'apport de photos des coupes ultraminces.

II-2.- TESTS DE LIXIVIATION DU VERRE INACTIF R7T7 : INFLUENCE DES IONS PHOSPHATES, CARBONATES, SULFATES, FLUOR ET CHLORE

II-2.1.- Tests 1 et 2 : lixiviation du verre inactif type R7T7 par des solutions synthétiques réprésentatives de milieux aqueux souterrains : Na_2HPO_4, $NaHCO_3$, Na_2SO_4

II-2.1.1.- Test 1 : déroulement des expériences

Pour une durée totale d'expérience de 30 jours et pour chaque type de milieu lixiviant, 4 litres de solution ont été préparés. Les concentrations des espèces anioniques fixées étaient représentatives d'eaux naturelles souterraines peu chargées (cf. § II-1.3. et tab. 22) :

- $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1};
- Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}.

Le débit a été imposé à 0,075 mL.min^{-1}. Le rapport S/V était de 14,3 cm^{-1}. La série de tests a été doublée pour vérifier la reproductibilité des résultats. Les prélèvements ont été effectués tous les jours.

En fin d'expérience, les anions ont été mesurés par Electrophorèse à Capillaire. Les éléments Si, B, Al, Ca et Sr ont été mesurés par ICP-AES; Fe, Zn, Na, Li, ont été dosés par Absorption Atomique couplée à un Four Graphite; ces analyses ont toutes été effectuées au Laboratoire de Géosciences de l'Environnement. Les terres rares La, Ce et Nd ainsi que les actinides U et Th ont été mesurés sur ICP-MS au Service d'Etudes de Modélisation des Procédés à Marcoule. Les résultats ont été reportés aux Annexes II-1 à II-6.

II-2.1.2.- Test 1 : étude de la chimie des solutions

II-2.1.2.1 - Evolution des éléments mobiles (Na, B, Li) et Si.

Les figures 38, 39 et 40 présentent les vitesses de lixiviation calculées à partir des concentrations mesurées sur solutions non filtrées pour les éléments Si, Na, B et Li, ainsi que les variations de pH au cours du temps, pour les 30 jours d'expérience et pour chaque type de solution lixiviante.

- Un état stationnaire de dissolution du verre s'est établi dès le second jour jusqu'à la fin de l'ensemble du test, ceci indépendamment de la nature des anions. On peut en effet considérer que les différentes moyennes des vitesses de lixiviation de Si sont relativement proches les unes des autres. Le lithium et le bore connus comme étant des traceurs de la corrosion du verre, montrent des valeurs de vitesses de lixiviation très proches. Cela est confirmé par la comparaison des moyennes de ces valeurs reportées dans le tableau 23.

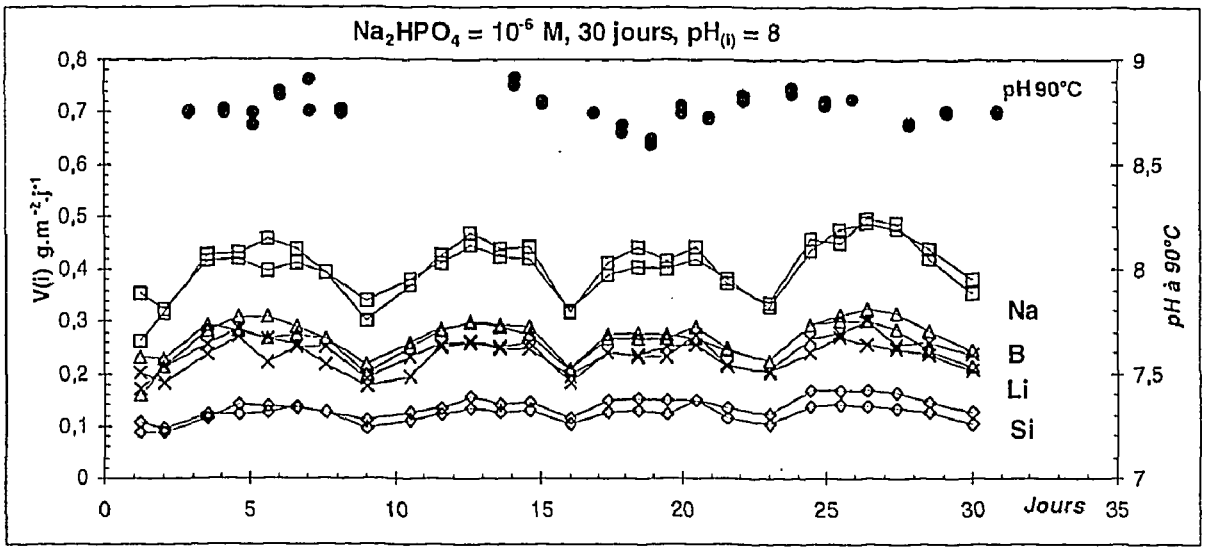


Figure 38 : Evolution des vitesses de lixiviation (solutions non filtrées) pour Si, B, Na et Li, ainsi que du pH à 90°C. Lixiviation de poudre de verre en présence de 10^{-6} mol.L^{-1} de Na_2HPO_4, pendant 30 jours à pH initial imposé à 8.

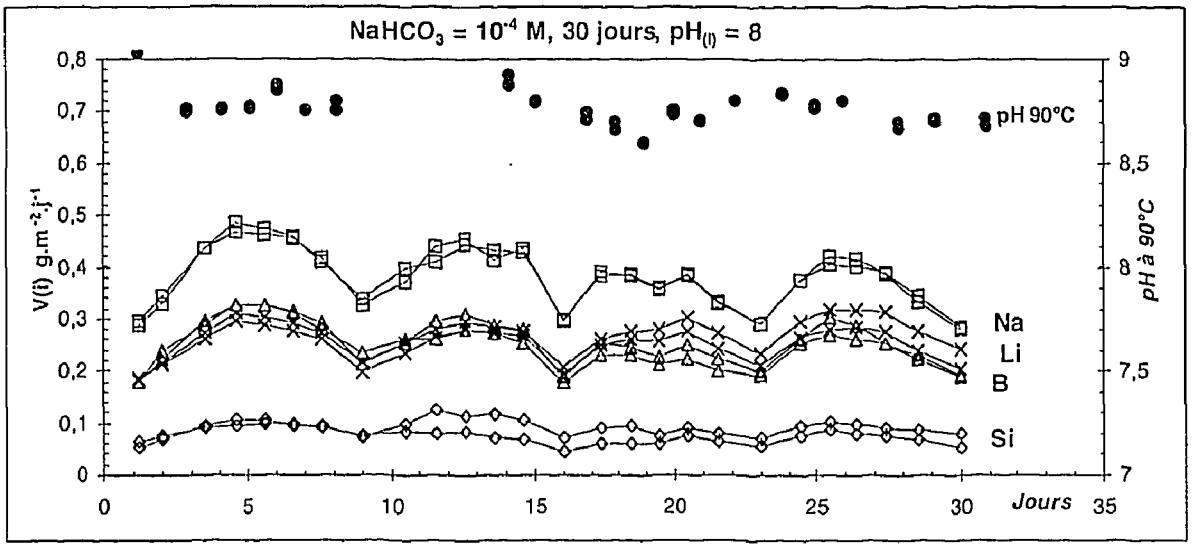


Figure 39 : Evolution des vitesses de lixiviation (solutions non filtrées) pour Si, B, Na et Li, ainsi que du pH à 90°C. Lixiviation de poudre de verre en présence de 10^{-4} mol.L^{-1} de $NaHCO_3$, pendant 30 jours à pH initial imposé à 8.

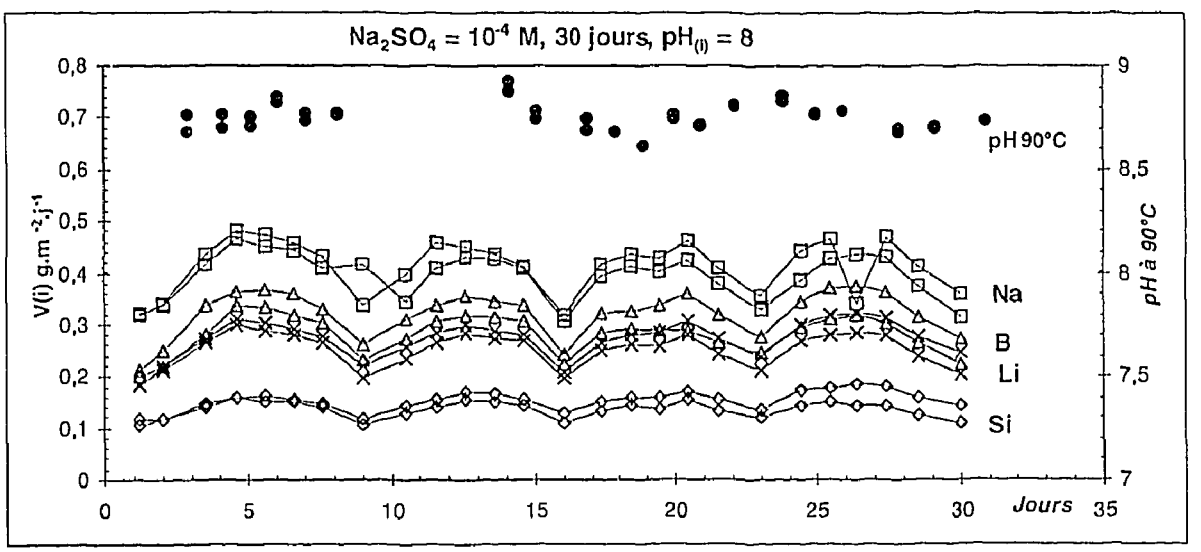


Figure 40 : Evolution des vitesses de lixiviation (solutions non filtrées) pour Si, B, Na et Li, ainsi que du pH à 90°C. Lixiviation de poudre de verre en présence de 10^{-4} mol.L^{-1} de Na_2SO_4, pendant 30 jours à pH initial imposé à 8.

- L'existence d'une vitesse en Si montre d'une part que la saturation de la solution vis-à-vis de la silice n'est pas atteinte; le réseau borosilicaté s'altère encore en présence de 30 $mg.L^{-1}$ de Si. D'autre part, les valeurs moyennes des vitesses de lixiviation sont environ deux fois plus faibles que celles de B ou Li donc environ 50 % de la silice évacuée du réseau passe en solution.

- La vitesse en sodium est deux fois plus importante que celle en bore ou en lithium. Cela pourrait signifier qu'un front d'hydratation s'est formé à la surface du verre avant le front d'attaque du réseau borosilicaté. La dissolution deviendrait sélective uniquement pour le sodium. Ce cas de figure ne s'observe habituellement que pour des lixiviations du verre en milieu acide (ADVOCAT et al., 1991). Aucune explication ne peut être fournie pour l'instant. Les teneurs en sodium dans les solutions initiales concordent avec celles attendues en théorie, donc une pollution au cours de la réalisation des solutions lixiviantes doit être écartée. Il pourrait s'agir d'une erreur systématique due aux méthodes d'analyse mises en jeu (Absorption Atomique et Electrophorèse). L'étude générale des tests suivants (tests 2, 3 et 4) donnera peut-être une réponse.

TABLEAU 23 : TEST 1, MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Si, Na, B ET Li ET pH MOYEN POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE.

		Moyennes des vitesses de lixiviation en $g.m^{-2}.j^{-1}$			
TEST réacteur 1	pH moyen à 90°C	Si	Na	B	Li
Na_2HPO_4	8,76 ± 0,15	0,14 ± 0,01	0,40 ± 0,02	0,27 ± 0,01	0,24 ± 0,01
$NaHCO_3$	8,75 ± 0,15	0,09 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,26 ± 0,01	0,28 ± 0,01
Na_2SO_4	8,75 ± 0,15	0,16 ± 0,01	0,42 ± 0,02	0,33 ± 0,02	0,28 ± 0,01
TEST réacteur 2					
Na_2HPO_4	8,77 ± 0,15	0,12 ± 0,01	0,41 ± 0,02	0,27 ± 0,01	0,24 ± 0,01
$NaHCO_3$	8,76 ± 0,15	0,08 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,25 ± 0,01	0,25 ± 0,01
Na_2SO_4	8,74 ± 0,15	0,14 ± 0,01	0,40 ± 0,02	0,29 ± 0,02	0,26 ± 0,01

II-2.1.2.2.- Evolution des métaux Zn, Fe et des alcalino-terreux Ca, Sr

Nous nous sommes intéressés à ces éléments car seule une faible fraction de la quantité totale de ces éléments lixiviés se retrouve en solution, phénomène induit par la formation de phases cristallisées et amorphes peu solubles dans les pellicules d'altération (NOGUES, 1984; GODON, 1988; PETIT et al., 1989; CAUREL, 1990; TROTIGNON et al., 1992). GRAMBOW (1982) a montré que les phases solides comme les hydroxydes de fer, de zinc pouvaient se rapprocher en nature et structure de phases susceptibles de contrôler la solubilité des terres rares et actinides.

L'évolution des vitesses de lixiviation du zinc et du fer est présentée sur les figures 41, 42 et 43, pour chaque solution altérante. Globalement, les valeurs moyennes des vitesses de ces éléments (tab. 24) sont 6 à 50 fois inférieures à celles du bore, ce qui signifie que la mobilité de ces deux métaux est très faible. Mais les valeurs des vitesses de lixiviation du fer et du zinc fluctuent fortement entre les 10 premiers jours et les suivants. Il semble que le contrôle de la solubilité de Zn et Fe soit progressif et ne s'établisse définitivement qu'au bout de 10 à 15 jours. On remarquera que la reproductibilité entre chaque réacteur est bonne pour la forme générale de l'évolution des vitesses avec une différence notable des teneurs en Fe et Zn. Les

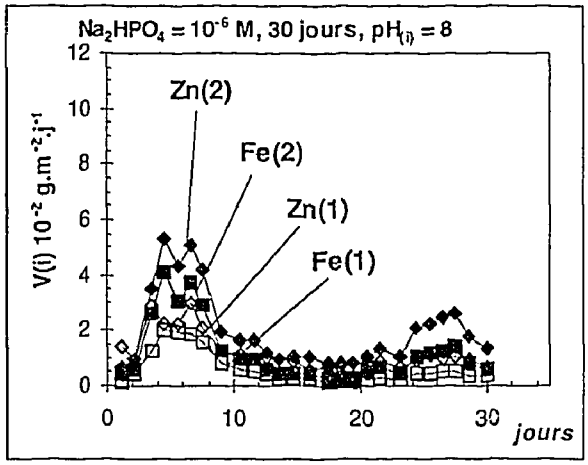


Figure 41 : Evolution des vitesses de lixiviation du zinc et du fer pour chaque réacteur. Lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, sur 30 jours avec pH initial imposé à 8.

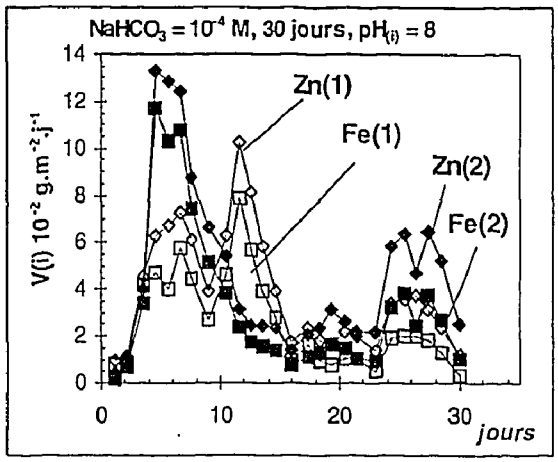


Figure 42 : Evolution des vitesses de lixiviation du zinc et du fer pour chaque réacteur. Lixiviation en présence de $NaHCO_3$ à 10^{-4} mol.L^{-1}, sur 30 jours avec pH initial imposé à 8.

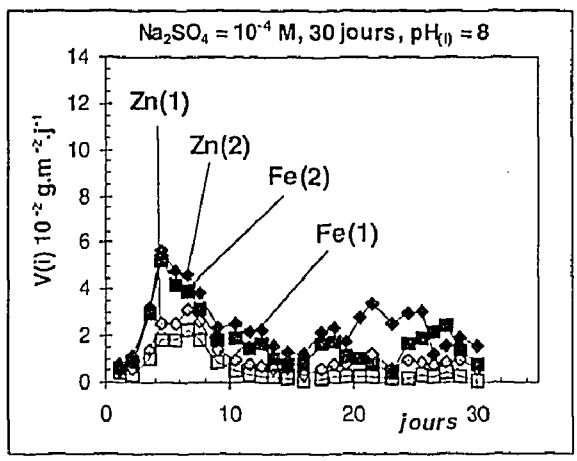


Figure 43 : Evolution des vitesses de lixiviation du zinc et du fer pour chaque réacteur. Lixiviation en présence de Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}, sur 30 jours avec pH initial imposé à 8

solutions carbonatées font exception aux observations énoncées précédemment. Les teneurs en fer et zinc et donc les pertes de masses sont supérieures d'un facteur 2 à 2,5 à celles mesurées dans les solutions phosphatées ou sulfatées.

Les résultats des filtrations à 0,45 µm sont présentés dans le tableau 25. La fraction particulaire de taille supérieure à 0,45 µm a incorporé une proportion importante du zinc (20 à 50 %) et du fer (30 à 60 %). Selon LASIC (1993), le fer constitue un des principaux éléments formateurs de colloïdes. L'existence de ces particules, qui n'a pu être confirmée par une observation effectuée au M.E.B., est donc indirectement suggérée.

TABLEAU 24 : TEST 1, MOYENNE DES VITESSE DE LIXIVIATION POUR Zn, Fe, Ca ET Sr POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE.

	Moyennes des vitesses de lixiviation en 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}			
TEST réacteur 1	Zn	Fe	Ca	Sr
Na_2HPO_4	1,23 ± 0,28	0,64 ± 0,24	2,91 ± 0,23	2,06 ± 0,16
$NaHCO_3$	4,05 ± 0,97	2,73 ± 0,82	4,22 ± 0,46	3,12 ± 0,50
Na_2SO_4	1,14 ± 0,31	0,59 ± 0,26	3,06 ± 0,21	2,16 ± 0,17
TEST réacteur 2				
Na_2HPO_4	2,07 ± 0,16	1,25 ± 0,45	3,59 ± 0,32	2,65 ± 0,27
$NaHCO_3$	4,88 ± 1,46	3,45 ± 1,31	4,73 ± 0,71	3,71 ± 0,63
Na_2SO_4	2,57 ± 0,49	1,88 ± 0,49	4,18 ± 0,33	3,21 ± 0,29

Le calcium et le strontium sont les deux principaux alcalino-terreux inclus dans le verre. Les moyennes des vitesses de lixiviation calculées pour ces éléments (tab. 24) montrent un comportement distinct par rapport au fer et au zinc, même si la quantité présente en solution ne représente que 1/10ème à 1/5ème de la quantité totale du bore en solution. Ces éléments, qui sont en général mobiles au même titre que le sodium au cours de l'altération du verre par de l'eau déionisée (ADVOCAT, 1991), voient ici leur solubilité apparente modifiée par la présence des anions.

TABLEAU 25 : REPARTITION EN POURCENTAGE DU ZINC ET DU FER ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS (CF. TAB. 22)

	Zn		Fe	
	> 0,45 µm	< 0,45 µm	> 0,45 µm	< 0,45 µm
Na_2HPO_4 (R2)	33	67	63	37
$NaHCO_3$ (R1)	49	51	61	39
Na_2SO_4 (R1)	23	77	30	70

(R1) = réacteur première série, (R2) = réacteur deuxième série

II-2.1.3.- Test 1 : évolution des terres rares et des actinides en solution

II-2.1.3.1 Comportement des terres rares

L'analyse des solutions non filtrées après lixiviation effectuée par ICP-MS nous a permis de calculer les vitesses de lixiviation pour le lanthane, le cérium et le néodyme. La figure 44 présente l'évolution de ces valeurs au cours du temps. Après une augmentation des vitesses dès les premiers jours d'expérience, nous pouvons observer une bonne stabilité de la courbe d'évolution par la suite. Une première analyse globale nous suggère que seule une très petite quantité de terres rares mises à disposition lors de la dissolution progressive du verre se retrouve dans le lixiviat. Le calcul de cette faible fraction (donnée en pourcentage massique) est donnée dans le tableau 26, calcul réalisé pour un élément i à partir de la relation :

$$\text{Fraction solubilisée} = 100 - \left(\frac{100.(V_B - V_i)}{V_B} \right)$$

Elle varie de 0,3 à 5,9 %. L'étude des vitesses de lixiviation pour les trois terres rares montre que ces éléments suivent un comportement semblable à celui des métaux comme Fe et Zn : la présence des ions carbonates en solution accroît la fraction solubilisée des terres rares mais cet effet est beaucoup plus évident sur la première série de réacteur que sur la deuxième série. Le calcul du facteur de rétention $FR_{(i)}$ permet de visualiser plus directement la capacité du verre à retenir les différents éléments considérés. Ce facteur est calculé à partir de la relation :

$$FR_{(i)} = \frac{V_{(B)}}{V_{(i)}}$$

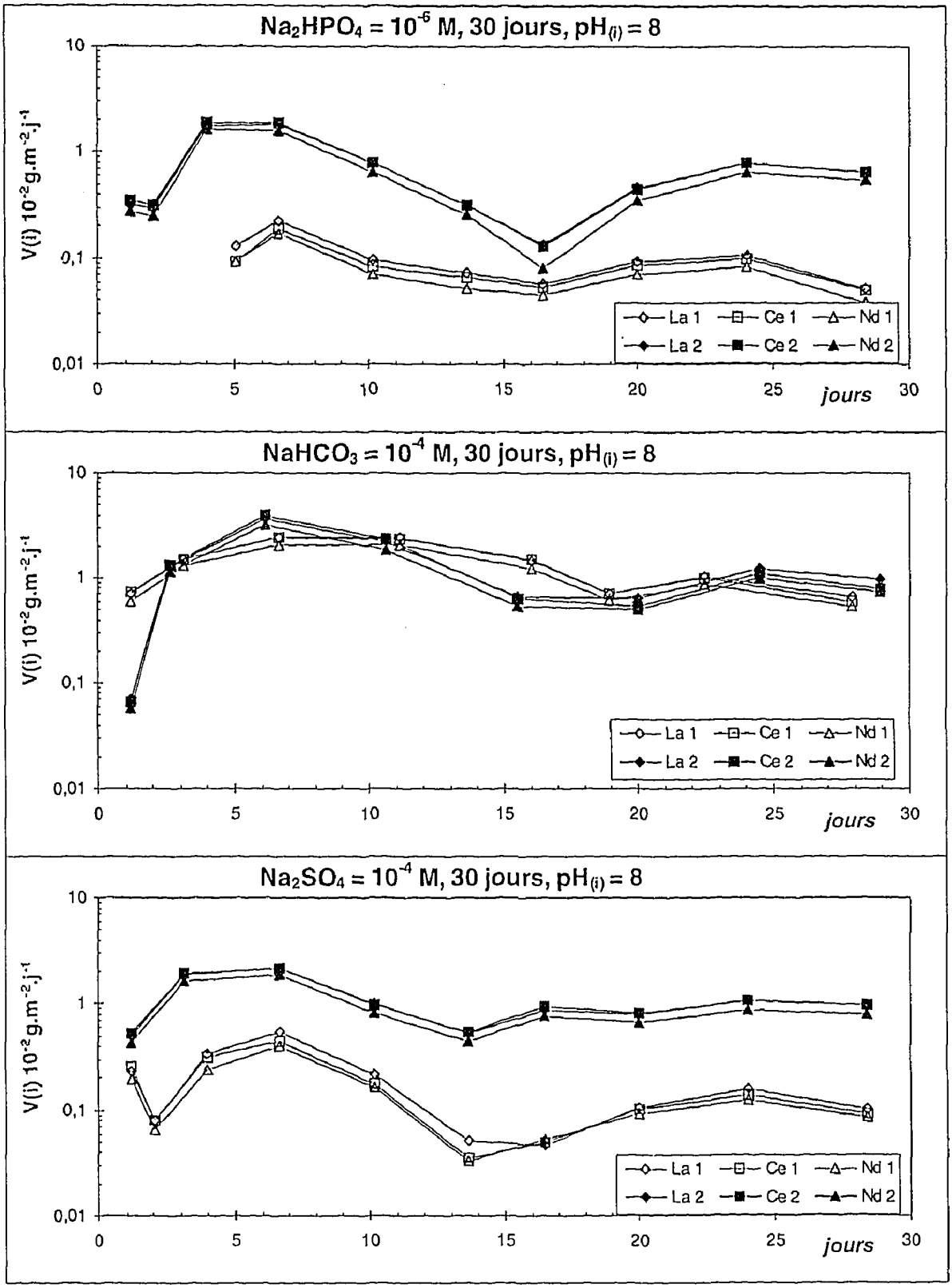


Figure 44 : Evolution des vitesses de lixiviation du lanthane, cérium et néodyme pour chaque réacteur. Lixiviation sur 30 jours en présence respectivement de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ à 10^{-4} mol.L^{-1} et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8.

TABLEAU 26 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} POUR LES TERRES RARES La, Ce ET Nd DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

	La			Ce			Nd		
TEST réacteur 1	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
Na_2HPO_4	0,10 ±0,05	*0,4*	209 ± 23	0,09 ±0,05	*0,4*	260 ± 24	0,08 ±0,04	*0,3*	284 ± 31
$NaHCO_3$	1,46 ±0,64	*5,4*	16 ± 2	1,45 ±0,64	*5,3*	16 ± 2	1,24 ±0,53	*4,5*	18 ± 2
Na_2SO_4	0,20 ±0,15	*0,6*	137 ± 24	0,17 ±0,13	*0,5*	151 ± 26	0,15 ±0,11	*0,4*	178 ± 28
TEST réacteur 2	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
Na_2HPO_4	0,84 ±0,61	*3,1*	32 ± 10	0,86 ±0,66	*3,1*	31 ± 10	0,72 ±0,57	*2,7*	38 ± 13
$NaHCO_3$	1,54 ±1,02	*5,9*	16 ± 4	1,52 ±1,05	*5,8*	15 ± 4	1,29 ±0,83	*4,9*	18 ± 5
Na_2SO_4	1,16 ±0,49	*3,9*	21 ± 3	1,18 ±0,48	*4,0*	20 ± 3	0,98 ±0,42	*3,3*	24 ± 3

Ainsi, un facteur de rétention pour un élément X supérieur à 100 signifie que moins de 1 % de la quantité totale de cet élément lixivié se retrouve en solution. Ici, les valeurs des facteurs de rétention des terres rares soulignent la faible affinité de ces éléments pour la phase aqueuse.

Fractionnement des terres rares en solution : au vu des observations faites sur l'évolution des vitesses de lixiviation des terres rares (fig. 44), il est déjà possible de se prononcer sur un éventuel fractionnement des terres rares. Les pertes de masses du néodyme sont légèrement plus faibles que celles du lanthane ou cérium, dont les valeurs sont parfaitement corrélées. Pour mieux visualiser la bonne corrélation des valeurs des mesures de terres rares entre elles, une comparaison inter-élémentaire a été réalisée pour les couples La/Nd et La/Ce. Les résultats sont présentés dans les figures 45, 46 et 47 accompagnés des droites de rapport Nd/La et Ce/La dans le verre. Aucune ségrégation n'est mise en évidence entre le lanthane, le cérium et le néodyme.

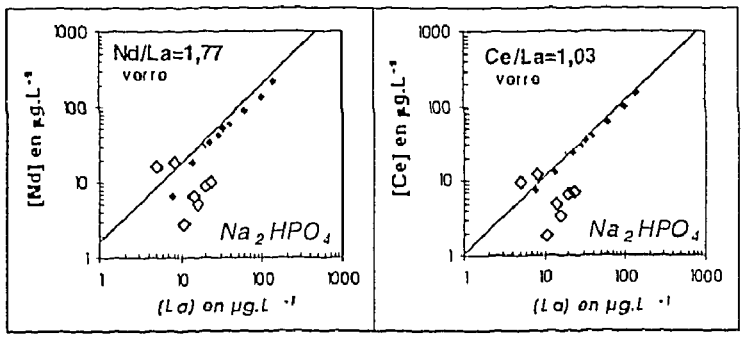


Figure 45 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} M. Réacteur 1 = losanges blancs, réacteur 2 = losange noirs. Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

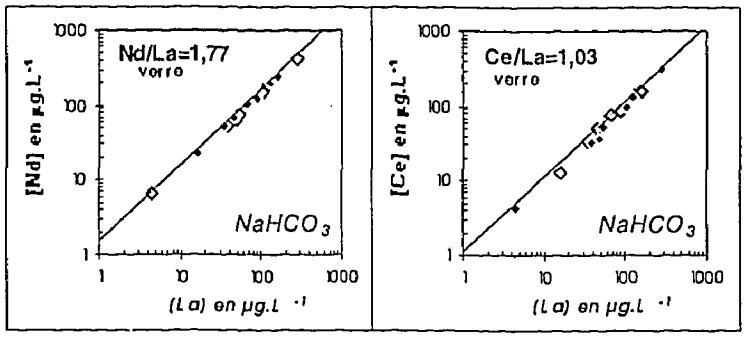


Figure 46 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de $NaHCO_3$ à 10^{-4} M. Réacteur 1 = losanges blancs, réacteur 2 = losange noirs. Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

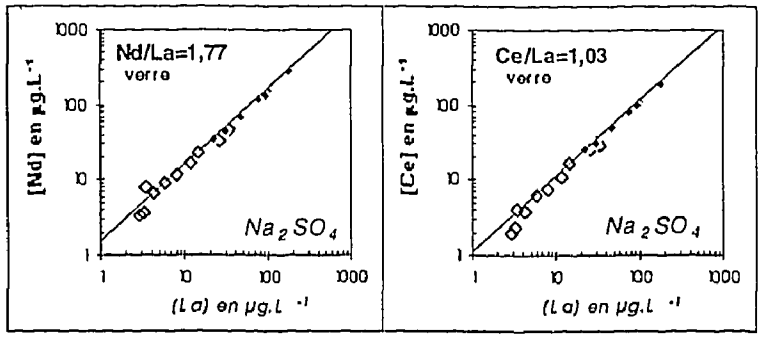


Figure 47 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2SO_4 à 10^{-4} M. Réacteur 1 = losanges blancs, réacteur 2 = losange noirs. Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

Seules les valeurs mesurées sur le réacteur 1 du test de lixiviation avec une solution phosphatée s'écartent de la droite exprimant le rapport de concentration Nd/La du verre. Comme se sont des valeurs proches de la limite de détection de l'ICP-MS (0,5 µg.L^{-1}), il est possible que les erreurs de mesure soient plus importantes.

Etude des résultats sur les filtrations à 0,45 µm : les résultats des analyses sur les filtrats sont présentés dans les Annexes II-1 à II-6. Le pourcentage moyen de chaque fraction est donné dans le tableau 27.

TABLEAU 27 : REPARTITION EN POURCENTAGE DE La, Ce ET Nd ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS (CF. TAB. 22)

	La		Ce		Nd	
	> 0,45 µm	< 0,45 µm	> 0,45 µm	< 0,45 µm	> 0,45 µm	< 0,45 µm
Na_2HPO_4	74	26	77	23	71	29
$NaHCO_3$	86	14	90	10	86	14
Na_2SO_4	61	39	79	21	66	34

La fraction particulaire pour les terres rares prédomine en solution, comme cela a déjà été montré pour le fer et le zinc. Les terres rares se retrouvent sous fraction particulaire à des taux qui varient entre 60 et 90 %. La disparité qui existe entre les teneurs en terres rares entre chaque série de réacteur pourrait s'expliquer par une présence plus importante de colloïdes qui, par adsorption ou absorption, maintiendraient une quantité importante de terres rares en solution. Ainsi, ils exerceraient un contrôle de la solubilité des terres rares. Cependant, leur influence est limitée au seul milieu aqueux. Nous pouvons donc penser que le phénomène responsable des pertes de masses très faibles que l'on observe pour les terres rares intervient en relation étroite avec le solide.

II-2.1.3.2.- Comportement des actinides

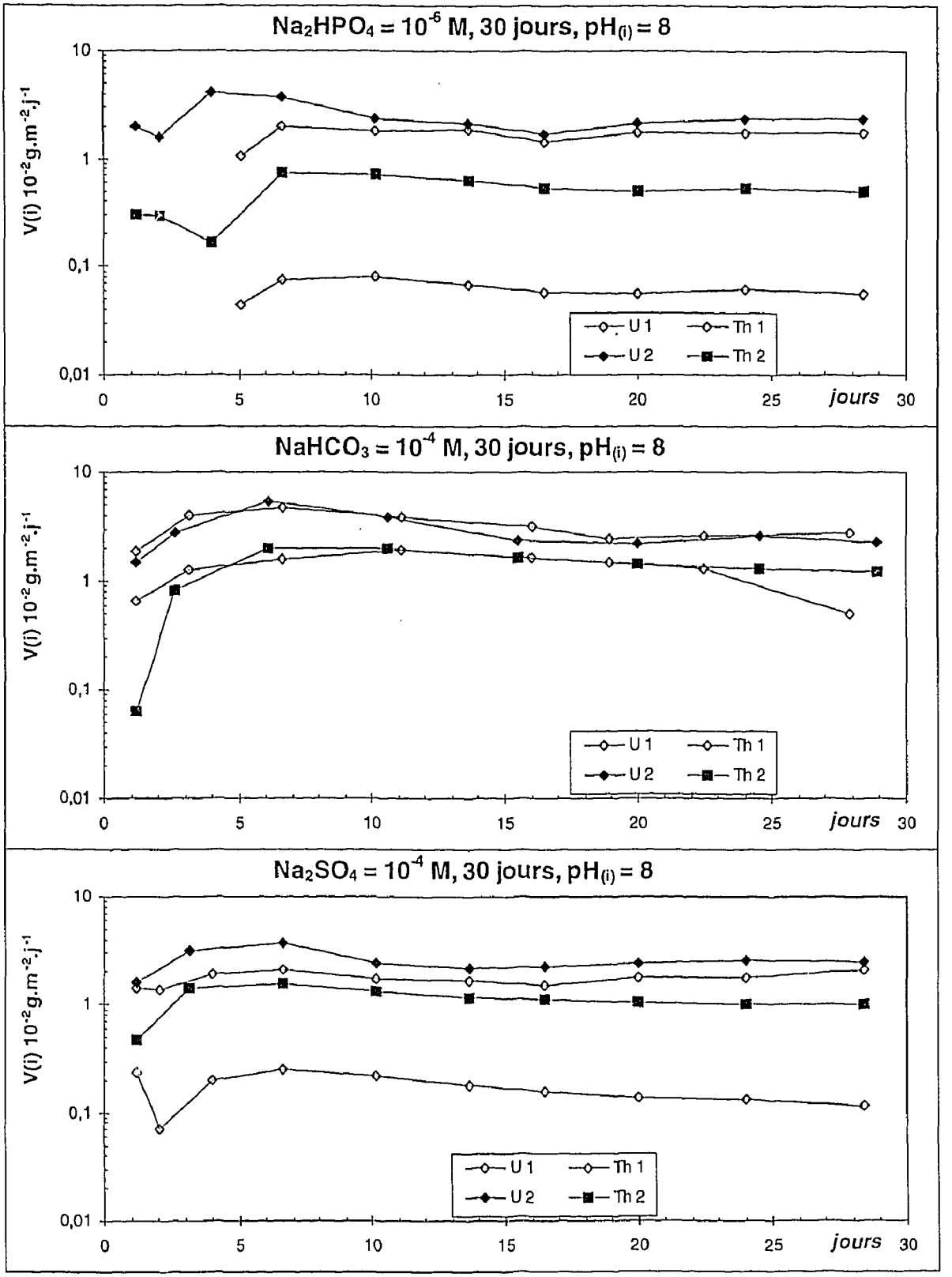
L'analyse des solutions non filtrées après lixiviation effectuée par ICP-MS nous a permis de calculer les vitesses de lixiviation pour l'uranium et le thorium. La figure 48 présente l'évolution de ces valeurs au cours du temps.

En première approche, les comportements de l'uranium et du thorium sont similaires. Comme pour les terres rares, nous avons une augmentation rapide des vitesses pendant les premiers jours. Ensuite, et jusqu'à la fin des expériences, on observe une stabilité relative de ces valeurs. Les ions carbonates induisent une libération des actinides plus élevée d'un facteur 2 environ.

La fraction d'actinides qui se retrouvent en solution par rapport à la quantité totale disponible après la dissolution du verre est présentée en pourcentage massique dans le tableau 28. Pour le thorium, cette fraction varie entre 0,2 et 5,0 %. Elle se situe dans la même gamme de valeurs que pour les terres rares. Pour l'uranium, cette fraction oscille entre 6,1 et 12,8 %. Si on regarde les valeurs des facteurs de rétention de U et Th, il apparaît que l'uranium semble beaucoup plus mobile que le thorium. Cette différence existe aussi en comparaison avec les terres rares. Cette observation va être détaillée dans l'étude du fractionnement des actinides qui suit.

Fractionnement des actinides : d'après les observations faites sur les moyennes des pertes de masse de l'uranium et du thorium (fig. 48), il apparaît une ségrégation nette entre ces deux éléments, le fractionnement de U au profit de Th se faisant pour la solution. Les comparaisons inter-élémentaires présentées par la figure 48 font mieux ressortir cette constatation. Dès les premiers jours d'expérience, les points symbolisant le rapport Th/U s'écartent de la droite de rapport Th/U dans le verre jusqu'à la fin de l'expérience. Par rapport aux terres rares, le thorium ne subit pas de fractionnement notable (fig. 49).

Etude des résultats sur les filtrations à 0,45 µm : à partir des résultats développés dans les Annexes II-1 à II-6, nous avons calculé un pourcentage moyen de la répartition des actinides entre fraction supérieure et inférieure à 0,45 µm (tableau 29). Pour le thorium, le piégeage de la partie solubilisée par les particules en suspension dans les lixiviats est bien mis évidence comme pour les terres rares. Par contre, il est difficile d'affirmer que l'uranium se trouve majoritairement sous forme dissoute puisque la taille des colloïdes peut aller jusqu'à quelques nanomètres. Cependant, s'il s'adsorbe sur des particules, plus de 75 % ont un diamètre inférieur à 0,45 µm.



Figures 48 : Evolution des pertes de masses normalisées de l'uranium et du thorium pour chaque réacteur. Lixiviation sur 30 jours en présence respectivement de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ à 10^{-4} mol.L^{-1} et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8.

TABLEAU 28 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR LES ACTINIDES U ET Th DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

	U			Th		
TEST réacteur 1	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
Na_2HPO_4	1,76 ±0,16	*6,1*	17 ±2	0,06 ±0,01	*0,2*	429 ±72
$NaHCO_3$	3,36 ±0,74	*12,8*	7 ±0,2	1,40 ±0,39	*4,6*	18 ±1
Na_2SO_4	1,81 ±0,18	*5,5*	18 ±0,4	0,22 ±0,07	*0,5*	186 ±36
TEST réacteur 2	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
Na_2HPO_4	2,60 ±0,83	*9,4*	10 ±1	0,86 ±0,19	*3,8*	34 ±11
$NaHCO_3$	3,07 ±1,01	*12,3*	8 ±1	1,49 ±0,38	*5,0*	18 ±5
Na_2SO_4	2,64 ±0,42	*9,1*	10 ±1	1,43 ±0,30	4,1	23 ±3

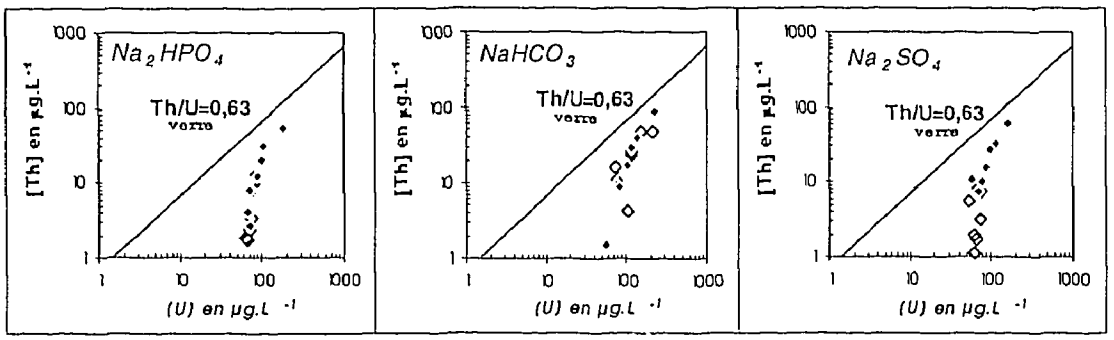


Figure 49 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) U/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} M, $NaHCO_3$ à 10^{-4} M et Na_2SO_4 à 10^{-4} M. Réacteur 1 = losanges blancs, réacteur 2 = losange noirs. Les droites symbolisent le rapport Th/U dans le verre.

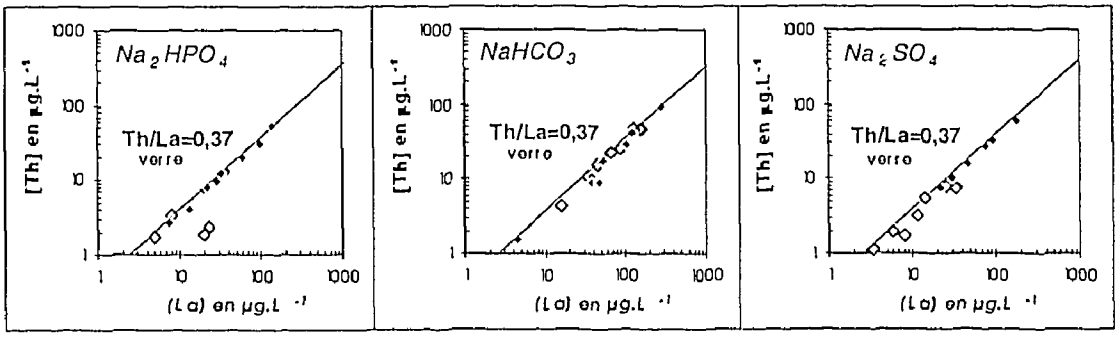


Figure 50 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} M, $NaHCO_3$ à 10^{-4} M et Na_2SO_4 à 10^{-4} M. Réacteur 1 = losanges blancs, réacteur 2 = losange noirs. Les droites symbolisent le rapport Th/La dans le verre.

TABLEAU 29 : REPARTITION EN POURCENTAGE DE U ET Th ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS (cf. TAB. 22).

	U		Th	
	> 0,45 µm	< 0,45 µm	> 0,45 µm	< 0,45 µm
Na_2HPO_4	21	79	78	22
$NaHCO_3$	24	76	92	8
Na_2SO_4	5	95	(1)	

(1) toutes les valeurs sont inférieures à la limite de détection, aucun calcul de moyenne n'est possible.

II-2.1.4- Test 2 : déroulement des expériences

Cette série d'essais reprend les paramètres du protocole expérimental du test 1 (§ II-2.1.1.) c'est-à-dire :

- $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1};
- Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1};
- débit imposé à 0,075 mL.min^{-1};
- rapport S/V de 14,3 cm^{-1}.

Nous avons cependant décidé d'étendre la durée d'expérience à 2 mois afin de vérifier si la relative stabilité des cinétiques de libération des métaux comme Fe et Zn et pour les éléments lourds que sont les terres rares et les actinides observée au cours du test 1 pouvait être validée sur une période plus longue (cf. § II-2.1.2.2. et § II-2.1.3.).

De plus, nous avons estimé nécessaire d'ultrafiltrer chaque solution afin de séparer la fraction particulaire de la fraction dissoute, la fraction particulaire jouant apparemment un rôle important sur la spéciation des terres rares et des actinides en solution (tab. 27 et 29).

Nous avons préparé 8 litres de solution lixiviante pour chaque essai. La série de test n'a pas été doublée. Les prélèvements ont été effectués tous les 4 ou 5 jours.

En fin d'expérience, les éléments Si, B, Na, Li, Mo, Ca, Sr, Al, Zn et Fe ont été dosés par ICP-AES au Service de Confinement de Déchets, à Marcoule. Les terres rares La, Ce et Nd ainsi que les actinides U et Th ont été mesurés sur ICP-MS au Laboratoire de Géochimie de Toulouse avec une limite de détection de 20 ng.L^{-1} et erreur de mesure inférieure à 5 %. Les résultats ont été reportés dans les Annexes II-7 à II-9.

II-2.1.5.- Test 2 : Etude de la chimie des solutions

II-2.1.5.1 - Evolution des éléments mobiles (Na, B, Li) et Si.

La figure 51 présente les vitesses de lixiviation calculées à partir des concentrations mesurées pour les éléments Si, Na, B et Li ainsi que les variations de pH au cours du temps, pour les 60 jours d'expérience et pour chaque type de solution lixiviante.

Quelle que soit la nature des solutions altérantes, un état stationnaire de dissolution du verre se met en place dès le premier jour d'expérience et ne bouge pas au cours temps. Les valeurs moyennes des vitesses de lixiviation de Si, B, Li (tab. 30) sont identiques à celles calculées pour le test 1 (§ II-2.1.2.1.). Par contre, les valeurs moyennes des vitesses de Na

calculées ici sont 1,5 fois moins élevées que celles calculées pour le test 1 mais sont en bon accord avec celles de B et Li.

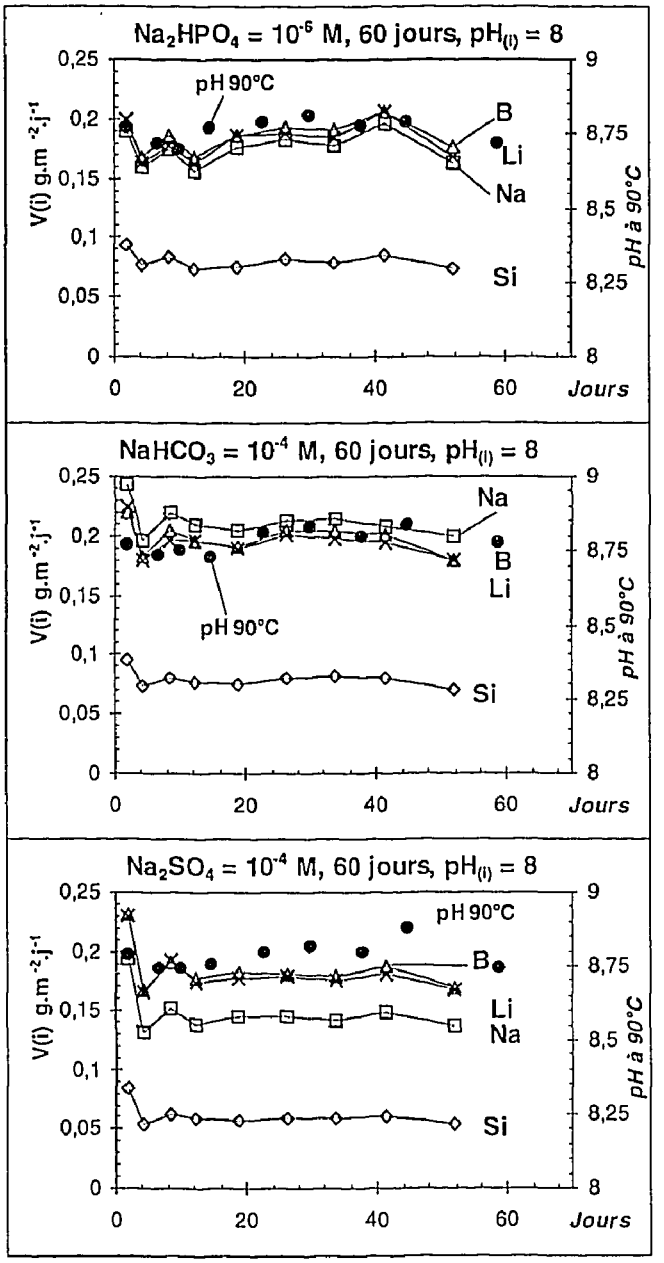


Figure 51 : Evolution des vitesses de lixiviation de Si, Na, B et Li et pH à 90°C en fonction du temps exprimé en jours. Lixiviations en présence de solutions Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} moL.$^{-1}$.

II-2.1.5.2.- Evolution des métaux Zn, Fe et des alcalino-terreux Ca, Sr

La tendance générale d'évolution des vitesses de lixiviation de Fe et Zn (fig. 52) est une décroissance pendant les 15 premiers jours d'expérience puis une stabilisation jusqu'au 60ème jour. Elle correspond, dans son aspect, à celle déjà décrite pour le test 1 (§ II-2.1.2.2). La faible mobilité de ces éléments est montrée par le calcul des valeurs moyennes $V_{(Fe)}$ et $V_{(Zn)}$ (tab. 31). Ces valeurs représentent environ 1/20ème à 1/40ème de celles du bore.

TABLEAU 30 : TEST 2, MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Si, Na, B ET Li ET pH MOYEN POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE A 10^{-4} M ($NaHCO_3$ ET Na_2SO_4) ET 10^{-6} M (Na_2HPO_4). SOLUTIONS NON FILTREES.

		Moyennes des vitesses de lixiviation en $g.m^{-2}.j^{-1}$			
TEST 2	pH moyen à 90°C	Si	Na	B	Li
Na_2HPO_4	8,76 ± 0,04	0,08 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,01
$NaHCO_3$	8,78 ± 0,03	0,08 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,19 ± 0,01
Na_2SO_4	8,78 ± 0,03	0,06 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,01

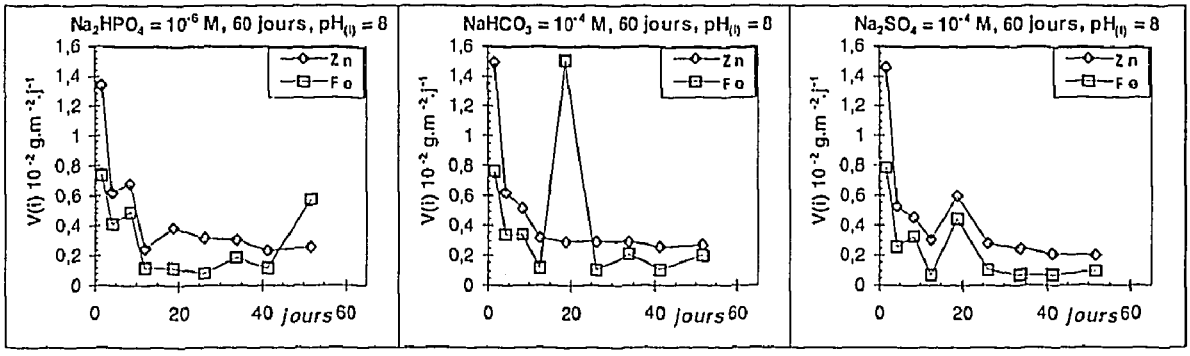


Figure 52 : Evolution des vitesses de lixiviation de Fe et Zn, lixiviation sur 60 jours en présence de solutions Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}, pH initial imposé à 8. Solutions non filtrées.

TABLEAU 31 : TEST 2, MOYENNE DES PERTES DE MASSES NORMALISEES POUR Zn, Fe, Ca ET Sr POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE.

	Moyennes des vitesses de lixiviation en 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$			
TEST 2	Zn	Fe	Ca	Sr
Na_2HPO_4	0,38 ± 0,14	0,26 ± 0,15	1,80 ± 0,18	0,86 ± 0,11
$NaHCO_3$	0,36 ± 0,11	0,37 ± 0,37	1,73 ± 0,16	0,91 ± 0,06
Na_2SO_4	0,35 ± 0,12	0,18 ± 0,11	1,79 ± 0,22	0,92 ± 0,17

Les résultats des filtrations à 0,45 µm sont proposés dans le tableau 32. Le zinc et le fer évoluent en solution principalement avec la fraction inférieure à 0,45 µm (75 à 85 %). Cela vient en contradiction avec les observations faites pour le test 1 (§ II-2.1.2.2.) où les métaux fer et zinc se trouvaient surtout sous une forme particulaire supérieure à 0,45 µm.

Les valeurs des vitesses de lixiviation pour le calcium et le strontium sont cohérentes entre elles quelle que soit la nature de la solution altérante. L'effet des carbonates qui a été signalé dans le test 1 (§ II-2.1.2.2.) n'apparaît pas ici, comme pour le fer et le zinc.

TABLEAU 32 : REPARTITION EN POURCENTAGE DU ZINC ET DU FER ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS.

	Zn		Fe	
	> 0,45 µm	< 0,45 µm	> 0,45 µm	< 0,45 µm
Na_2HPO_4	15	85	29	71
$NaHCO_3$	19	81	18	82
Na_2SO_4	25	75	16	84

II-2.1.6.- Test 2 : évolution des terres rares et des actinides en solution

II-2.1.6.1.- Comportement des terres rares

L'analyse des solutions non filtrées après lixiviation effectuée par ICP-MS nous a permis de calculer les vitesses de lixiviation pour le lanthane, le cérium et le néodyme. La figure 53 présente l'évolution de ces valeurs au cours du temps.

Une tendance générale de stabilisation des vitesses de lixiviation des terres rares se dessine même si on peut observer une décroissance peu prononcée tout au long de l'expérience. Un schéma d'évolution semblable a déjà été présenté pour le test 1 (§ 2.1.3.1.).

Les valeurs moyennes des vitesses sont cohérentes entre elles quelle que soit la nature de la solution altérante (tab. 33). Cependant, il apparaît que les valeurs des facteurs de rétention du cérium soient supérieures d'un facteur 2 à 4 à celles du lanthane ou du néodyme. Cela sera confirmé dans le paragraphe suivant par l'étude des rapports inter-élémentaires entre ces trois terres rares.

Fractionnement des terres rares en solution : les figures 54, 55 et 56 montrent les rapports des concentrations des solutions non filtrées pour les couples La/Ce et La/Nd en comparaison avec les droites symbolisant les rapports Ce/La et Nd/La dans le verre. Dans l'ensemble, aucun fractionnement important n'apparaît entre La, Ce et Nd, pour les trois solutions phosphatées, carbonatées et sulfatées. Seul, un apauvrissement notable du cérium en solution peut être signalé en présence de solution carbonatée.

Etude des résultats sur les filtrations et ultrafiltrations : les résultats des analyses sur les filtrats sont présentés dans les Annexes II-7 à II-9. Le pourcentage moyen de chaque fraction est donné dans le tableau 34. Nous avons représenté la répartition moyenne en pourcentage massique de la concentration totale des terres rares analysée dans chaque lixiviat non filtré entre trois fractions selon le calcul suivant (fig. 57) :

- la fraction supérieure à 0,45 µm : $\% = 100.\dfrac{\left(C_{(i)\,\text{non filtrée}} - C_{(i)\,\text{filtré à 0,45 µm}}\right)}{C_{(i)\,\text{non filtrée}}}$

- la fraction comprise entre 0,45 µm et 1,8 nm : $\% = 100.\dfrac{\left(C_{(i)\,\text{filtré à 0,45 µm}} - C_{(i)\,\text{filtré à 1,8 nm}}\right)}{C_{(i)\,\text{non filtrée}}}$

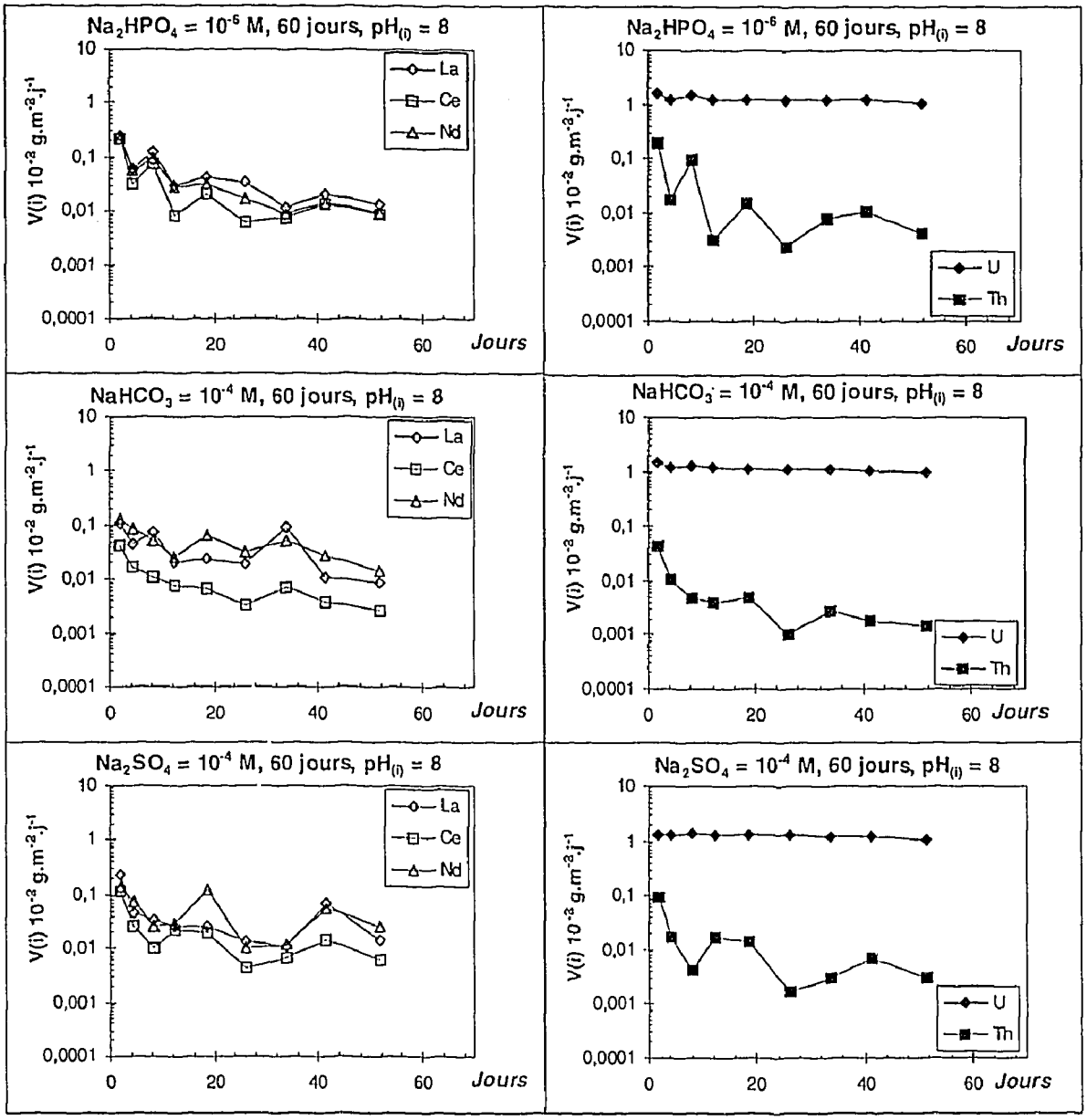


Figure 53 : Evolution des vitesses de lixiviation des terres rares La, Ce et Nd ainsi que des actinides U et Th. Lixiviation sur 60 jours en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}. pH initial imposé à 8. Solutions non filtrées.

TABLEAU 33 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} POUR LES TERRES RARES La, Ce ET Nd DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

	La			Ce			Nd		
TEST 2	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
Na_2HPO_4	0,041 ± 0,027	*0,34*	291 ± 94	0,022 ± 0,019	*0,23*	481 ± 179	0,032 ± 0,022	*0,28*	356 ± 126
$NaHCO_3$	0,037 ± 0,025	*0,22*	429 ± 76	0,007 ± 0,003	*0,05*	1703 ± 511	0,044 ± 0,018	*0,27*	327 ± 65
Na_2SO_4	0,030 ± 0,016	*0,26*	395 ± 105	0,014 ± 0,006	*0,12*	767 ± 219	0,044 ± 0,029	*0,29*	298 ± 52

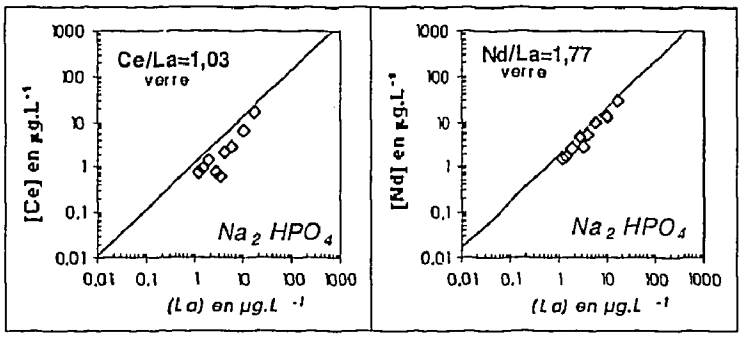


Figure 54 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimés en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}. Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

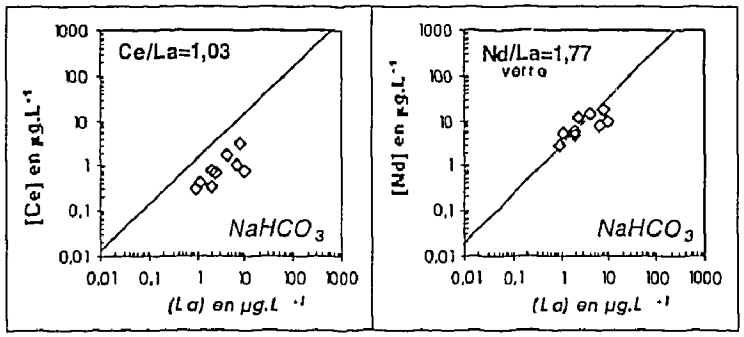


Figure 55 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimés en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de $NaHCO_3$ à 10^{-4} mol.L^{-1}. Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

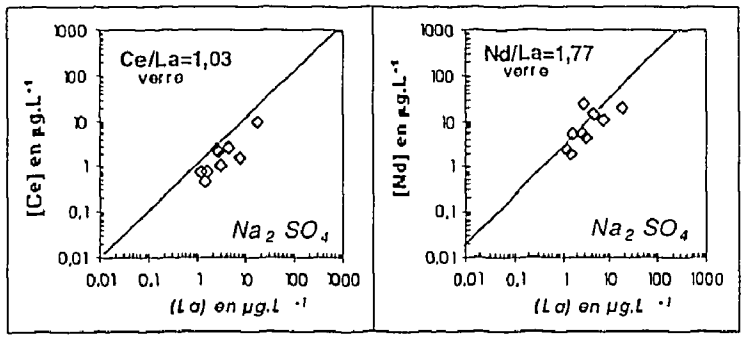


Figure 56 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimés en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}. Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

- la fraction inférieure à 1,8 nm : $\% = 100.\frac{C_{(i)\text{filtré à 18 nm}}}{C_{(i)\text{non filtrée}}}$

Les terres rares se répartissent pour leur majorité (74 à 93 %) entre la fraction supérieure à 0,45 µm et celle comprise entre 0,45 µm et 1,8 nm, ces deux parts constituent toute la fraction particulaire. Le partage entre ces deux fractions reste cependant très inégal d'une terre rare à l'autre. La fraction dissoute représente moins d'un quart de la quantité totale présente en solution.

TABLEAU 34 : REPARTITION EN POURCENTAGE DES TERRES RARES La, Ce ET Nd ENTRE FRACTION SUPERIEURE A 0,45 µm, COMPRISE ENTRE 0,45 µm ET 1,8 nm ET LA FRACTION DISSOUTE. MOYENNE DES FILTRATIONS.

	La			Ce			Nd		
Test 2	> 0,45 µm	0,45 µm à 1,8 nm	< 1,8 nm	> 0,45 µm	0,45 µm à 1,8 nm	< 1,8 nm	> 0,45 µm	0,45 µm à 1,8 nm	< 1,8 nm
Na_2HPO_4	51	40	9	70	23	7	16	77	7
$NaHCO_3$	63	13	24	27	47	26	27	55	18
Na_2SO_4	64	21	14	57	35	8	35	44	21

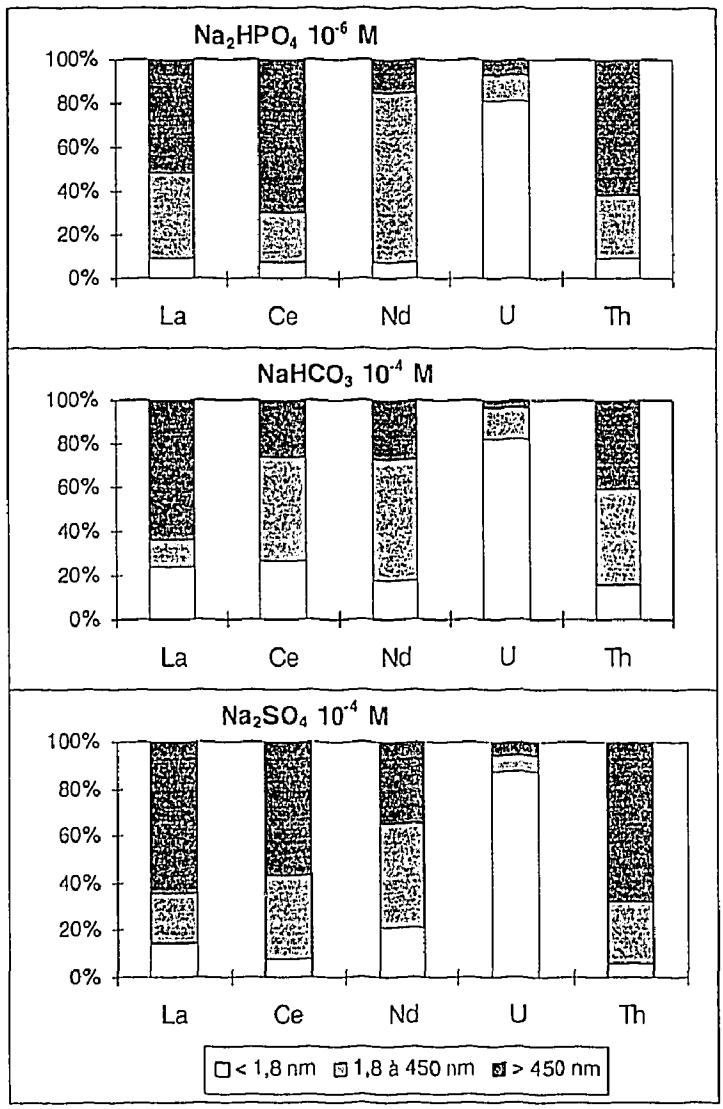


Figure 57 : Représentation graphique de la répartition en pourcentage massique des fractions des terres rares La, Ce et Nd et des actinides U et Th retenues par la filtration à 0,45 µm, par l'ultrafiltration à 1,8 nm et la fraction dissoute inférieure à 1,8 nm. Lixiviation sur 60 jours en présence de solutions Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}.

II-2.1.6.2.- Comportement des actinides

L'analyse des solutions non filtrées après lixiviation effectuée par ICP-MS nous a permis de calculer les vitesses de lixiviation pour l'uranium et le thorium. La figure 53 présente l'évolution de ces valeurs au cours du temps. Une différence apparaît entre l'évolution générale des valeurs $V_{(U)}$ et $V_{(Th)}$. Alors que les premières demeurent stables du début de l'expérience jusqu'à la fin, les secondes décroissent régulièrement jusqu'en fin d'expérience. En examinant les valeurs moyennes des pertes de masses normalisées et les facteurs de rétention de l'uranium (tab. 35), nous voyons que celui-ci possède un caractère plus mobile que le thorium mais les fractions d'uranium et de thorium solubilisés restent faibles par rapport au quantités totales lixiviées (0,04 % à 6,8 %). L'évolution des cinétiques de relâchement du thorium symbolisées par celle des pertes de masses normalisées s'apparente très nettement à celle des terres rares décrite paragraphe II-2.1.6.1. et les valeurs des facteurs de rétention sont du même ordre de grandeur. Aucun effet spécifique des anions n'est à signaler pour U ou Th.

TABLEAU 35 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR LES ACTINIDES U ET Th DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

	U			Th		
TEST 2	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
Na_2HPO_4	1,208 ±0,096	*6,77*	15 ± 1	0,019 ±0,019	*0,20*	355 ± 100
$NaHCO_3$	1,129 ±0,090	*5,86*	16 ± 1	0,004 ±0,003	*0,04*	2522 ± 908
Na_2SO_4	1,251 ±0,088	*6,83*	14 ±0,2	0,008 ±0,005	*0,09*	1092 ± 355

Fractionnement des actinides : d'après les observations faites sur les moyennes des vitesses de l'uranium et du thorium (fig. 53), il apparaît une ségrégation nette entre ces deux éléments, le fractionnement de U au profit de Th se faisant pour la solution. Ces observations sont mises en valeur par la figure 58 qui propose une comparaison inter-élémentaire des concentrations mesurées sur les lixiviats non filtrés entre U et Th. Le fractionnement en solution entre ces deux éléments au profit de U se développe dès le début des essais. Le thorium semble ici ne pas se corréler tout à fait avec le lanthane (fig. 59) puisque si on suit le rapport Th/La dans le verre, un apauvrissement du thorium intervient en solution, alors que nous n'avons observé aucun fractionnement entre Th et La pour le test 1 (§ II-2.1.3.2.). Si nous comparons les concentrations en thorium à celles en cérium (fig. 60), la corrélation devient meilleure, le comportement de ces deux éléments s'écartant alors de celui du lanthane et du néodyme et trancherait avec celui observé au cours du test 1.

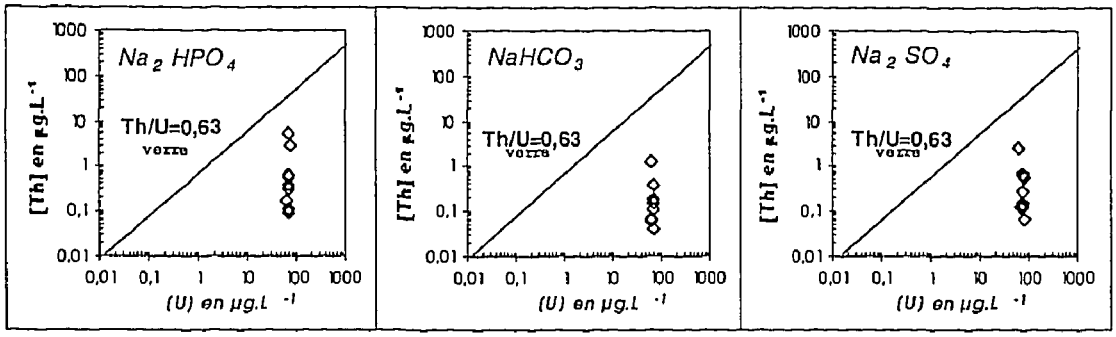


Figure 58 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) U/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}. Les droites symbolisent le rapport Th/U dans le verre.

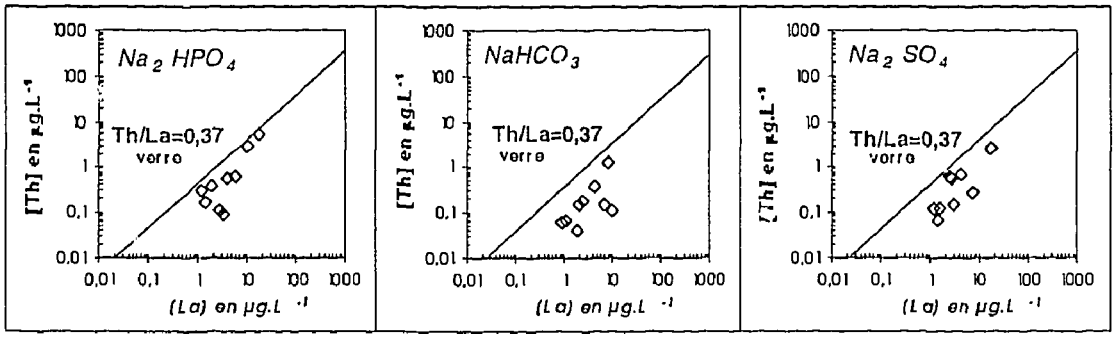


Figure 59 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}. Les droites symbolisent le rapport Th/La dans le verre.

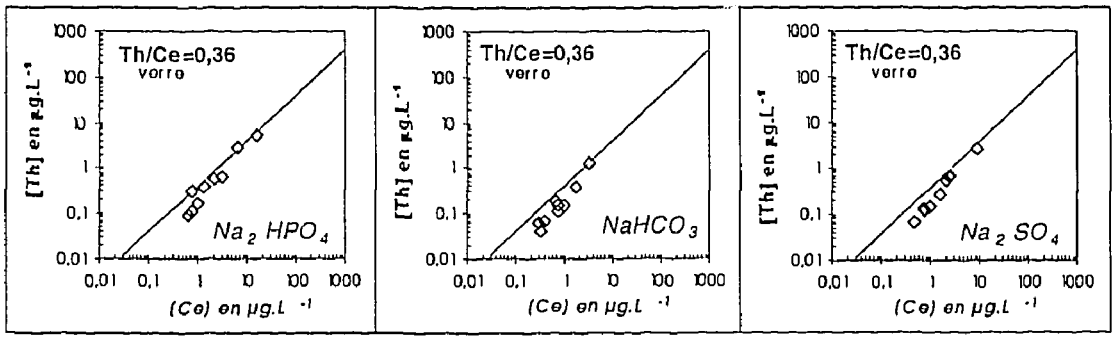


Figure 60 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) Ce/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}. Les droites symbolisent le rapport Th/Ce dans le verre.

Etude des résultats sur les filtrations et ultrafiltrations : les résultats des analyses sur les filtrats sont présentés dans les Annexes II-7 à II-9. Le pourcentage moyen de chaque fraction est donné dans le tableau 36. La répartition des actinides exprimée en pourcentage massique entre les trois fractions supérieure à 0,45 µm, comprise entre 0,45 µm et 1,8 nm et inférieure à 1,8 nm est donnée dans la figure 56.

Le comportement de l'uranium se différencie complètement de celui du thorium puisque plus de 80 % de l'uranium est sous forme dissoute (inférieure à 1,8 nm) alors que le

thorium évolue en solution à plus de 85 % sous forme particulaire avec une majorité appartenant à la fraction supérieure à 0,45 µm.

TABLEAU 36 : REPARTITION EN POURCENTAGE DES ACTINIDES U ET Th ENTRE FRACTION SUPERIEURE A 0,45 µm, COMPRISE ENTRE 0,45 µm ET 1,8 nm ET LA FRACTION DISSOUTE. MOYENNE DES FILTRATIONS.

	U			Th		
	> 0,45 µm	0,45 µm à 1,8 nm	< 1,8 nm	> 0,45 µm	0,45 µm à 1,8 nm	< 1,8 nm
Na_2HPO_4	7	12	81	61	29	9
$NaHCO_3$	3	14	82	40	44	16
Na_2SO_4	6	7	87	68	26	6

II-2.2.- Test 3 : lixiviation du verre inactif type R7T7 par des solutions synthétiques représentatives de milieux aqueux souterrains : NaCl et NaF

II-2.2.1.- Déroulement des expériences

Pour la durée totale des expériences établie à 30 jours, et pour chaque type de milieu lixiviant, 4 litres de solution ont été préparées. Les concentrations des espèces anioniques ont été fixées à (cf. § II-1.3. et tab. 22) :

- NaF à 5.10^{-3} mol.L^{-1};
- NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} mol.L^{-1}.

Les concentrations en ions fluor sont représentatives d'eaux granitiques fluorées particulières. Les concentrations en ions chlore ont été choisies afin de synthétiser deux eaux souterraines, l'une peu saline mais relativement chargée en chlore, l'autre plus saline se rapprochant de nappes de grande profondeur (> 500 m) lorsque l'eau circule dans des formations sédimentaires riches en sels.

Le débit a été imposé à 0,075 mL.min^{-1}. Le rapport S/V a été estimé à 14,3 cm^{-1}. Les prélèvements ont été effectués tous les 3 à 4 jours.

En fin d'expérience, les éléments Si, B, Na, Li, Mo, Ca, Sr, Al, Zn et Fe ont été dosés par ICP-AES au Laboratoire de Géosciences de l'Environnement. Les terres rares La, Ce et Nd ainsi que les actinides U et Th ont été mesurés sur ICP-MS au Laboratoire de Géochimie de Toulouse avec une limite de détection de 20 ng.L^{-1} et erreur de mesure inférieure à 5 %. Les résultats ont été reportés dans les Annexe II-10 à II-12.

II-2.2.2.- Etude de la chimie des solutions

II-2.2.2.1 - Evolution des éléments mobiles (B, Li, Mo) et Si.

La figure 61 présente les vitesses de lixiviation calculées à partir des concentrations mesurées pour les éléments Si, B, Li et Mo ainsi que les variations de pH au cours du temps, pour les 30 jours d'expérience et pour chaque type de solution lixiviante.

La mise en place de l'état stationnaire s'effectue rapidement. L'analyse des moyennes des valeurs des vitesses de lixiviation (tab. 37) montre une diminution légère de la dissolution du verre lorsque la concentration de la solution NaCl augmente de 5.10^{-3} mol.L^{-1} à 3.10^{-2} mol.L^{-1}. De plus, le verre réagit de façon identique à la présence d'ions fluor à 5.10^{-3} mol.L^{-1} et à la présence d'ion chlorure à 3.10^{-2} mol.L^{-1}. Par comparaison avec les résultats obtenus dans le test 1 sur la dissolution du verre, nous observons une baisse sensible des vitesses de lixiviation pour les éléments mobiles B, Li et Mo et pour la silice.

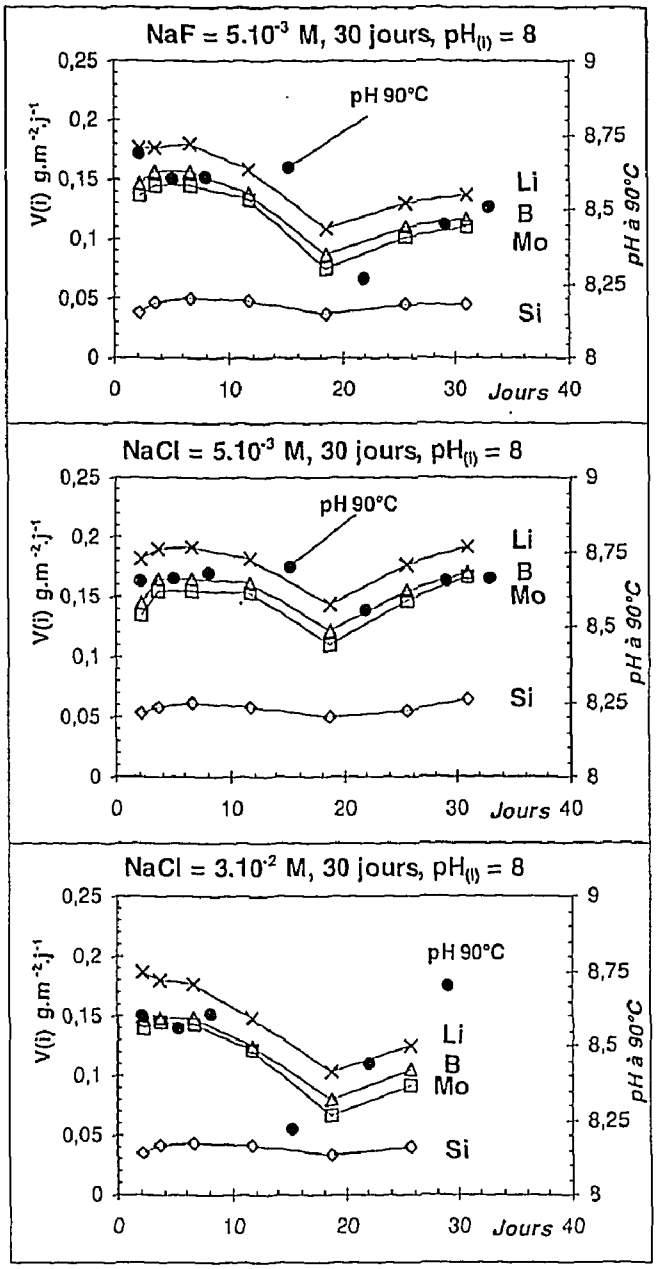


Figure 61 : Evolution des vitesses de lixiviation de Si, B, Li et Mo et pH à 90°C en fonction du temps exprimé en jours. Lixiviation sur 30 jours en présence de solutions NaF à 5.10^{-3} mol.L^{-1} et NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} mol.L^{-1}.

TABLEAU 37 : MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Si, B, Li ET Mo ET pH MOYEN POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE A 5.10^{-3} M (NaF ET NaCl) ET 3.10^{-2} M (NaCl). SOLUTIONS NON FILTREES.

		Moyennes des $V_{(i)}$ en $g.m^{-2}.j^{-1}$			
TEST 3	pH moyen à 90°C	Si	B	Li	Mo
NaF 5.10^{-3} M	8,53 ± 0,09	0,04 ± 0,01	0,13 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,12 ± 0,03
NaCl 5.10^{-3} M	8,67 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,18 ± 0,02	0,15 ± 0,02
NaCl 3.10^{-2} M	8,54 ± 0,17	0,04 ± 0,01	0,12 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,11 ± 0,03

II-2.2.2.2.- Evolution des métaux Zn, Fe et des alcalino-terreux Ca, Sr

L'évolution des vitesses de lixiviation du fer et du zinc (fig. 62) est irrégulière entre les trois essais avec les solutions NaCl et NaF. Les valeurs des vitesses de lixiviation du fer suivent une même tendance c'est-à-dire une décroissance rapide puis une relative stabilisation jusqu'en fin d'expérience. Les valeurs des vitesses de lixiviation du zinc restent stables avec la présence de 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ de NaCl mais croissent progressivement pour les solutions NaF à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ et les solutions NaCl à 3.10^{-2} $mol.L^{-1}$.

Les valeurs moyennes des vitesses de lixiviation de Fe et Zn sont environ 10 à 50 fois inférieures à celles du bore (tab. 38). Une très faible proportion de la quantité totale de ces éléments lixiviés est donc évacuée en solution, dénotant le caractère très peu soluble de ces éléments comme nous l'avons déjà signalé pour les tests 1 et 2 (§ II-2.1.2.2. et II-2.1.5.2.). La répartition moyenne du zinc et du fer entre fractions supérieures et inférieures à 0,45 µm est inégale d'un type de solution à l'autre (tab. 39). Pour le fer, cela provient du fait que certaines valeurs mesurées étaient inférieures à la limite de détection de l'appareil ICP-AES. Pour le fer et le zinc, la différence de concentration entre les solutions non filtrées et filtrées à 0,45 µm est aussi très irrégulière au cours du temps (Annexes II-10 à II-12).

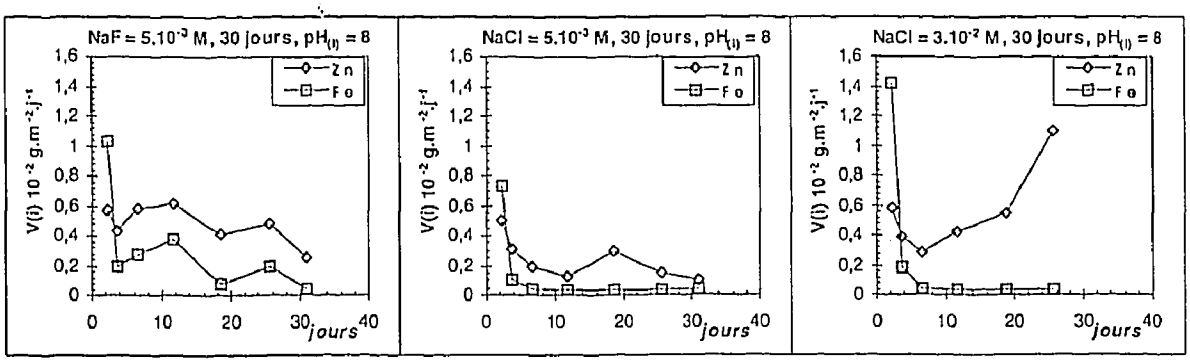


Figure 62 : Evolution des vitesses de lixiviation de Fe et Zn, lixiviation sur 30 jours en présence de solutions NaF à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ et NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} $mol.L^{-1}$, pH initial imposé à 8.

Le calcium et le strontium possèdent ici aussi une faible mobilité (1/10ème à 1/5ème de la quantité totale du bore en solution), décrite pour les tests 1 et 2. Comme pour le paragraphe

précédent, une baisse des valeurs moyennes des vitesses de lixiviation de Fe et Zn apparaît ici en présence d'une solution NaCl à 3.10^{-2} mol.L^{-1} par rapport aux deux autres solutions. Cet effet n'est pas observable pour Ca et Sr.

TABLEAU 38 : TEST 3, MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Zn, Fe, Ca ET Sr POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE.

	Moyennes des $V_{(i)}$ en 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}			
TEST 2	Zn	Fe	Ca	Sr
NaF 5.10^{-3} M	0,47 ± 0,13	0,19 ± 0,12	1,99 ± 0,14	1,41 ± 0,07
NaCl 5.10^{-3} M	0,20 ± 0,08	0,05 ± 0,03	1,79 ± 0,13	1,34 ± 0,09
NaCl 3.10^{-2} M	0,55 ± 0,36	0,11 ± 0,07	2,51 ± 0,13	1,87 ± 0,13

TABLEAU 39 : REPARTITION EN POURCENTAGE DU ZINC ET DU FER ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS.

	Zn		Fe	
Test 3	> 0,45 µm	< 0,45 µm	> 0,45 µm	< 0,45 µm
NaF 5.10^{-3} M	27	73	50	50
NaCl 5.10^{-3} M	28	72	16	84
NaCl 3.10^{-2} M	59	41	49	51

II-2.2.3.- Evolution des terres rares et des actinides en solution

II-2.2.3.1 Comportement des terres rares

L'analyse des solutions non filtrées après lixiviation effectuée par ICP-MS nous a permis de calculer les vitesses de lixiviation pour le lanthane, le cérium et le néodyme. La figure 63 présente l'évolution de ces valeurs au cours du temps.

Aucune tendance générale ne peut être montrée, l'évolution des valeurs des vitesses de lixiviation des terres rares ne suit pas de règle stricte. Un ordre de grandeur environ (facteur 10 à 20) apparaît entre les valeurs les plus faibles et les plus élevées quelle que soit la nature de la solution lixiviante. Sur cette observation, il est cependant possible d'affirmer que les vitesses de lixiviation des terres rares ne subissent pas de fluctuations marquées. Nous pouvons d'ailleurs constater que les valeurs $V_{(i)}$ pour les terres rares au cours de la lixiviation du verre en présence de NaCl à 5.10^{-3} mol.L^{-1} connaissent une bonne stabilité tout au long de la durée d'expérience.

L'étude des valeurs moyennes des vitesses de lixiviation des terres rares (tab. 40) montre que seule une très faible fraction de la quantité totale lixiviée se retrouve en solution (0,1 à 1 %). En présence des ions Cl^- et F^- respectivement à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} mol.L^{-1}, nous pouvons observer que les cinétiques de libération des terres rares sont très proches. Par contre,

en étudiant les valeurs calculées des facteurs de rétention, il ressort que la présence de l'ion Cl^- à une concentration de 5.10^{-3} mol.L^{-1} diminue la libération des terres rares vers la solution.

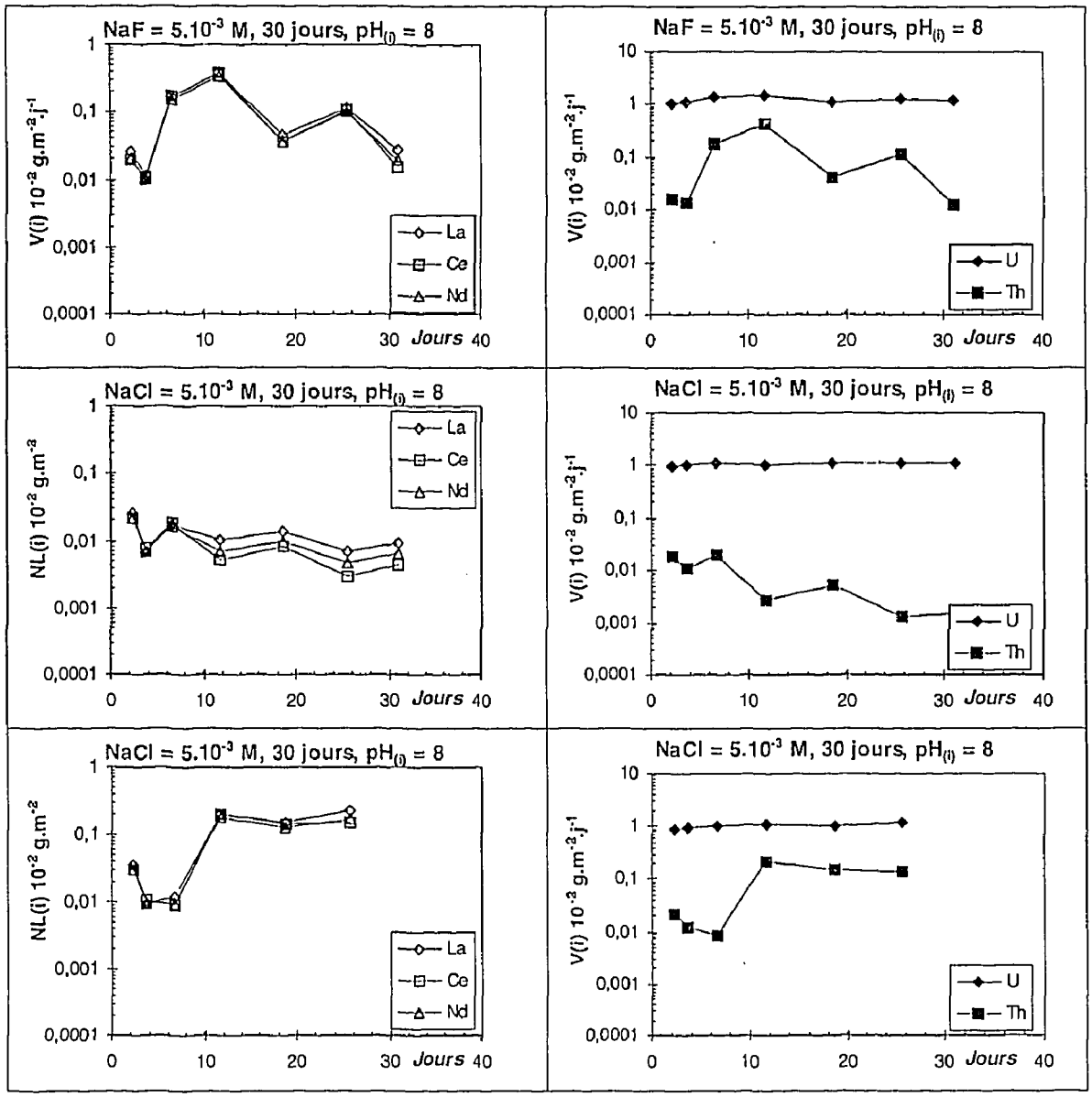


Figure 63 : Evolution des vitesses de lixiviation des terres rares lanthane, cérium et néodyme et des actinides uranium et thorium. Lixiviation sur 30 jours en présence de NaF à 5.10^{-3} mol.L^{-1} et NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} mol.L^{-1}.

TABLEAU 40 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} POUR LES TERRES RARES La, Ce ET Nd DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

	La			Ce			Nd		
TEST 3	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
NaF 5.10^{-3} M	0,108 ± 0,108	*0,82*	235 ± 235	0,105 ± 0,105	*0,79*	265 ± 265	0,096 ± 0,096	*0,73*	273 ± 273
NaCl 5.10^{-3} M	0,013 ± 0,003	*0,09*	1161 ± 131	0,010 ± 0,005	*0,06*	1526 ± 360	0,010 ± 0,005	*0,07*	1441 ± 234
NaCl 3.10^{-2} M	0,106 ± 0,106	*1,01*	376 ± 312	0,089 ± 0,089	*0,85*	435 ± 368	0,087 ± 0,087	*0,83*	446 ± 372

Fractionnement des terres rares en solution : au vu des observations faites sur l'évolution des vitesses de lixiviation en terres rares (fig. 63), il est déjà possible de se prononcer sur un éventuel fractionnement des terres rares. Les valeurs des vitesses de lixiviation des trois terres rares ne semblent pas montrer de fractionnement de l'une vis-à-vis des deux autres. Nous pouvons mieux l'observer grâce à la comparaison inter-élémentaire réalisée pour les couples La/Nd et La/Ce. Les résultats sont présentés dans la figure 64 accompagnés des droites de rapport Nd/La et Ce/La dans le verre. Aucune ségrégation n'est mise en évidence entre le lanthane, le cérium et le néodyme. En présence de solution NaCl à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, un léger fractionnement apparaît soulignant un très faible appauvrissement du cérium en solution.

Etude des résultats sur les filtrations à 0,45 µm : les résultats des analyses sur les filtrats sont présentés dans les Annexes II-10 à II-12. Le pourcentage moyen de chaque fraction est donné dans le tableau 41.

Pour les solutions NaCl à 3.10^{-2} mol.L^{-1} et NaF à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, la fraction supérieure à 0,45 µm domine légèrement (50 à 70 %). Le contraire est observé pour la solution NaCl à 5.10^{-3} mol.L^{-1}.

II-2.2.3.2.- Comportement des actinides

L'analyse des solutions non filtrées après lixiviation effectuée par ICP-MS nous a permis de calculer les vitesses de lixiviation pour l'uranium et le thorium. La figure 63 présente l'évolution de ces valeurs au cours du temps. L'évolution générale des vitesses de lixiviation du thorium ne suit pas celle de l'uranium. Les fluctuations observées pour le thorium sont atténuées pour l'uranium. La différence des valeurs $V_{(U)}$ et $V_{(Th)}$ oscillent d'un facteur 10 à 100. Le comportement de U se détache de celui de Th. Cependant, la mobilité de ces éléments reste faible car 0,05 à 8 % seulement de U et Th se retrouvent solubilisés par rapport à la quantité lixiviée (tab. 42). Les valeurs des facteurs de rétention de l'uranium montrent que la nature de la solution n'influence pas sa cinétique de libération. Par contre, le thorium semble y être sensible puisque les valeurs $FR_{(Th)}$ sont 7 à 15 fois plus élevées en présence de 5.10^{-3} mol.L^{-1} de NaCl qu'en présence de la même concentration en NaF ou avec 3.10^{-2} mol.L^{-1} de NaCl.

TABLEAU 41 : REPARTITION EN POURCENTAGE DES TERRES RARES La, Ce ET Nd ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS.

	La		Ce		Nd	
Test 3	> 0,45 µm	< 0,45 µm	> 0,45 µm	< 0,45 µm	> 0,45 µm	< 0,45 µm
NaF 5.10^{-3} M	53	47	63	37	57	43
NaCl 5.10^{-3} M	35	65	42	58	37	63
NaCl 3.10^{-2} M	63	37	69	31	66	34

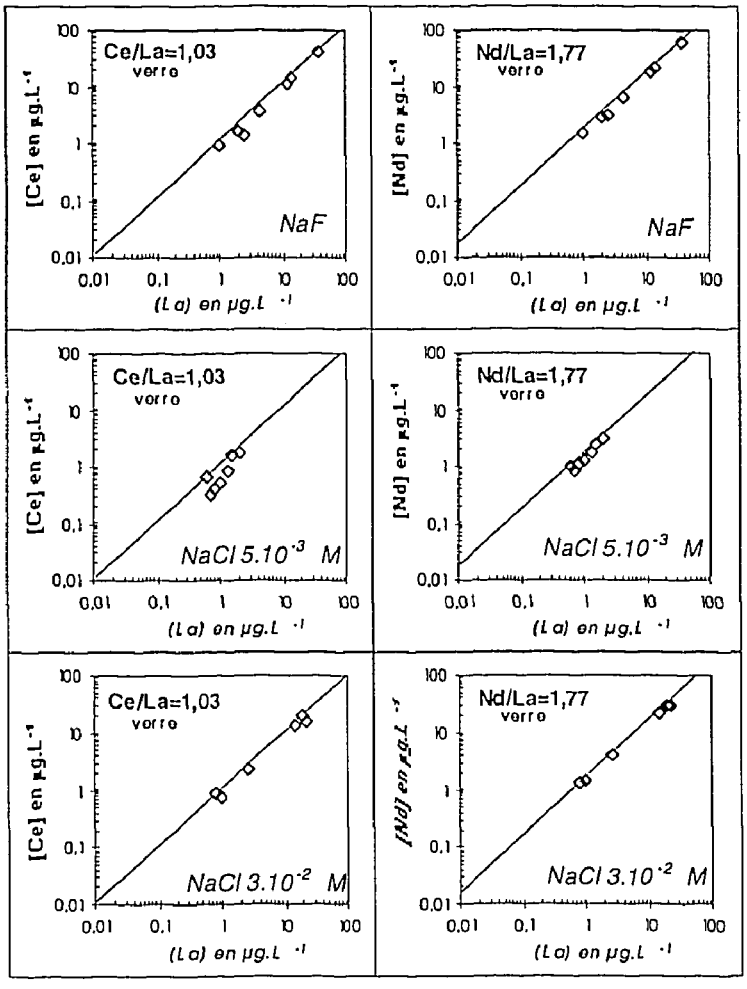


Figure 64 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de NaF à 5.10^{-3} mol.L^{-1} et NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} mol.L^{-1}. Les droites symbolisent les rapports Nd/La et Ce/La dans le verre.

TABLEAU 42 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR LES ACTINIDES U ET Th DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

	U			Th		
TEST 3	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
NaF 5.10^{-3} M	1,217 ± 0,110	*9,68*	11 ± 2	0,115 ± 0,115	*0,86*	258 ± 258
NaCl 5.10^{-3} M	1,081 ± 0,043	*7,06*	15 ± 1	0,007 ± 0,001	*0,05*	1750 ± 588
NaCl 3.10^{-2} M	1,001 ± 0,120	*8,50*	14 ± 2	0,089 ± 0,073	*0,85*	504 ± 436

Fractionnement des actinides : d'après les observations faites sur les moyennes des vitesses de lixiviation de l'uranium et du thorium (fig. 63), il apparaît une ségrégation nette entre ces deux éléments, le fractionnement de U au profit de Th se faisant pour la solution. Ceci est vérifié parfaitement sur la figure 65. Il semble d'ailleurs que le fractionnement interviennent ici dès les premiers jours des essais. Le thorium, dont on a vu la similitude de comportement avec les terres rares (fig. 63), ne subit pas de ségrégation vis-à-vis de ces éléments lors de son passage du verre vers la solution (fig. 66). Nous pouvons signaler cependant que la plupart des points de mesure obtenus avec la solution NaCl 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ s'écarte de la droite de rapport Th/La dans le verre.

Etude des résultats sur les filtrations à 0,45 µm : à partir des résultats développés en Annexes II-10 à II-12, nous avons calculé un pourcentage moyen de la répartition des actinides entre fraction supérieure et inférieure à 0,45 µm (tableau 43).

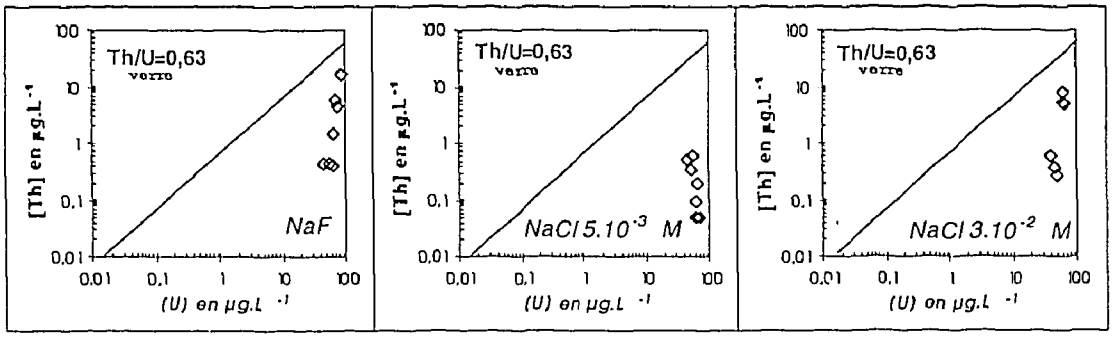


Figure 65 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) U/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de NaF à 5.10^{-3} mol.L^{-1} et NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} mol.L^{-1}. Les droites symbolisent les rapports Th/U dans le verre.

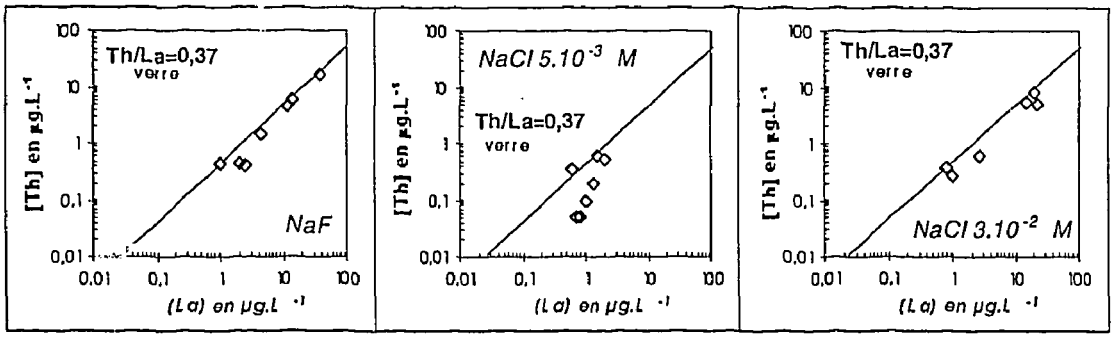


Figure 66 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de NaF à 5.10^{-3} mol.L^{-1} et NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} mol.L^{-1}. Les droites symbolisent les rapports Th/La dans le verre.

TABLEAU 43 : REPARTITION EN POURCENTAGE DES ACTINIDES U ET Th ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS.

	U		Th	
Test 3	> 0,45 µm	< 0,45 µm	> 0,45 µm	< 0,45 µm
NaF 5.10^{-3} M	17	83	66	34
NaCl 5.10^{-3} M	0	100	56	44
NaCl 3.10^{-2} M	8	92	78	22

Alors que la fraction supérieure à 0,45 µm représente la majeure partie du thorium en solution (56 à 78 %), l'uranium se trouve essentiellement dans la fraction inférieure à 0,45 µm. Nous pouvons observer un comportement identique du thorium et des terres rares en solution dans leur spéciation chimique.

II-2.3.- Discussion et interprétation sur les analyses des solutions pour les tests 1, 2 et 3

II-2.3.1.- Vitesse de dissolution du verre

Quelle que soit la nature de l'anion présent dans la solution altérante et quelle que soit sa concentration, un état stationnaire de dissolution du verre se met en place rapidement au bout de 1 à 3 jours et se maintient par la suite. Ceci est vérifié en même temps par l'analyse des éléments traceurs de la corrosion que sont Na, B, Li ou Mo et par la mesure du pH. La saturation en silice n'est pas atteinte puisque le calcul des vitesses de lixiviation du silicium montrent une libération de Si du verre. Si nous analysons la corrosion du verre en représentant les valeurs des pertes de masses normalisées de la silice, du bore et du lithium en fonction de la molarité des solutions altérantes (fig. 67), il apparaît une décroissance de la vitesse de dissolution du verre avec l'augmentation de la molarité des ions chlorures en solution. C'est le seul effet réellement marquant observable ici. La présence plus importante des ions chlore

inhiberait la dissolution du verre. Les tests suivants qui porteront sur l'influence des variations des concentrations pour les ions phosphates, carbonates et sulfates nous permettront peut-être d'étudier d'autres effets potentiels à mettre en parallèle avec l'effet de cet anion.

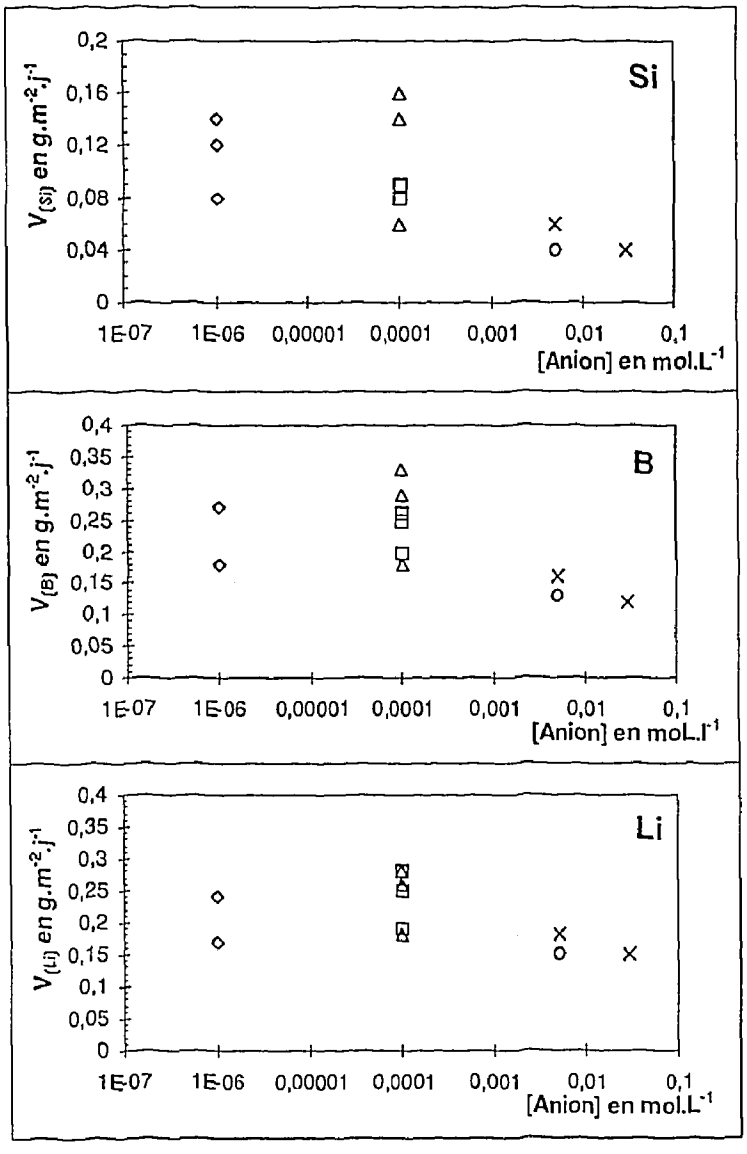


Figure 67 : Evolution des valeurs moyennes des vitesses de lixiviation de la silice du bore et du lithium en fonction de la concentration de l'anion présent dans la solution altérante. Losanges = ions phosphates, carrés = ions carbonates, triangles = ions sulfates, cercles = ions fluor, croix = ions chlorures.

II-2.3.2.- Evolution des terres rares et des actinides : comparaison

Sur l'ensemble des tests 1, 2 et 3, il ressort que la mobilité des terres rares et des actinides est très faible de par les quantités analysées en solution ainsi que les vitesses de lixiviation et les facteurs de rétention calculés d'après ces analyses. Le pourcentage de terres rares et d'actinides libérés en solution par rapport au total lixivié ne dépasse pas 12 % mais peut descendre jusqu'à 0,03 %. La libération de ces éléments s'effectue donc 10 à 2000 fois moins vite que celle du bore. Après une décroissance rapide constatée au début des essais, les

concentrations deviennent relativement stationnaires sur la majeure partie de la durée des expériences pour un débit et un rapport S/V constant et à pH basique. Les mêmes observations ont été faites sur l'évolution des métaux fer et zinc. Un contrôle de la solubilité des métaux lourds (Fe, Zn, Terres rares et Actinides) se mettrait en place durant les premiers jours de lixiviation du verre. La majeure partie est immobilisée dans la pellicule d'altération (cf. I-3.2.2.4.). Cette pellicule d'altération fera l'objet d'une étude approfondie dans le paragraphe suivant.

En examinant l'évolution des concentrations des terres rares et des actinides sur les solutions non filtrées par rapport aux solutions filtrées et ultrafiltrées, nous pouvons noter deux comportements distincts, l'un pour l'uranium, l'autre pour les terres rares et le thorium, en fonction des faits suivants :

- dans les solutions non filtrées, nous avons une modification du rapport U/Th par rapport au verre qui se matérialise au profit de l'uranium par un enrichissement en solution. Aucun fractionnement n'est observé entre le thorium et les terres rares.
- la majorité de l'uranium en solution se trouve sous la forme dissoute (inférieure à 1,8 nm) alors que l'ensemble des terres rares et du thorium se répartit principalement sur la fraction particulaire.

Le premier fait nous suggère que le ou les phénomènes qui interviennent dans le contrôle de la solubilité des terres rares et du thorium ne sont pas de même nature que celui ou ceux qui contrôlent la solubilité de l'uranium, probablement à cause de la nature même du cation. Pour examiner si des phases solides simples seraient susceptibles de contrôler la solubilité des terres rares et du thorium, plaçons dans des diagrammes de stabilité les concentrations du néodyme sous forme dissoute (inférieure à 1,8 nm) mesurées sur les échantillons ultrafiltrés du test 2 (fig. 68).

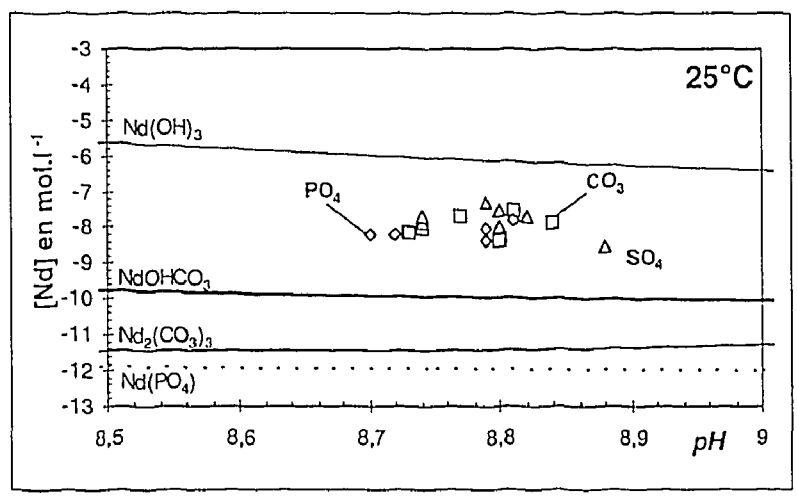


Figure 68 : Diagrammes de stabilité d'hydroxydes, phosphates et carbonates de néodyme. Les losanges, carrés et triangles représentent les concentrations en néodyme mesurées dans les solutions ultrafiltrées respectivement phosphatées, carbonatées et sulfatées du test 2 (Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}). $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M.

Bien que les ultrafiltrations aient été faites à 90°C et que les courbes de stabilité aient été construites à 25°C, cela ne modifie pas l'interprétation car la différence de position de ces courbes par rapport à une température de 90°C n'excède probablement pas une unité

logarithmique de concentration. Quelle que soit la nature des solutions altérantes, les points se placent en dessous du domaine de stabilité de l'hydroxyde. Par contre, les solutions sont largement sursaturées vis-à-vis du néodyme pour des phosphates ou des carbonates. Cela ne signifie pas pour autant que ces phases puissent apparaître car, par exemple, la sursaturation pour un phosphate de néodyme existe pour les solutions sulfatées et carbonatées en principe exemptes de phosphates.

De même, si l'on reporte les concentrations du thorium sous forme dissoute (solutions ultrafiltrées du test 2) dans un diagramme de stabilité de phases solide simples de thorium (fig. 69), quelle que soit la nature des solutions altérantes, celles-ci apparaissent toutes sous-saturées vis-à-vis du thorium par rapport au domaine de stabilité d'un oxyde ou un hydroxyde.

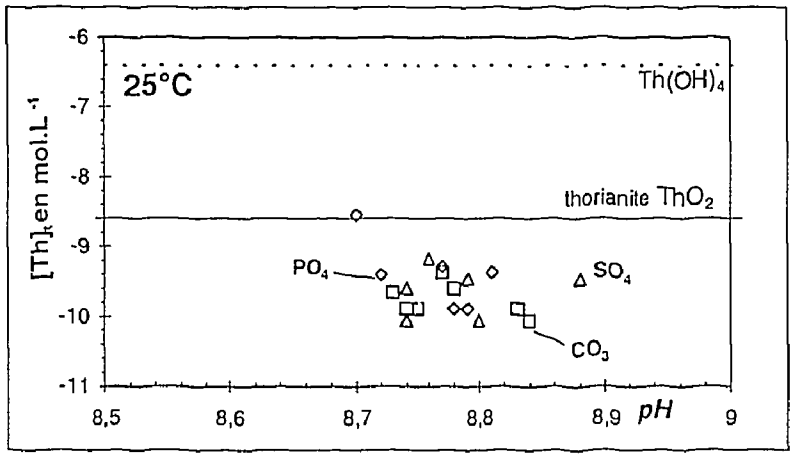


Figure 69 : Diagrammes de stabilité d'oxydes et d'hydroxydes de thorium. Les losanges, carrés et triangles représentent les concentrations en thorium mesurées dans les solutions ultrafiltrées respectivement phosphatées, carbonatées et sulfatées du test 2 (Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}). $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M.

Nous avons donc plusieurs possibilités pour évoquer le contrôle des terres rares et du thorium :

(1) coprécipitation ou polymérisation dans une seule phase solide complexe,

(2) précipitation dans plusieurs phases solides complexes de même solubilité,

(3) phénomène de chimisorption sur des surfaces spécifiques.

Dans la mesure où plus de 99 % de ces éléments restent piégés dans la pellicule d'altération, le contrôle de leur solubilité intervient obligatoirement en même temps que la formation des produits secondaires à la surface du verre.

Le deuxième fait montre l'existence de particules au sein de la solution qui piégerait terres rares et actinides. Ces particules proviendraient de la dissolution du réseau silicaté et de la recombinaison des molécules d'acide silicique entre elles (ADVOCAT, 1991). Nous ne savons sous quelle forme se trouvent les éléments piégés (adsorbées, absorbées ou précipitées), la nature de ces particules n'étant pas directement accessible. Cependant, la différence d'affinité pour des particules colloïdales entre terres rares, thorium et uranium a été décrite par KINGSTON et WHITBECK (1991), PAYNE et al. (1992) et NORDÉN et al. (1993) sur la base de phénomènes d'adsorption. La charge positive élevée que possèdent les terres rares et le thorium induit une capacité d'adsorption importante sur des surfaces chargées négativement comme les colloïdes ou le verre à pH basique (LEE et CLARK, 1985). L'uranium sous la forme UO_2^{2+} en milieu oxydant a une charge moins élevée et sa capacité d'adsorption en est

d'autant diminuée. Ainsi, l'affinité des terres rares et des actinides pour des particules serait, de la plus forte à la plus faible : Th^{4+} > Terres Rares^{3+} > UO_2^{2+}. Dans le cas de notre étude, à pH basique, ces éléments se retrouvent principalement complexés par un ou deux ligands comme les ions carbonates, les ions phosphates ou les ions hydroxydes (cf. I-4.2.3. et I-5.2.4.). Il en résulte que la charge des complexes de terres rares ou d'actinides ainsi formés diminue voire change de signe pour les moins chargés comme l'uranium, par rapport aux ions simples Th^{4+}, TR^{3+} et UO_2^{2+} :

$$Th^{4+} + (CO_3)^{2-} \rightarrow Th(CO_3)^{2+}$$

$$TR^{3+} + (CO_3)^{2-} \rightarrow TR(CO_3)^{+}$$

$$UO_2^{2+} + (CO_3)^{2-} \rightarrow UO_2(CO_3)^{\circ}$$

Pour l'uranium, l'affinité chimique disparaît ce qui explique le faible pourcentage d'uranium piéger sous forme particulaire.

Un effet des ions chlorure avait été détecté lors de l'étude de la dissolution du verre. Pour les terres rares, en augmentant les concentrations des ions chlorure de 5.10^{-3} mol.L^{-1} à 3.10^{-2} mol.L^{-1}, les valeurs des facteurs de rétention des terres rares et du thorium croissent d'un facteur 10. Ceci est vérifié en comparant les valeurs moyennes des vitesses de lixiviation du bore (fig. 70) aux facteurs de rétention d'une terre rare (lanthane).

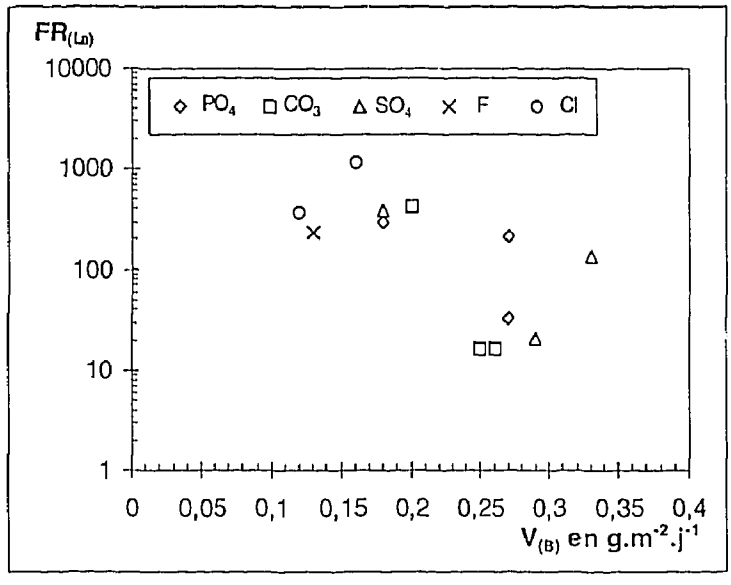


Figure 70 : Diagramme de comparaison des valeurs moyennes des vitesses de lixiviation du bore avec les facteurs de rétention du lanthane pour les tests 1, 2 et 3. Solutions phosphatées à 10^{-6} mol.L^{-1}, solutions carbonatées et sulfatées à 10^{-4} mol.L^{-1}, solutions fluorées à 5.10^{-3} mol.L^{-1} et solutions chlorées à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} mol.L^{-1}.

Nous avons une variation des valeurs de $FR_{(La)}$ inversement proportionnelle à celle des valeurs de $V_{(B)}$, c'est-à-dire que les quantités de terres rares libérées augmentent avec la diminution de la dissolution du verre. Ceci dénote un effet spécifique du chlore sur les terres rares (la même observation peut être effectuée avec le thorium). Nous pouvons supposer que le chlore par complexation des terres rares et du thorium inhibe une possible chimisorption ou

précipitation de ces éléments dans la pellicule d'altération. TERAKADO et al. (1993) ont étudié l'adsorption de terres rares sur des verres rhyolitiques. Ces auteurs avaient déjà suggéré que la présence d'ions chlorure en solution à haute température (> 100°C) pouvait former des complexes avec les terres rares et les soustraire à d'éventuels phénomènes d'adsorption. Cependant, il est délicat de donner une explication plus poussée sans avoir la fraction dissoute des terres rares et du thorium.

II-2.4.- Etude de la pellicule d'altération

II-2.4.1.- Observations M.E.T.

Les trois pastilles de verre lixiviées pendant le test 1 (première série de réacteurs) ont été sélectionnées en vue d'une caractérisation morphologique et chimique de la pellicule d'altération développée en surface. Des coupes ultramicrotomiques ont été réalisées au Laboratoire de Géochimie de la Surface, à Strasbourg. Lors du passage au Microscope Electronique à Transmission, des clichés photographiques de coupes transversales de la pellicule d'altération ont été pris à différents grossissements.

Il n'apparaît pas de changements nets entre les pellicules développées sur les trois pastilles au contact avec les solutions lixiviantes carbonatées, sulfatées et phosphatées. Les vues générales des profils en coupe permettent de distinguer au sein de la couche d'altération deux zones (Pl. I) :

- une zone interne granuleuse qui se trouvent directement au contact avec le verre sain (représenté par les esquilles sombres) épaisse d'environ 1,7 à 1,8 µm. Des clichés de microdiffraction nous ont révélé son caractère amorphe.
- une zone externe lamellaire cristallisée épaisse de 0,2 à 0,3 µm. Les équidistances mesurées à partir des clichés de microdiffraction montrent une compatibilité avec une structure de type argile avec une équidistance du feuillet basal d'environ 7 Å (tab. 44).

La zone interne amorphe s'apparente au gel alumino-silicaté décrit dans les études sur l'altération du verre (TROTIGNON, 1990; ADVOCAT, 1991). La zone externe est composée uniquement des phases cristallisées interprétées comme des phyllosilicates. Les observations antérieures effectuées sur les minéraux susceptibles de précipiter à la surface de verres nucléaires ou naturels à différentes températures décrivent les phyllosilicates comme des smectites type montmorillonite ou saponite (NOGUES, 1984; KAWANO et al., 1993; FLINTOFF et HARKER, 1985), des serpentines (NOGUES, 1984; TROTIGNON, 1990), des chlorites (TAZAKI et al., 1989). Des formes moins cristallisées type allophane faisant la transition entre gel alumino-silicaté et phyllosilicates de structure bien définies ont été observées par KAWANO et TOMITA (1992) lors d'altérations hydrothermales de verres volcaniques. Il nous sera cependant difficile de trancher quant à la nature des phyllosilicates composant la zone cristallisée. La cristallisation du matériel argileux, au vu des clichés de microdiffraction (tab. 44), semble de pas être totale.

II-2.4.2.- Analyses chimiques semi-quantitatives S.T.E.M. par la sonde E.D.S.

Plusieurs surfaces réduites de 10 nm² environ ont été analysées à la sonde E.D.S. (Energy Dispersion Spectrometry) le long des profils des coupes ultramicrotomiques réalisées sur les trois pastilles lixiviée (de l'interface couche-solution à l'interface couche-verre).

TABLEAU 44 : EQUIDISTANCES (Å) MESUREES A PARTIR DES DONNEES DE MICRO-DIFFRACTION ELECTRONIQUE. MOYENNE DE PLUSIEURS CLICHES POUR CHAQUE SOLUTION LIXIVIANTE.

Solution $NaHCO_3$ (moyenne de 4 clichés)	Solution Na_2HPO_4 (moyenne de 3 clichés)	Solution Na_2SO_4 (moyenne de 7 clichés)
7,15	-	7,54
4,38	4,40	4,59
3,49	-	3,65
2,46	2,42	2,53
1,49	1,48	1,55
-	1,28	1,33

Trois points d'analyse ont été effectués :

- un sur la zone externe;
- deux sur la zone interne, le premier dans sa partie centrale, le deuxième près du verre sain.

Les points d'analyses ont été renouvelés 5 fois en différents endroits perpendiculairement au profils. Les moyennes de ces valeurs mesurées pour chaque élément et chaque zone sont fournies en pourcentage de masse d'oxyde (Annexe III-1). A partir de ces données, nous avons calculé des pourcentages relatifs d'accumulation de chaque élément dans la pellicule d'altération selon la formule suivante :

$$\text{Accumulation relative (\%)} = \left\{\left[\left(\frac{X_{\text{pellicule}}}{Si_{\text{pellicule}}}\right) / \left(\frac{X_{\text{verre}}}{Si_{\text{verre}}}\right)\right] \times 100\right\} - 100$$

avec X et Si exprimés en % de masse d'élément. Le résultats de ces calculs est présenté sous forme de graphique (fig. 71).

En première approximation, la composition des deux zones (cristallisée et amorphe), et plus globalement des pellicules d'altération, varie peu quelle que soit la solution lixiviante. L'analogie morphologique décrite au paragraphe II-2.4.1. se complète ici d'une analogie de composition.

En détail et pour chaque élément, les faits suivants sont observés :

- le rapport Al/Si augmente légèrement dans la pellicule par comparaison au verre. Le rapport Zr/Si croît plus nettement dans le gel et diminue dans la zone cristallisée.
- les rapports Ca/Si et Mo/Si sont plus faibles que ceux du verre ce qui entraîne une accumulation normalisée au silicium négative dans le gel.
- les métaux comme Fe, Zn, Ni et Mn sont essentiellement fixés dans la zone cristallisée et à des taux très élevés (200 à 1200 % par rapport au silicium) alors que le gel reste représentatif des rapports éléments métalliques/silicium du verre.
- cérium et néodyme ont un comportement identique. Dans les profils analysés sur les pastilles lixiviées en présence de solutions phosphatées et sulfatées, nous avons une accumulation de 100 à 200 % soit une augmentation du rapport Ce/Si ou Nd/Si d'un facteur 2 à 3. Sur la pastille lixiviée en présence de solution carbonatée, cérium et néodyme l'accumulation du cérium et du néodyme se retrouve sur l'ensemble de la pellicule d'altération.
- sur les trois pastilles lixiviées, l'uranium se retrouve uniformément dans la pellicule d'altération avec des taux d'accumulation de 200 à 500 % soit des rapports U/Si 3 à 6 fois plus élevés que dans le verre.

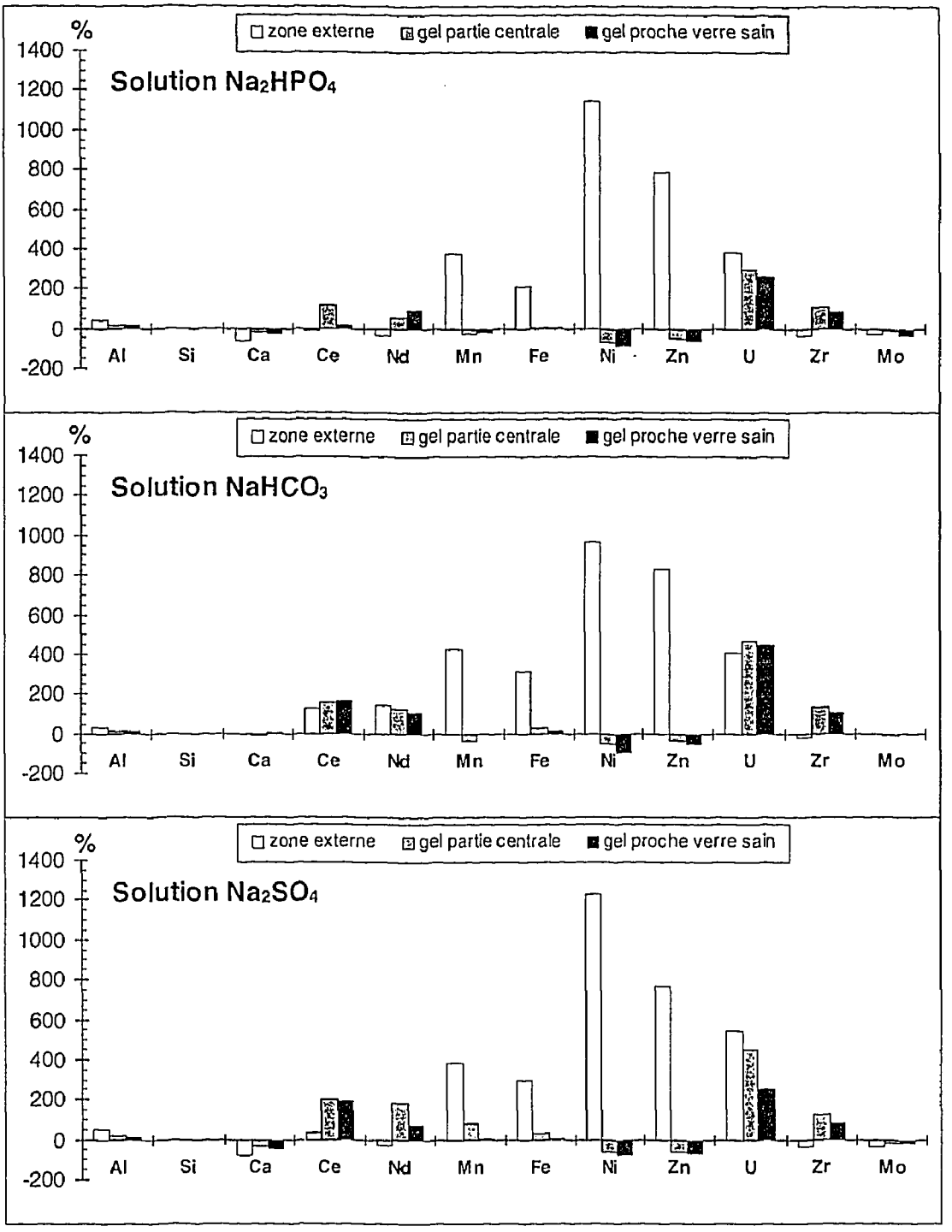


Figure 71 : Accumulations relatives (%) de différents éléments, calculées à partir des mesures de masse d'oxyde obtenues par microanalyse à la sonde EDS pour les trois pastilles altérées. Lixiviation à 90°C en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ à 10^{-4} mol.L^{-1} et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1} . Les valeurs ont été normées par rapport à la silice.

II-2.4.3.- Discussion et interprétation des résultats obtenus sur le solide

Nous n'avons pas observé de modification dans la structure et la composition des pellicules d'altération développées à la surface des pastilles selon la nature de la solution

altérante. A l'intérieur de cette pellicule d'altération, deux zones ont pu être distinguées, différentes de par leur morphologie et leur composition :

- la plus externe est constituée de lamelles fibreuses argileuses dont la nature est proche des smectites. Les métaux tels que Fe, Zn, Ni ou Mn ont été incorporés dans sa structure à des concentrations très élevées (jusqu'à 20 % en poids d'oxyde anhydre pour le zinc, Annexe III-1). NOGUES (1984) avait déjà identifié des smectites riches en zinc à l'aide de micro-diffraction électroniques et microanalyses sur des pellicules d'altération formées sur du verre R7T7 à 90°C. L'uranium y est également enrichi.

- la zone interne, comprise entre le verre sain et la zone cristallisée présente un caractère amorphe. C'est un gel hydraté constitué principalement de silice (cf. Annexe III-1) dans lequel aucune phase distincte n'a pu être aperçue. Il représente 80 à 90 % de la pellicule d'altération en épaisseur. Les analyses semi-quantitatives montrent un enrichissement de l'aluminium et du zirconium par rapport au verre et normé au silicium. RICOL (1995) a obtenu des gels ternaires à base de silice, d'alumine et d'oxyde de zirconium et a mis en évidence le rôle de Al et Zr comme éléments formateurs du gel, au même titre que la silice. La présence de molybdène au sein du gel est étonnante car cet élément est connu pour être mobile comme le bore. En fait, certains auteurs (HAAKER et al., 1985; GRAMBOW et al., 1991) avaient observés des phases solides incorporant du molybdène au cours de l'altération de verres nucléaires par des solutions salines ($BaMoO_4$, $CaMoO_4.nH_2O$) mais uniquement en surface. Comme les pertes de masses normalisées du bore et du molybène sont équivalentes quelle que soit la nature de la solution altérante (Annexe II-1 à II-6), cela signifie que le bore est présent dans le gel. Nous pouvons supposer également que le molybdène a pu être détecté lors du passage de l'interface verre/pellicule d'altération vers la solution du fait de sa masse atomique élevée alors que les autres éléments mobiles B, Li et Na ne sont pas analysables par la sonde EDS à cause de leur faible masse atomique. Les rapports Ce/Si, Nd/Si et U/Si augmentent dans le gel par rapport à ceux du verre se qui traduit un enrichissement relatif de ces éléments. Même si les terres rares ont été analysées dans le gel et dans la zone cristallisée, il semble que le gel soit la phase principale de rétention des terres rares. Le matériau amorphe confinerait donc mieux les terres rares que le matériau cristallisé type argile.

Par rapport aux études statiques de dissolution du verre type R7T7 à 90°C (NOGUES, 1984; FILLET, 1987) nous n'avons pas observé à l'interface gel-zone argileuse de microdomaines cristallisés sombres, résultats de l'accumulation de phosphates de terres rares et de zirconium. Il est possible que la présence de silice dans les solutions initiales altérantes conduise à la précipitation directe de produits silicatés. Nous y reviendrons dans la conclusion présentée dans le paragraphe qui suit.

II-2.5.- Conclusion : synthèse des analyses des solutions et de l'étude de la surface du verre altéré

L'étude combinée des lixiviats récupérés après la corrosion aqueuse du verre et de la pellicule d'altération formée à la surface du verre va nous permettre d'appréhender certains mécanismes responsables du partage des terres rares et actinides entre la phase aqueuse et la phase solide, dans des conditions réalistes de stockage souterrain.

Les métaux Fe et Zn dont la faible mobilité a été montrée par les faibles pertes de masses normalisées calculées à partir des concentrations, mais aussi Ni et Mn se trouvent piégés par les phases cristallisées argileuses précipitées à la surface de la pellicule d'altération. L'absence d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques observés en général dans les études

d'altération de verres nucléaires (§ II-2.1.2.2.) s'explique par le fait que la silice présente initiallement en solution favorise la précipitation de minéraux silicatés comme les argiles, contrôlant ainsi la solubilité des métaux en les incorporant à des teneurs élevées dans sa structure, au détriment des oxydes et hydroxydes métalliques (PETIT et al., 1989).

Les terres rares et probablement le thorium se retrouvent piégés dans leur très grande majorité (plus de 99 %) dans la pellicule d'altération et préférentiellement dans le gel. Nous avons vu que le gel présentait un aspect complètement amorphe sans distinction d'une quelconque phase cristallisée. Le gel semble donc contrôler principalement la solubilité des terres rares et du thorium, par rapport aux phases argileuses. Comme l'augmentation des ions chlorure en solution accroît la libération des terres rares .et du thorium, nous pouvons également penser que le mécanisme responsable de l'incorporation de ces éléments dans le gel soit plutôt un phénomène de chimisorption que de précipitation simple. Cependant, le processus de coprécipitation ne peut être exclu. RAI et al. (1992) ont suggéré que la solubilité des terres rares au cours de la lixiviation d'un verre nucléaire pouvait être contrôlée par une seule phase hydroxylée de la forme $Ln(OH)_{3(verre)}$, c'est-à-dire une solution solide offrant des proportions en terres rares proches de celles du verre. Cette phase posséderait également une solubilité dépendant de la composition de la solution altérante. En fait, il reste à définir quel est l'environnement des terres rares et du thorium dans ce gel, ce que ne permet pas une méthode d'analyse comme le S.T.E.M. couplé à une sonde EDS. Plusieurs options s'offrent alors :

(1) terres rares et thorium existent à l'intérieur du gel sous forme complexée simple mais sans liaison avec le réseau silicaté;

(2) ils sont liés au réseau silicaté du gel par les atomes qui le composent comme Si, O, Al, ou Zr;

(3) ils possèdent un environnement intermédiaire, c'est-à-dire qu'une partie de leurs liaisons n'est pas réalisée dans le réseau du gel.

La charge plus élevée du thorium par rapport aux terres rares pourrait expliquer que le thorium soit retenu plus facilement dans le gel comme en témoignent l'apauvrissement en solution du thorium, constaté grâce aux comparaisons inter-élémentaires Th/La (fig. 59, § II-2.1.6.2.) effectuées pour le test 2. Cela renforce le fait que cet élément s'incorporerait dans le gel par mécanisme de chimisorption.

Environ 90 % de l'uranium se retrouvent piégés par la pellicule d'altération. L'analyses des concentrations et le calcul des facteurs de rétention de cet élément nous permet de voir que sa mobilité est plus importante que celle des terres rares (facteur 10 à 100). D'après l'analyse des pellicules d'altération des différentes pastilles altérées par des solutions phosphatées, carbonatées ou sulfatées, l'uranium reste confiné dans la pellicule d'altération, autant dans le gel que dans la couche d'argiles hydratées. Les concentrations en uranium rencontrées dans les lixiviats varient de 40 à 200 $\mu g.L^{-1}$ soit 2.10^{-7} à 8.10^{-7} $mol.L^{-1}$. Si nous comparons ces valeurs au diagramme de solubilité de différentes phases uranifères simples (fig. 72 et 73), ces types de phases ne semblent pas contrôler la solubilité de l'uranium en solution. Les microanalyses semi-quantitatives de la pellicule d'altération nous ont montré que l'uranium s'accumulait dans la couche hydratée argileuse avec des facteurs 3 à 5 fois plus importants que dans le verre, proportionnellement aux teneurs en silice dans le verre et dans la pellicule d'altération. Les argiles précipités en surface pourraient contrôler la solubilité de l'uranium, de la même façon que pour des métaux comme Fe ou Zn. Cependant, l'uranium étant aussi présent dans le gel à des quantités équivalentes, nous ne pouvons écarter l'hypothèse d'un contrôle mixte du gel et de la phase argileuse.

La figure 73 montre que les teneurs en uranium sont comprises dans une gamme très étroite de concentration. La rétention de l'uranium dans la pellicule d'altération serait alors due à un phénomène unique comme la chimisorption plutôt qu'une coprécipitation. Cela

expliquerait que la rétention de la pellicule d'altération vis-à-vis de cet élément soit globalement moins importante que pour les terres rares ou le thorium du fait de la charge du cation UO_2^{2+}, d'où une plus grande mobilité. Cette hypothèse est supportée par le fait que l'uranium ne s'absorbe pratiquement pas sur les colloïdes. De la même manière, la phase argileuse accepterait plus facilement l'uranium que les terres rares ou le thorium du fait de sa taille moins importante et de sa charge plus faible.

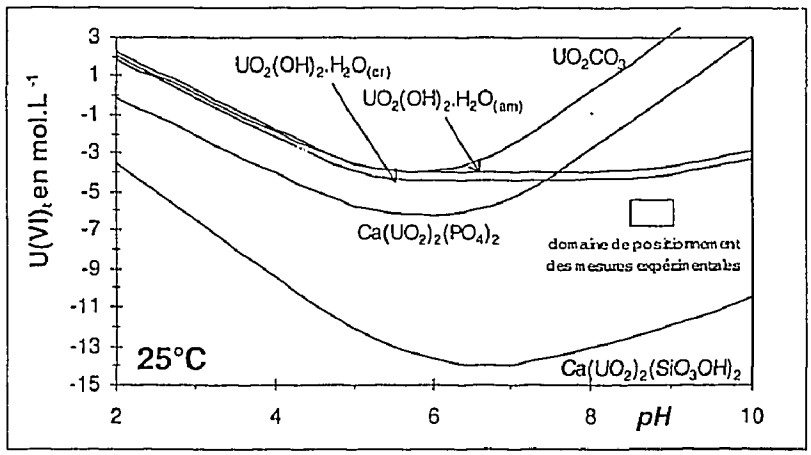


Figure 72: Domaines de stabilité de quelques phases solides uranifères à 25°C, établis d'après les données thermodynamiques de l'Annexe I-5. Le rectangle représente le domaine pH-concentration dans lequel sont placées le mesures expérimentales de l'uranium dissous.

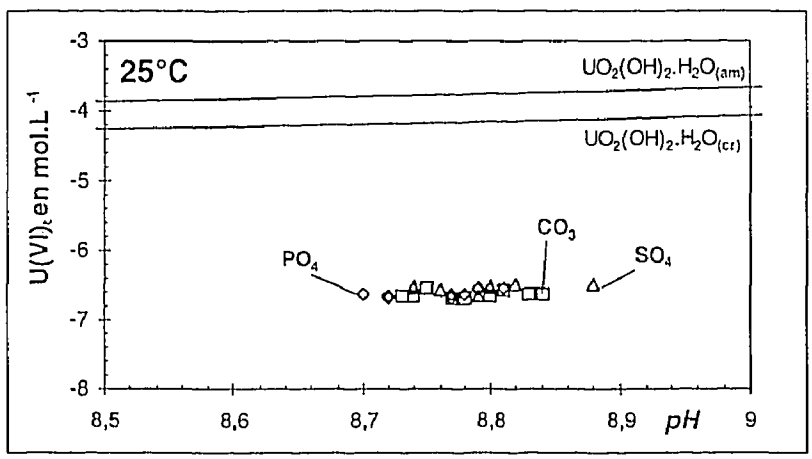


Figure 73 : Diagrammes de stabilité de la shœpite amorphe et cristallisée. Les losanges, carrés et triangles représentent les concentrations en uranium mesurées dans les solutions ultrafiltrées respectivement phosphatées, carbonatées et sulfatées du test 2 (Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}). $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M.

Les résultats obtenus sur les microanalyses des pellicules d'altération pour l'uranium, le cérium et le néodyme posent un problème : les accumulations relatives de l'uranium dans le gel sont plus élevées que celles des terres rares alors que nous avons montré que sa mobilité était plus grande. En fait, il ne faut pas perdre de vue que ces résultats sont issus d'analyses semi-quantitatives. Ces analyses nous renseignent sur la répartition de ces éléments ainsi que sur leur éventuelle accumulation ou perte entre les différentes zones à l'intérieur de la pellicule

d'altération par rapport au verre sain. Elles ne nous permettent pas de faire la différence entre une rétention de 90 % de l'uranium et de 99 % des terres rares.

Nous avons décrit, dans le paragraphe II-2.3., le rôle de la phase colloïdale sur la spéciation des terres rares et des actinides en solution. Leur origine a été discutée par ADVOCAT (1991). Cet auteur a montré que ces particules pouvaient provenir de l'agrégation de molécules d'acide silicique au cours de la dissolution du verre. BUCK et al. (1994) ont observé dans des lixiviats des particules colloïdales argileuses de même nature que la phase cristallisée à la surface du verre nucléaire altéré. Dans notre étude, plus de la moitié des particules ont une taille supérieure à 0,45 µm. La phase colloïdale contenant une partie des métaux (Fe et Zn) et la majorité des terres rares et du thorium pourrait être un mélange de particules argileuses et de fraction de gel provenant de la formation de la pellicule d'altération. La présence de silice dans ces colloïdes n'a pu être mise en évidence par le jeu des filtrations à 0,45 µm et des ultrafiltrations à 1,8 nm (tests non décrits dans ce mémoire), les incertitudes de mesure (5 à 10 %) n'autorisant pas de distinction sûre entre la silice totale et celle dissoute. Ces particules jouent de toute façon un rôle essentiel dans la migration des terres rares et des actinides après lixiviation du verre. En effet, dans une roche imperméable et très peu poreuse comme l'argile ou le granite, des éléments (terres rares et thorium) transportés par des colloïdes ne migreront que sur de très petites distances, les colloïdes étant rapidement arrêtés par la taille des pores. Par contre, l'uranium sera susceptible de se déplacer sur de plus longs parcours. La présence d'argiles comme matériau de remplissage devrait bloquer en grande partie l'uranium, comme nous l'avons montré dans nos expériences.

Dans des conditions réalistes de stockage souterrain, avec un débit de fluide de 0,075 $mL.min^{-1}$ ou $7,3.10^{-9}$ $m.s^{-1}$ supérieur aux vitesses de circulation de l'eau interstitielle dans un granite ou une roche argileuse (10^{-10} à 10^{-12} $m.s^{-1}$), nous avons montré que les terres rares et les actinides étaient parfaitement confiné lorsque le verre R7T7 était soumis à la corrosion aqueuse.

II-3.- TEST 4. LIXIVIATION DU VERRE INACTIF R7T7 : INFLUENCE DE LA MOLARITE DES IONS PHOSPHATES, CARBONATES ET SULFATES

Les études de spéciation réalisées sur les terres rares et les actinides (§ I-4.2.3.3 et § I-5.2.4.) ont montré que ces éléments étaient le plus susceptibles de former des complexes stables avec les ions phosphates, carbonates et sulfates en solution. De plus, GIN (1994) a mis en évidence le rôle des ions phosphates sur l'inhibition de la dissolution du verre R7T7 en milieu acide. Il nous a donc semblé nécessaire d'étudier l'influence de la concentration de ces trois espèces anioniques sur les cinétiques de libération des terres rares et des actinides.

II-3.1.- Test 4 : déroulement des expériences

Pour une durée totale d'expérience de 60 jours et pour chaque type de milieu lixiviant, 8 litres de solution ont été préparés. Deux molarités ont été choisies pour les solutions, encadrant les gammes de concentrations généralement mesurées dans les eaux souterraines (JENSEN, 1982; WOOD, 1990a) :

$$\left.\begin{array}{l} -\ 5.10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1} \\ -\ 10^{-5}\ \text{mol.L}^{-1} \end{array}\right\} \text{pour } Na_2HPO_4,\ NaHCO_3 \text{ et } Na_2SO_4$$

ce qui représente au total 6 essais.

Dans chacun des 6 réacteurs, nous avons placés 5,2 g de poudre de diamètre 50-100 µm et une pastille de verre de 25x25x2 mm. Le débit a été maintenu à 0,075 mL.min^{-1} et le rapport S/V estimé à 14,3 cm^{-1}. Les prélèvements ont été effectués tous les 3 à 4 jours en début d'expérience puis toutes les semaines, le deuxième mois. Chacun des prélèvements a été filtré à 0,45 µm et ultrafiltré à 1,8 nm (cf. II-1.7.1.1.).

Les éléments Si, B, Li, Mo, Al, Fe, Zn, Ca et Sr ont été analysés par l'ICP-AES au Laboratoire de Géosciences de l'Environnement. Le sodium a été dosé par Absorption Atomique et par Electrophorèse à Capillaire. Les terres rares La, Ce et Nd ainsi que U et Th ont été mesurés par ICP-MS au Laboratoire de Géochimie de Toulouse. L'erreur de mesure a été estimée à 5 % en moyenne et la limite de détection est de 20 ng.L^{-1}.

Les résultats ont été reportés dans les Annexes II-13 à II-18.

II-3.2.- Test 4 : étude de la chimie des solutions

II-3.2.1.- Evolution des éléments mobiles (B, Li et Mo) et de Si

La figure 74 présente les vitesses de lixiviation calculées à partir des concentrations mesurées pour les éléments Si, Na, B et Li, ainsi que les variations de pH au cours du temps, pour les 60 jours d'expérience et pour chaque type de solution lixiviante non filtrée.

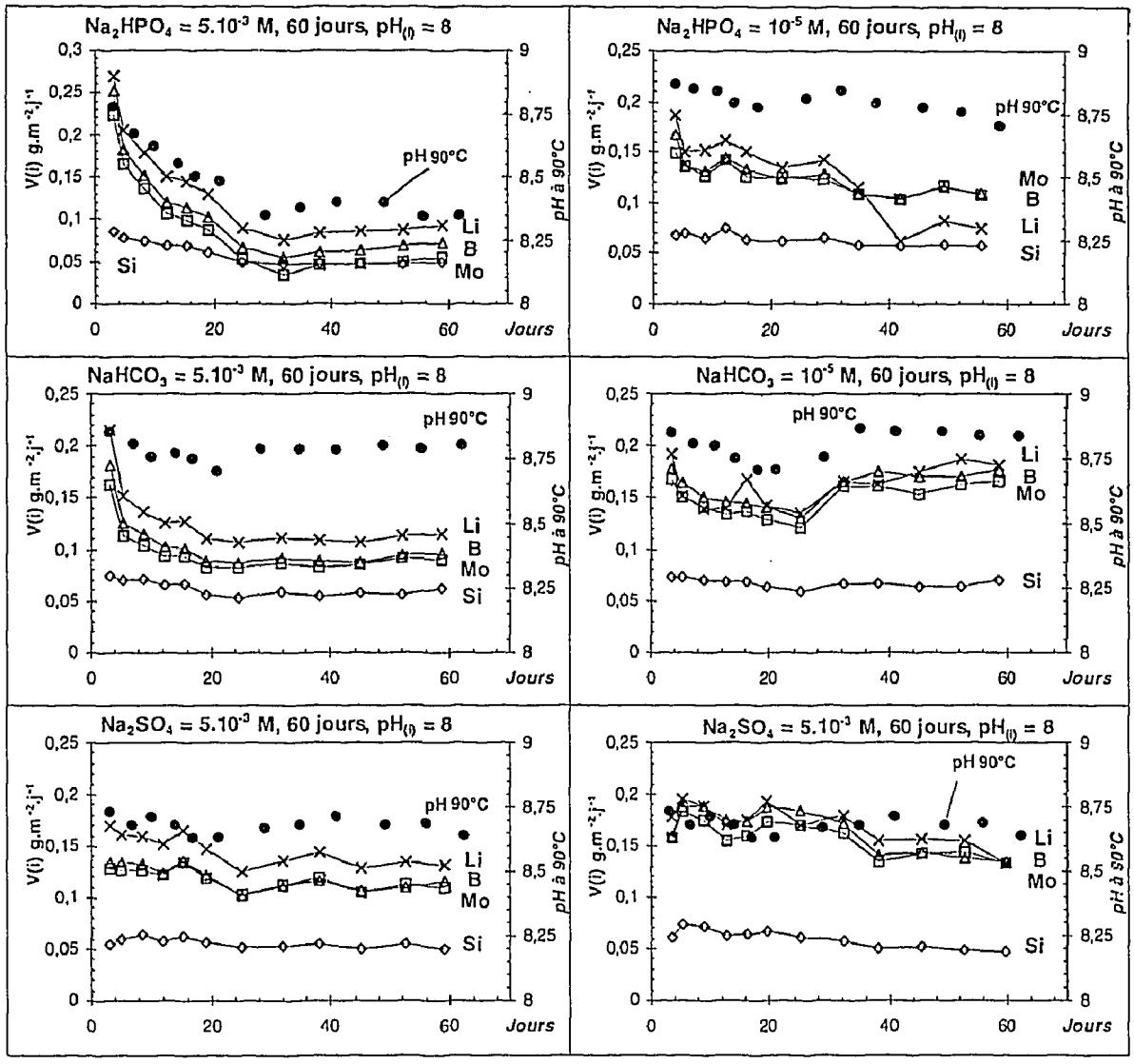


Figure 74 : Evolution des vitesses de lixiviation de Si, B, Li et Mo et pH à 90°C en fonction du temps exprimé en jours. Comparaison entre solution lixiviantes Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} et 10^{-5} mol.L^{-1}. Les pertes de masse sont exprimées en 10^{-2} g.m^{-2}. Solutions non filtrées.

Pour les solutions dont les concentrations anioniques sont fixées à 10^{-5} mol.L^{-1}, et malgré les écarts dans l'évolution des vitesses de lixiviation des éléments mobiles et de Si, l'atteinte d'un état stationnaire est constaté sur l'ensemble de l'expérience. Cette constatation est confirmée par la comparaison des moyennes vitesses de B, Li et Mo (tab. 45). Pour les solutions dont les concentrations anioniques sont fixées à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, la mise en place d'un état stationnaire s'effectue seulement au bout d'un mois avec Na_2HPO_4 et au bout de 20 jours avec $NaHCO_3$. Cet effet s'observe uniquement sur les pertes de masse de B, Li et Mo, la libération de silice n'est pas affectée par ce phénomène. En mettant en relation la concentration en ions OH^- exprimant l'intensité de la réaction de dissolution du verre et les valeurs des vitesses de lixiviation du bore (fig. 75), seul ressort clairement un effet spécifique de l'ion phosphate à 5.10^{-3} mol.L^{-1} en solution.

TABLEAU 45 : MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Si, B, Li ET Mo ET pH MOYEN POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE A 5.10^{-3} ET 10^{-5} M. SOLUTIONS NON FILTREES.

TEST 4		Moyennes des $V_{(i)}$ en $g.m^{-2}.j^{-1}$			
TEST 5.10^{-3} M	pH moyen à 90°C	Si	B	Li	Mo
Na_2HPO_4	8,39 ± 0,04	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,02	0,09 ± 0,02	0,05 ± 0,02
$NaHCO_3$	8,78 ± 0,03	0,06 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,09 ± 0,01
Na_2SO_4	8,68 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,12 ± 0,01
TEST 10^{-5} M					
Na_2HPO_4	8,80 ± 0,03	0,06 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,03	0,12 ± 0,01
$NaHCO_3$	8,81 ± 0,04	0,07 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01
Na_2SO_4	8,82 ± 0,03	0,06 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,16 ± 0,01

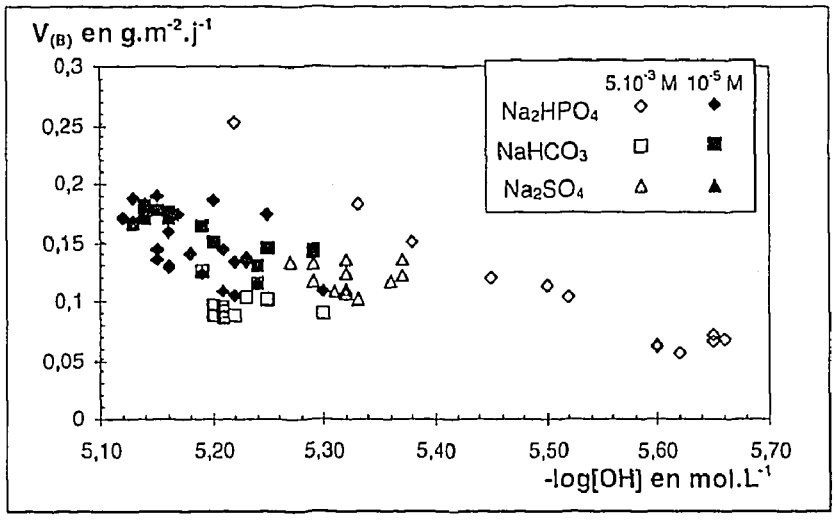


Figure 75 : Diagramme de comparaison entre la concentration en ions OH^- en $mol.L^{-1}$ et les vitesses de lixiviation du bore exprimées en 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$. Solutions non filtrées.

En mettant en parallèle les vitesses de lixiviation des éléments mobiles pour les solutions à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ et 10^{-5} $mol.L^{-1}$, nous nous apercevons que les vitesses de dissolution du verre subissent également une légère baisse des solutions les moins concentrées vers les plus concentrées.

II-3.2.2.- Evolution des métaux Zn, Fe et des alcalino-terreux Ca, Sr

Quelle que soit la nature de la solution altérante, l'évolution des vitesses de lixiviation du fer et du zinc (fig. 76) est relativement stable après une légère décroissance des valeurs sur les premiers jours d'expérience. Les écarts de certains points peuvent être attribués à des pollutions avant la mesure. Il n'apparaît pas de différence notable non plus entre les essais aux deux molarités. Les valeurs moyennes des vitesses (tab. 46) sont de 15 à 120 fois moins élevées que celles du bore ce qui montre la très faible solubilité de ces éléments.

Le fer et le zinc sont présent majoritairement sur la fraction particulaire supérieure à 0,45 µm (65 à 83 %) pour la série d'essais avec les solutions à 5.10^{-3} mol.L^{-1}. Sur la série d'essais avec des solutions à 10^{-5} mol.L^{-1}, la fraction supérieure à 0,45 µm n'est pas majoritaire.

Les vitesses de lixiviation du calcium et du strontium augmentent lorsque la molarité des solutions croît. Ceci est vrai pour les solutions carbonatées et sulfatées mais c'est le contraire qui se produit avec les solutions phosphatées.

II-3.3.- Evolution des terres rares et des actinides en solution

II-3.3.1.- Comportement des terres rares

L'analyse des solutions non filtrées après lixiviation effectuée par ICP-MS nous a permis de calculer les vitesses de lixiviation pour le lanthane, le cérium et le néodyme. La figure 77 présente l'évolution de ces valeurs au cours du temps.

Pour les tests de lixiviation réalisés avec une molarité de 5.10^{-3} mol.L^{-1}, les faits suivants apparaissent :

- l'évolution générale tend vers une stabilisation des concentrations en fin d'expérience.
- les vitesses de lixiviation au cours de premiers jours du test sont supérieures d'un facteur 10 à celles qui suivent. Ceci est vrai pour les solutions phosphatées et sulfatées. Les solutions carbonatées présentent une décroissance des valeurs de $V_{(i)}$ des terres rares plus progressive.

Pour les tests de lixiviation réalisés avec une molarité de 10^{-5} mol.L^{-1}, nous pouvons observer les faits suivants :

- une stabilisation générale de l'évolution des vitesses des terres rares. Cependant, pour les expériences avec les solutions Na_2HPO_4 et $NaHCO_3$, nous avons deux points qui s'écartent nettement de la tendance générale. Il ne peut s'agir de pollution puisque ces variations ont été constatées également pour le fer et le zinc (§ II-3.2.2.).
- l'expérience effectuée avec la solution sulfatée montre une augmentation d'un facteur 100 des vitesses par rapport aux autres tests à la même molarité. Si on regarde le pourcentage de terres rares libérées en solution par rapport au total lixivié (tab. 48), cela ne représente qu'une augmentation de 1 %.

Les valeurs moyennes des vitesses de lixiviation des terres rares sont très inférieures à celles du bore, comme nous le montrent le calcul des facteurs de rétention. Si nous comparons les valeurs $V_{(B)}$ à $V_{(La)}$, les cinétiques de libération du lanthane ne se correllent pas tout à fait avec les variations des vitesses de dissolution du verre (fig. 78) mais une certaine tendance se détache cependant. Par contre, la présence d'ions carbonates à 5.10^{-3} mol.L^{-1} et d'ions sulfates à 10^{-5} mol.L^{-1} augmenterait la mobilité des terres rares en solution. Cet effet doit être cependant tempéré compte tenu des incertitudes relatives aux mesures.

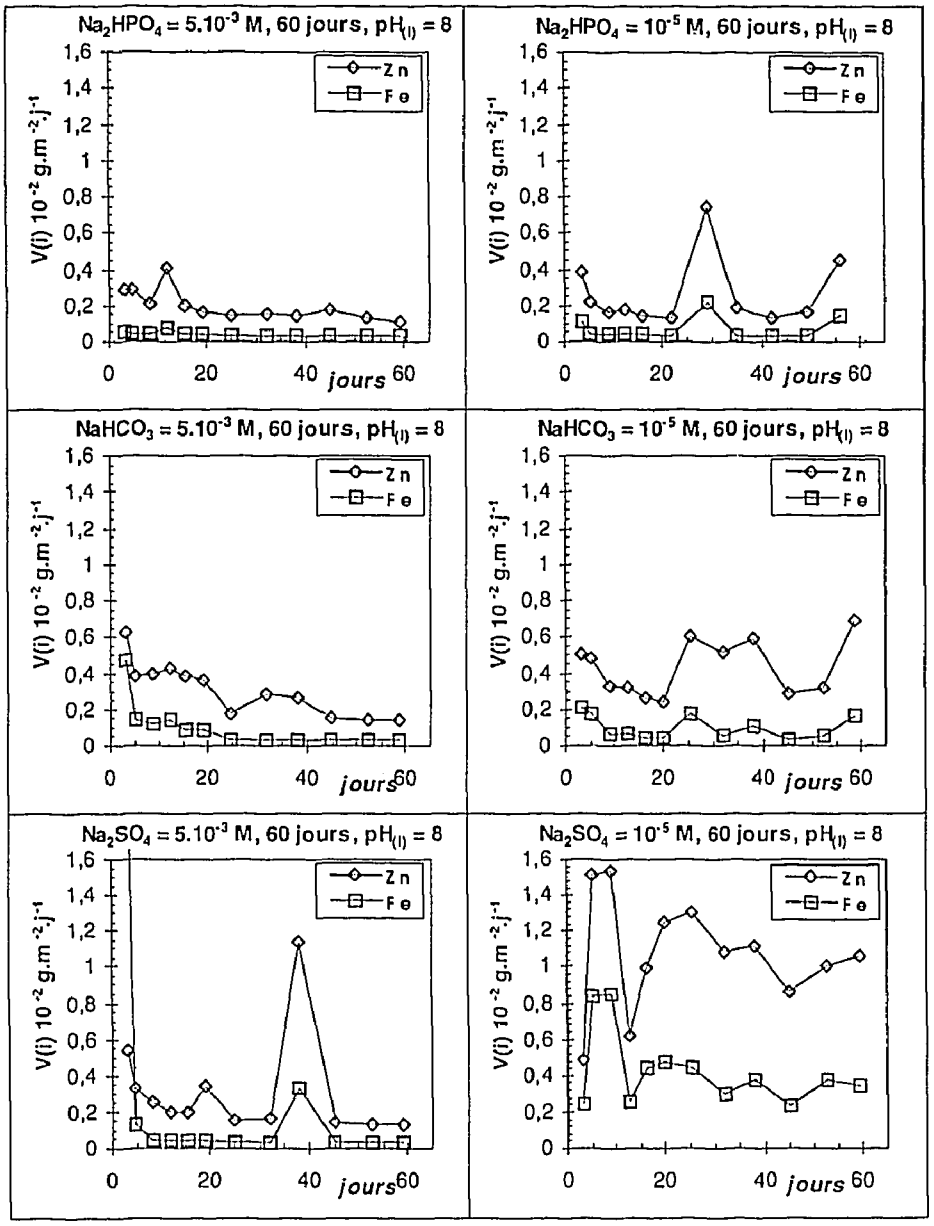


Figure 76 : Evolution des pertes de masses normalisées de Fe et Zn, lixiviation sur 60 jours en présence de solutions Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} et 10^{-5} mol.l^{-1}, pH initial imposé à 8. Solutions non filtrées.

TABLEAU 46 : TEST 4, MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Zn, Fe, Ca ET Sr POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE. SOLUTIONS NON FILTREES.

TEST 4	Moyennes des $V_{(i)}$ en 10^{-2} g.m^{-2}..j^{-1}			
TEST 5.10^{-3} M	Zn	Fe	Ca	Sr
Na_2HPO_4	0,19 ± 0,05	0,04 ± 0,01	0,83 ± 0,12	0,45 ± 0,04
$NaHCO_3$	0,28 ± 0,07	0,12 ± 0,03	2,26 ± 0,14	1,34 ± 0,09
Na_2SO_4	0,29 ± 0,19	0,09 ± 0,06	3,16 ± 0,16	2,28 ± 0,11
TEST 10^{-5} M				
Na_2HPO_4	0,25 ± 0,13	0,07 ± 0,04	1,56 ± 0,33	0,95 ± 0,07
$NaHCO_3$	0,42 ± 0,10	0,12 ± 0,04	1,55 ± 0,22	0,95 ± 0,07
Na_2SO_4	1,12 ± 0,18	0,84 ± 0,13	1,70 ± 0,14	1,11 ± 0,06

TABLEAU 47 : REPARTITION EN POURCENTAGE DU ZINC ET DU FER ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS.

	Zn		Fe	
TEST 5.10^{-3} M	> 0,45 µm	< 0,45 µm	> 0,45 µm	< 0,45 µm
Na_2HPO_4	68	32	(1)	
$NaHCO_3$	75	25	64	36
Na_2SO_4	83	17	(1)	
TEST 10^{-5} M				
Na_2HPO_4	61	39	(1)	
$NaHCO_3$	40	60	36	64
Na_2SO_4	36	64	47	53

(1) la plupart des concentrations en fer dans les solutions non filtrées puis filtrées étaient inférieures à la limite de détection.

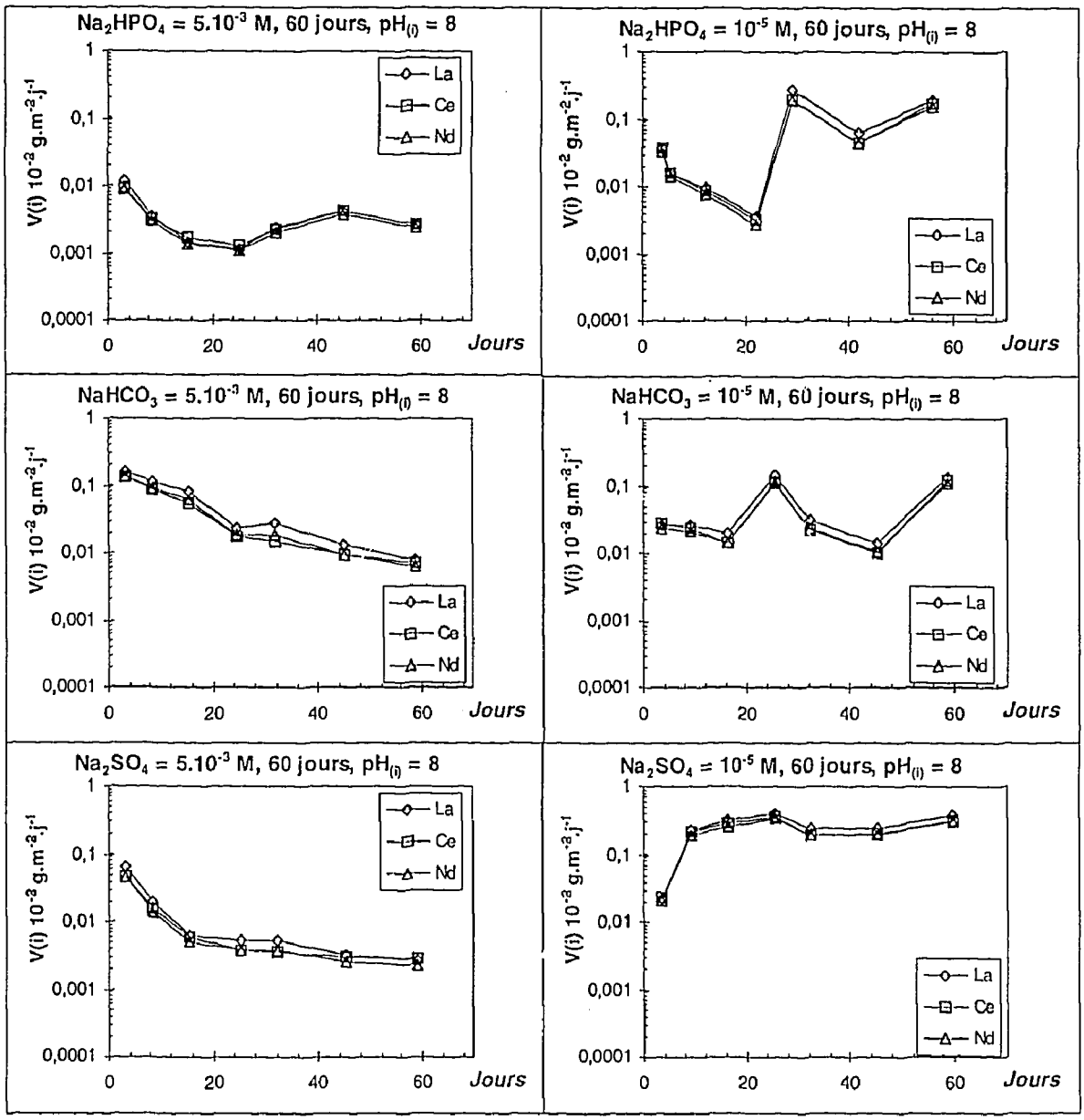


Figure 77 : Evolution des vitesses de lixiviation du lanthane, cérium et néodyme. Lixiviation sur 60 jours en présence respectivement de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} et 10^{-5} mol.L^{-1}, à pH imposé à 8. Solutions non filtrées.

TABLEAU 48 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} POUR LES TERRES RARES La, Ce ET Nd DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TEST 4	La			Ce			Nd		
TEST 5.10^{-3} M	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
Na_2HPO_4	0,004 ± 0,003	*0,03*	3393 ± 650	0,004 ± 0,003	*0,03*	3762 ± 650	0,003 ± 0,002	*0,03*	4066 ± 743
$NaHCO_3$	0,044 ± 0,042	*0,43*	154 ± 43	0,032 ± 0,030	*0,31*	205 ± 61	0,034 ± 0,032	*0,33*	193 ± 56
Na_2SO_4	0,007 ± 0,006	*0,06*	735 ± 325	0,006 ± 0,005	*0,05*	979 ± 412	0,005 ± 0,004	*0,04*	1041 ± 445
TEST 10^{-5} M	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
Na_2HPO_4	0,092 ± 0,090	*0,69*	504 ± 345	0,073 ± 0,071	*0,56*	549 ± 345	0,071 ± 0,069	*0,54*	607 ± 403
$NaHCO_3$	0,061 ± 0,057	*0,40*	380 ± 180	0,051 ± 0,050	*0,34*	439 ± 188	0,049 ± 0,047	*0,32*	470 ± 213
Na_2SO_4	0,300 ± 0,069	*1,85*	71 ± 17	0,262 ± 0,066	*1,61*	79 ± 17	0,247 ± 0,059	*1,52*	84 ± 19

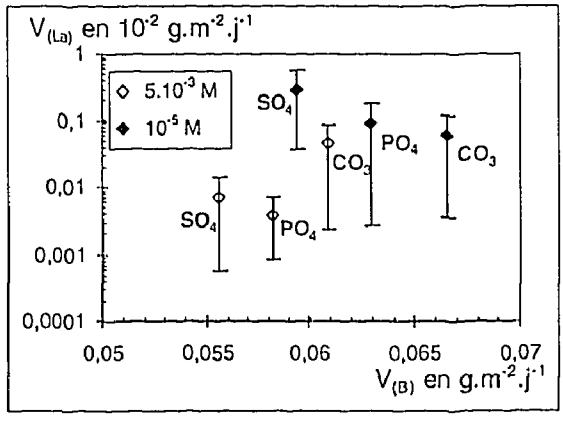


Figure 78 : Diagramme de comparaison entre les pertes de masses normalisées en bore et en lanthane. Solutions non filtrées. Lixiviation en présence de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} et 10^{-5} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8.

Fractionnement des terres rares en solution : aucun fractionnement n'est observable d'après les résultats obtenus présentés dans la figure 77. Pour le vérifier, nous avons comparé les concentrations des solutions non filtrées pour les couples La/Ce et La/Nd (fig. 79, 80 et 81). Tous les points suivent parfaitement les droites de rapports Ce/La et Nd/La dans le verre, aucune ségrégation n'apparaît.

Etude des résultats sur les filtrations et ultrafiltrations : les résultats des analyses sur les filtrats sont présentés dans les Annexes II-13 à II-18. Le pourcentage moyen de chaque fraction est donné dans le tableau 49. Ces résultats sont représentés dans la figure 82 sous forme de pourcentage (cf. II-2.1.6.2.).

La majorité des terres rares présentes dans les lixiviats appartiennent à la fraction particulaire, soit de 70 à 99 %. Quelle que soit la nature de la solution ou sa molarité, plus de 90 % des terres rares sont sous forme particulaire excepté dans la solution phosphatée à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ où ce pourcentage ne dépasse pas 70. La dimension moyenne des particules où se trouvent les terres rares est supérieure à 0,45 µm.

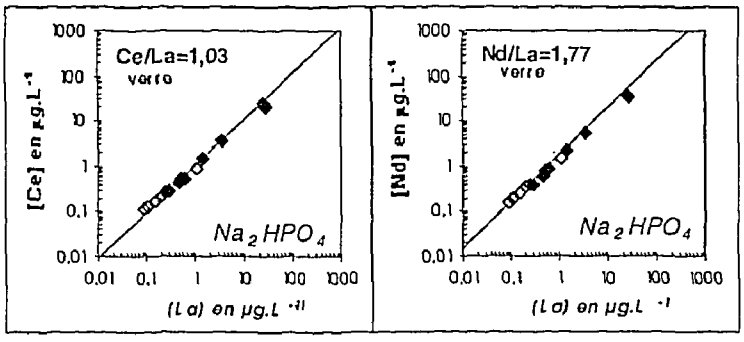


Figure 79 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 5.10^{-3} M (losanges blancs) et à 10^{-5} M (losange noirs). Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

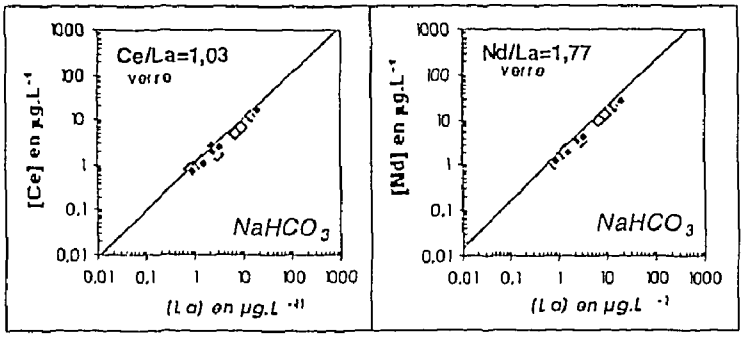


Figure 80 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de $NaHCO_3$ à 5.10^{-3} M (losanges blancs) et à 10^{-5} M (losange noirs). Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

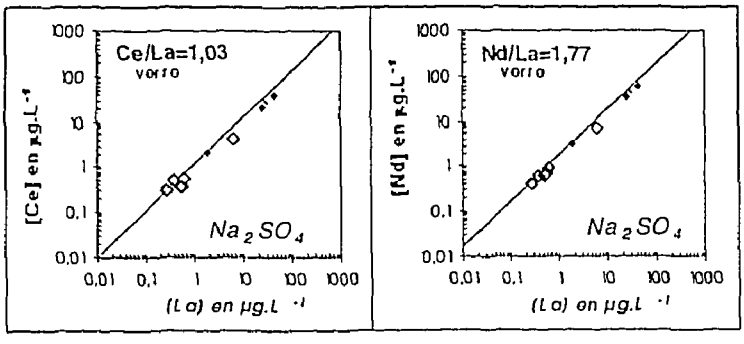


Figure 81 : Comparaison des concentrations solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M (losanges blancs) et à 10^{-5} M (losange noirs). Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

TABLEAU 49 : REPARTITION EN POURCENTAGE DES TERRES RARES La, Ce ET Nd ENTRE FRACTION SUPERIEURE A 0,45 µm, COMPRISE ENTRE 0,45 µm ET 1,8 nm ET LA FRACTION DISSOUTE. MOYENNE DES FILTRATIONS.

	La			Ce			Nd		
5.10^{-3} M	> 0,45 µm	0,45 µm à 1,8 nm	< 1,8 nm	> 0,45 µm	0,45 µm à 1,8 nm	< 1,8 nm	> 0,45 µm	0,45 µm à 1,8 nm	< 1,8 nm
Na_2HPO_4	50	21	29	51	21	27	48	23	29
$NaHCO_3$	52	45	4	54	40	5	51	44	5
Na_2SO_4	29	63	8	27	63	10	28	63	9
10^{-5} M									
Na_2HPO_4	58	36	5	56	42	2	57	37	6
$NaHCO_3$	65	31	4	70	26	4	67	29	5
Na_2SO_4	62	37	1	66	32	2	63	35	1

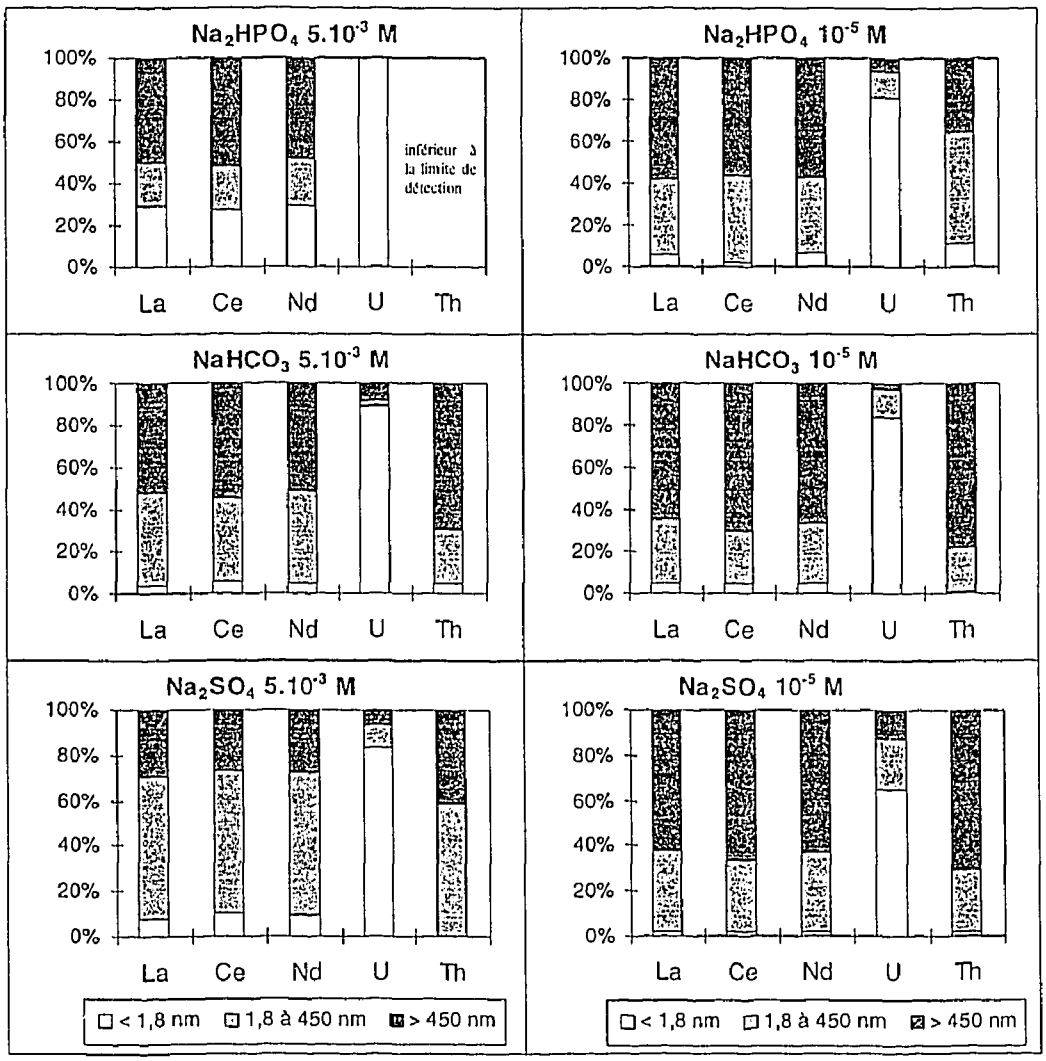


Figure 82 : Représentation graphique de la répartition en pourcentage des fractions des terres rares La, Ce et Nd et des actinides U et Th retenues par la filtration à 0,45 µm, retenues par l'ultrafiltration à 1,8 nm et la fraction dissoute inférieure à 1,8 nm. Lixiviation sur 60 jours en présence de solutions Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1} et 10^{-5} mol.L^{-1}.

II-3.3.2.- Comportement des actinides

L'analyse des solutions non filtrées après lixiviation effectuée par ICP-MS nous a permis de calculer les vitesses de lixiviation pour l'uranium et le thorium. La figure 83 présente l'évolution de ces valeurs au cours du temps.

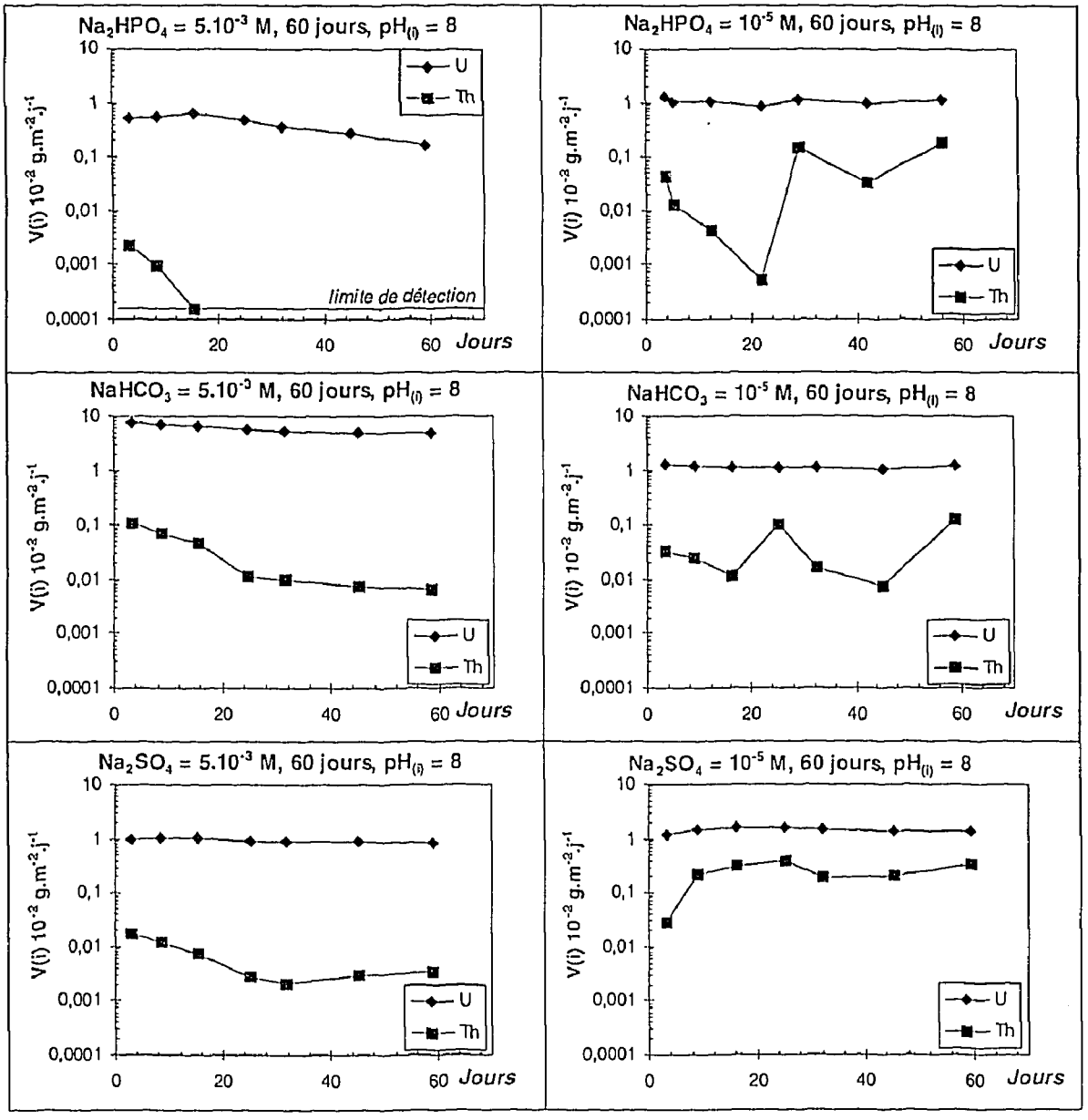


Figure 83 : Evolution des vitesses de lixiviation de l'uranium et du thorium. Lixiviation sur 60 jours en présence respectivement de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} et 10^{-5} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8. Solutions non filtrées.

L'évolution des vitesses de lixiviation pour l'uranium et le thorium présentent chacune une caractéristique différente reproduite sur l'ensemble des essais. Cette évolution est stationnaire pour l'uranium pendant les deux mois d'expérience. Pour le thorium, l'évolution suit strictement celle décrite pour les terres rares dans le chapitre précédent : une décroissance plus ou moins rapide et marquée sur les 10 à 20 premiers jours puis une stabilisation relative.

Pour la solution sulfatée à 10^{-5} mol.L^{-1}, l'évolution est différente sur les premiers jours puisque les valeurs des vitesses de lixiviation augmentent puis se stabilisent.

D'après les valeurs moyennes des vitesses de lixiviation de l'uranium (tab. 50), sa mobilité reste faible mais supérieure à celle du thorium, en terme de fraction solubilisée par rapport à la quantité totale lixiviée. En comparant les valeurs des vitesses de lixiviation du bore et de l'uranium (fig. 84), nous avons d'une part une corrélation entre la dissolution globale du verre et les cinétiques de libération de l'uranium. D'autre part, un effet spécifique des ions carbonates se détache pour la molarité la plus élevée (5.10^{-3} mol.L^{-1}), effet qui accroît d'un facteur 6 à 15 les pertes de masses normalisées de l'uranium vis-à-vis des autres ions phosphates et sulfates.

TABLEAU 50 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} POUR LES ACTINIDES U ET Th DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TEST 4	U			Th		
TEST 5.10^{-3} M	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
Na_2HPO_4	0,427 ±0,141	*4,95*	29 ±8	0,001 -	*<0,01*	14722 -
$NaHCO_3$	5,762 ±0,807	*60*	2 ±0,2	0,025 ±0,025	*0,24*	255 ±79
Na_2SO_4	0,946 ±0,057	*8,13*	13 ±1	0,005 ±0,003	*0,04*	1508 ±471
TEST 10^{-5} M	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
Na_2HPO_4	1,031 ±0,113	*8,26*	13 ±0,5	0,061 ±0,060	*0,49*	606 ±429
$NaHCO_3$	1,140 ±0,057	*7,37*	13 ±0,5	0,047 ±0,047	*0,31*	453 ±419
Na_2SO_4	1,481 ±0,094	*9,01*	12 ±0,4	0,278 ±0,078	*1,70*	73 ±14

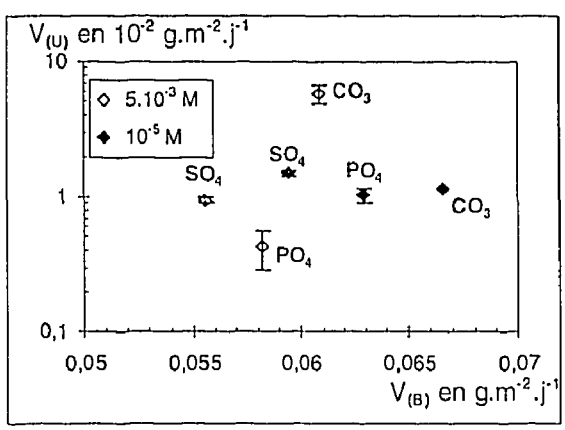


Figure 84 : Diagramme de comparaison entre les pertes de masses normalisées en bore et en uranium. Solutions non filtrées. Lixiviation en présence de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} et 10^{-5} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8. La taille des figurés comprend les incertitudes de mesure.

Fractionnement des actinides : la figure 83 nous a déjà révélé une différence très importante des vitesses de lixiviation entre uranium et thorium. Cette ségregation peut être mise en évidence avec l'étude des rapports inter-élémentaires U/Th (fig. 85). Les rapports de concentration Th/U dans les solutions est très éloigné de celui du verre. Les valeurs du thorium corrèlent cependant bien celles des terres rares comme le lanthane (fig. 86).

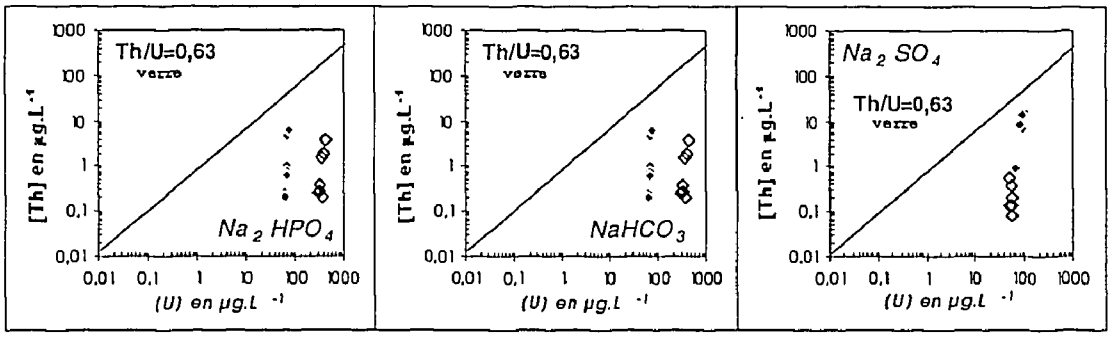


Figure 85 : Comparaison des concentrations non filtrées U/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M (losanges blancs) et 10^{-5} M (losange noirs). Les droites symbolisent le rapport Th/U dans le verre.

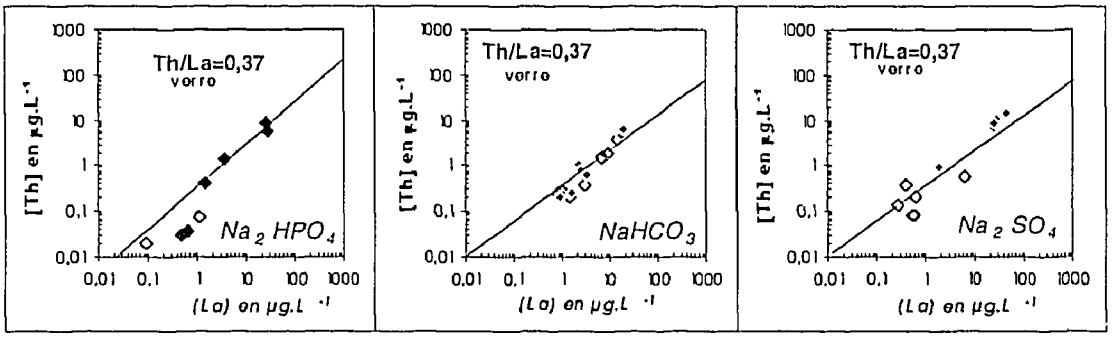


Figure 86 : Comparaison des concentrations non filtrées La/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M (losanges blancs) et 10^{-5} M (losange noirs). Les droites symbolisent le rapport Th/La dans le verre.

Etude des résultats sur les filtrations et ultrafiltrations : les résultats des analyses sur les filtrats sont présentés dans les Annexes II-13 à II-18. Le pourcentage moyen de chaque fraction est donné dans le tableau 51. Ces résultats sont représentés dans la figure 82 sous forme de pourcentage (cf. II-2.1.6.2.). L'uranium évolue en solution principalement sous forme dissoute (65 à 100 %) avec un pourcentage moyen de cette fraction légèrement plus important dans les solutions concentrées (5.10^{-3} mol.L^{-1}) que celles diluées (10^{-5} mol.L^{-1}). Le thorium se présente plutôt sous forme particulaire (52 à 100 %) mais la fraction particulaire supérieure à 0,45 µm n'est pas toujours prédominante. De plus, dans la solution Na_2HPO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, la fraction dissoute est à peu près équivalente à celle particulaire alors que le pourcentage moyen de cette dernière fraction est d'environ 90 à 98 % pour les autres solutions.

TABLEAU 51 : REPARTITION EN POURCENTAGE DES ACTINIDES U ET Th ENTRE FRACTION SUPERIEURE A 0,45 µm, COMPRISE ENTRE 0,45 µm ET 1,8 nm ET LA FRACTION DISSOUTE. MOYENNE DES FILTRATIONS.

	U			Th		
5.10^{-3} M	> 0,45 µm	0,45 µm à 1,8 nm	< 1,8 nm	> 0,45 µm	0,45 µm à 1,8 nm	< 1,8 nm
Na_2HPO_4	0	0	100	35	17	48
$NaHCO_3$	8	3	89	70	26	5
Na_2SO_4	6	11	83	41	59	0
10^{-5} M						
Na_2HPO_4	6	13	81	35	54	11
$NaHCO_3$	2	14	84	78	20	1
Na_2SO_4	12	23	65	71	28	2

II-3.4.- Discussion et interprétation sur les analyses des solutions pour le test 4

II-3.4.1.- Vitesse de dissolution du verre

La mise en place d'un état stationnaire de dissolution du verre au bout de 2 à 3 jours n'est pas affecté par les variations de molarités des solutions altérantes. De plus, la saturation en silice n'est toujours pas atteinte car nous avons une libération de silice, concrétisée par une valeur de vitesses de lixiviation, parallèlement à celle du bore. En reportant les valeurs de $V_{(Si)}$, $V_{(B)}$ et $V_{(Li)}$ en fonction de la molarité des ions phosphates, carbonates et sulfates (fig. 87), nous pouvons observer une décroisance de la dissolution du verre, peu marquée pour la silice mais bien visible pour le bore et le lithium. Il existe donc un effet de la concentration en espèces aqueuses sur l'inhibition de la dissolution du verre. De plus, comme nous l'avions signalé au paragraphe II-3.2.1., les ions phosphates induisent également une inhibition de cette dissolution lorsque leur molarité est équivalente à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ dans les solutions altérantes. GIN (1994) a déjà décrit ce type d'action mais n'a pu déterminé quels étaient les mécanismes responsables de cette inhibition.

II-3.4.2.- Evolution des terres rares et des actinides : comparaison

Les teneurs en terres rares et thorium restent relativement stationnaires au cours de la dissolution du verre. Cela est vérifié quand on suit l'évolution des vitesses de lixiviation en fonction du temps (§ II-3.3.1., fig. 77) et lorsque l'on compare les valeurs moyennes des vitesses de lixiviation des terres rares avec celles du bore (§ II-3.3.1., fig. 78). Leur solubilité est très basse puisque moins de 1,7 % de la quantité totale mobilisée lors de la dissolution du verre se retrouve en solution. Le contrôle de la solubilité des terres rares et du thorium s'effectue indépendamment de la cinétique de dissolution du verre mais serait fonction de facteurs comme la formation de la pellicule d'altération et notamment du gel.

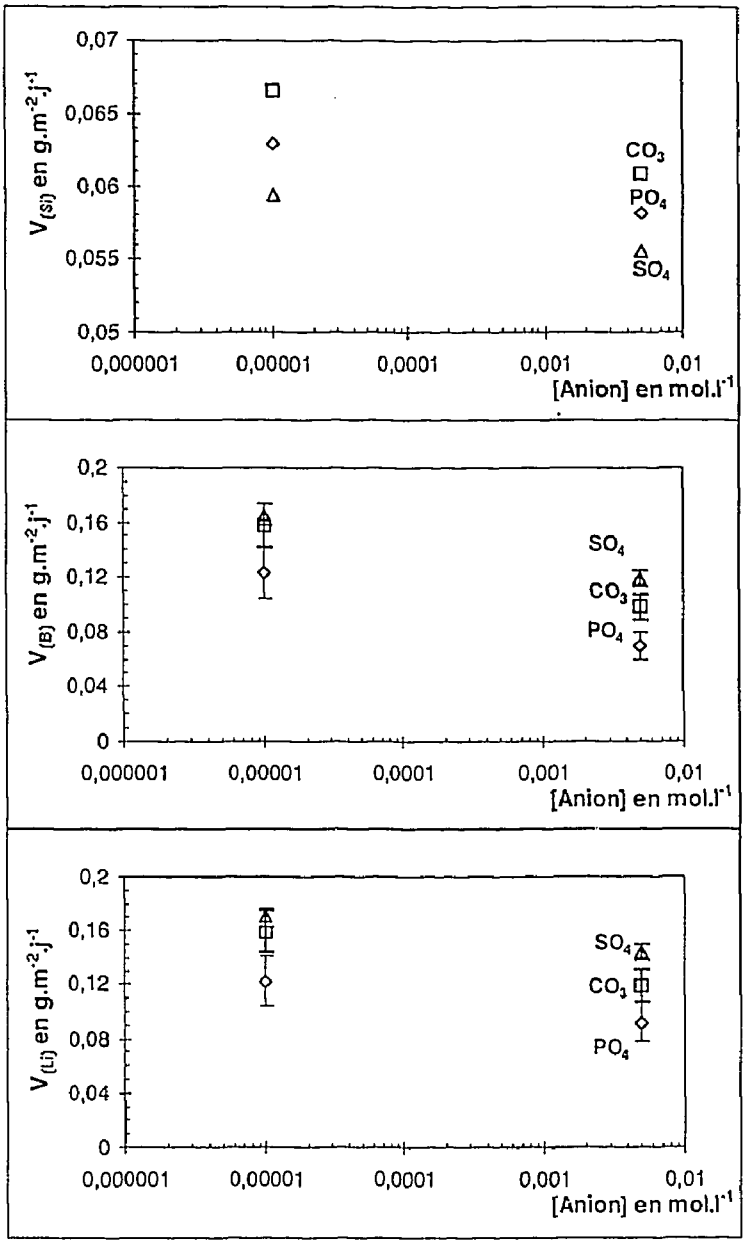


Figure 87 : Diagrammes de comparaison des vitesses de lixiviation de Si, B et Li en fonction de la molarité des différentes solutions altérantes : Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M et 10^{-5} M.

Pour tester l'influence de la molarité des divers sels sur la libération des terres rares et du thorium, nous avons reporté les valeurs moyennes des vitesses de lixiviation du lanthane et du thorium en fonction de la concentration des ions phosphates, carbonates et sulfates (fig. 88 et 89). Il apparaît deux effets opposés. D'une part, l'augmentation de la concentration des ions sulfates et, dans une moindre mesure et compte tenu des incertitudes, des ions phosphates diminue les cinétiques de libération des terres rares (symbolisées par le lanthane) et du thorium. D'autre part, l'augmentation de la concentration en ions carbonates accroît légèrement les cinétiques de libération des terres rares et du thorium. Nous avons vu que les ions phosphates inhibaient la dissolution du verre donc pouvaient de la même manière agir sur le relâchement des terres rares et du thorium en solution. Pour les ions sulfates, nous avons le même effet à concentration élevée (5.10^{-3} mol.L^{-1}) que les ions phosphates mais il apparaît dans son ensemble plus prononcé car, à faible concentration (10^{-5} mol.L^{-1}), les teneurs en terres rares et

thorium sont plus importantes qu'en présence d'ions carbonates ou sulfates. Si nous considérons que l'incorporation des terres rares et du thorium dans la pellicule d'altération se fait par chimisorption, il est alors possible que la présence plus nombreuse de particules colloïdales dans la solution ait occasionné une adsorption plus élevée de ces éléments, ce qui a eu pour conséquence une augmentation des teneurs en solution. Nous pouvons d'ailleurs remarquer que le pourcentage le plus fort de piégeage des terres rares et du thorium est fourni pour l'expérience de lixiviation avec une solution sulfatée à 10^{-5} mol.L^{-1}. Nous n'avons cependant pas accès à des mesures quantitatives des particules présentes dans les solutions altérantes ce qui aurait pu nous fournir plus de précision quant à ces observations.

Les ions carbonates semblent donc accroître sensiblement la libération des terres rares et du thorium en solution. Nous avons vu dans les chapitre consacrés aux terres rares et actinides (§ I-4.2.3. et I-5.2.4.) que les ions carbonates formaient des complexes très stables avec ces éléments. KOEPPENKASTROP et DE CARLO (1993) ont montré que l'adsorption de terres rares sur des oxy-hydroxydes de fer (gœthite) pouvait être ralentie par la présence d'ions carbonates. Nous pouvons émettre l'hypothèse que les ions carbonates, en complexant les terres rares et peut-être le thorium, ralentissent l'incorporation de ces éléments, par processus de chimisorption, dans les phases contrôlant leur solubilité. Cela viendrait renforcer l'idée que le phénomène d'adsorption/absorption serait à l'origine de la rétention des terres rares et du thorium dans les produits d'altération (§ II-2.5.).

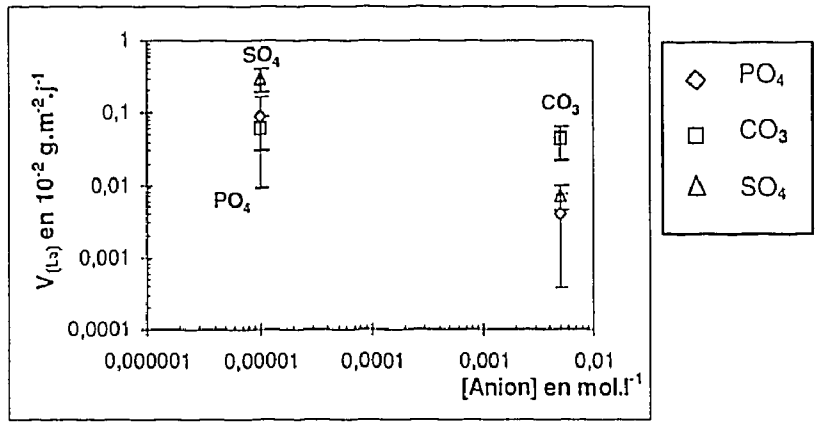


Figure 88 : Vitesses de lixiviation moyennes du lanthane en fonction de la molarité des différentes solutions altérantes : Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M et 10^{-5} M.

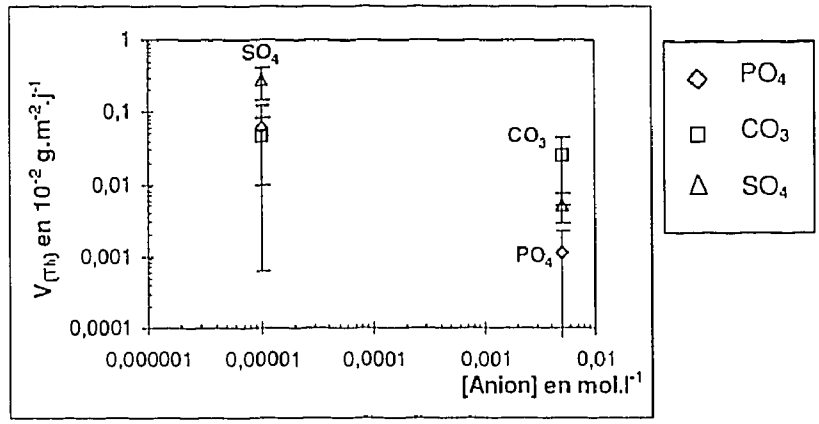


Figure 89 : Vitesses de lixiviation moyennes du thorium en fonction de la molarité des différentes solutions altérantes : Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M et 10^{-5} M.

Les particules colloïdales, issues de la dissolution du verre, piègent la grande majorité des terres rares et du thorium (90 à 100 %). Dans la solution phosphatée à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, la fraction dissoute représente plus de 30 % de la quantité totale des terres rares et 50 % de la quantité totale du thorium en solution. Pour une telle concentration d'ions phosphates et à pH basique, nous avons vu, dans les paragraphe I-4.3.5. et I-5.2.5.2., que les terres rares et le thorium apparaissaient en théorie sous la forme unique de complexes phosphatés à deux ou trois ligands $Ln(PO_4)_2^{3-}$ et $Th(PO_4)_3^{5-}$. Dans ce cas là, la charge négative de ces complexes devrait empêcher les terres rares de s'absorber sur des colloïdes. Comme seule une partie de ces éléments appartient à la fraction dissoute, il est possible :

(1) que le phénomène de complexation soit moins important que celui prédit par la théorie;

(2) que les complexes phosphatés à deux ou trois ligands ne puissent se former thermodynamiquement en solution;

(3) que le phénomène de complexation soit compétiteur du processus de chimisorption qui permet aux terres rares et au thorium de se fixer sur les colloïdes.

La libération de l'uranium restent constante tout au long des expériences, quelle que soit la nature de la solution altérante. Les vitesses de lixiviation sont environ 10 fois inférieures à celles du bore, ce qui montrent que cette libération reste très faible. Cependant, nous avons pu mettre en évidence un effet spécifique des ions carbonates, à concentration élevée (5.10^{-3} mol.L^{-1}) (cf. § II-3.3.2., fig. 84). En comparant les vitesses de lixiviation moyennes de l'uranium en fonction des molarités des solutions altérantes (fig. 90), nous avons une décroissance des valeurs moyennes $V_{(U)}$ en présence d'ions sulfates et phosphates. Cet effet est corrélé avec la décroissance de la vitesse de dissolution du verre lorsque la concentration en espèces aqueuses augmente en solution (§ II-3.3.2., fig. 84). D'autre part, les valeurs moyennes $V_{(U)}$ augmentent de la solution carbonatées la moins concentrée à la plus concentrée. WAITE et al., (1994) ont montré que les ions carbonates, en formant des complexes très stables avec l'uranium, soustrayaient une partie de l'uranium disponible pour d'éventuelles adsorptions à la surface d'un solide. Cela viendrait de la capacité de tels complexes à former des liaisons faibles avec les sites d'adsorption de surfaces minérales ou amorphes. Comme pour les terres rares ou le thorium, la complexation de l'uranium avec les ions carbonates retient ainsi une fraction plus importante de l'uranium solubilisé.

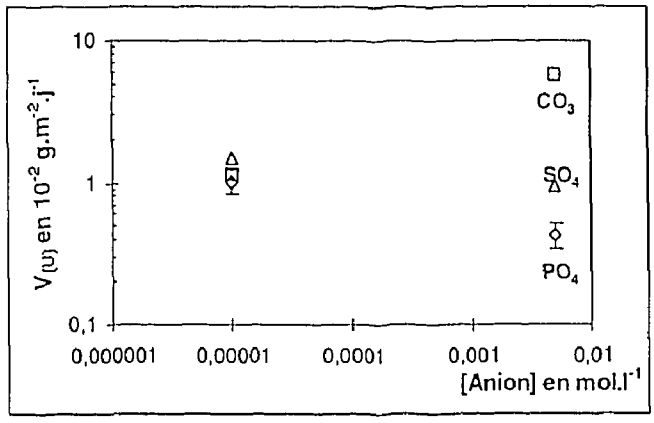


Figure 90 : Vitesses de lixiviation moyennes de l'uranium en fonction de la molarité des différentes solutions altérantes : Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M et 10^{-5} M.

L'affinité chimique de l'uranium pour les colloïdes demeure très faible, le pourcentage de piégeage de l'uranium est globalement inférieur à 20 %. En présence d'ions sulfates à 10^{-5} $mol.L^{-1}$, ce pourcentage augmente jusqu'à 35 %. Cette observation rejoint celle décrite pour les terres rares. Cela renforce l'hypothèse formulée alors selon laquelle la présence d'une quantité plus importante de particules colloïdales serait à l'origine des teneurs plus importantes relevées en terres rares. Cela expliquerait alors que le pourcentage d'uranium sous forme particulaire soit plus élevé.

II-3.5.- Etude de la pellicule d'altération

II-3.5.1.- Observations M.E.T.

Les trois pastilles de verre lixiviées en présence de 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ d'ions phosphates, carbonates ou sulfates ont été sélectionnées en vue d'une caractérisation morphologique et chimique de la pellicule d'altération développée en surface. Des coupes ultramicrotomiques ont été réalisées au Laboratoire de Géochimie de la Surface, à Strasbourg. Lors du passage au Microscope Electronique à Transmission, des clichés photographiques de coupes transversales de la pellicule d'altération ont été pris à différents grossissements.

Aucun changement n'est décernable entre les différentes pellicules d'altération développées à la surface des pastilles. Deux zones distinctes sont observables (Pl. II) :

- une zone interne granuleuse au contact direct avec le verre sain. Son épaisseur varie de 1,3 µm (solution phosphatée) à 3,8 µm (solutions carbonatée et sulfatée). C'est une phase amorphe déjà décrite dans le paragraphe II-2.4.1. comme un gel. Aucune structure différenciée n'y est visible.
- une zone externe lamellaire cristallisée épaisse de 0,15 à 0,6 µm. Les équidistances mesurées à partir des clichés de microdiffraction (Pl. II et tab. 52) montrent une compatibilité avec une structure de type argile avec une équidistance basale de 7 Å environ. Pour la pastille lixiviée par une solution sulfatée, une équidistance basale supérieure à 10 Å a aussi été mesurée. Elle est compatible avec une argile type smectite.

TABLEAU 52 : EQUIDISTANCES (Å) MESUREES A PARTIR DES DONNEES DE MICRO-DIFFRACTION ELECTRONIQUE. MOYENNE DE PLUSIEURS CLICHES POUR CHAQUE SOLUTION LIXIVIANTE.

Solution $NaHCO_3$ (moyenne de 3 clichés)	Solution Na_2HPO_4 (moyenne de 4 clichés)	Solution Na_2SO_4 (argile 7 Å, 1 cliché)	Solution Na_2SO_4 (argile 10 Å, 2 clichés)
-	-	-	12,60
7,17	7,35	-	6,63
4,59	4,50	4,78	4,92
3,58	3,65	4,42	4,42
2,55	2,54	-	3,30
2,36	2,44	2,65	2,62
1,52	1,55	1,59	1,61

II-3.5.2.- Analyses chimiques semi-quantitatives S.T.E.M. par la sonde E.D.S.

Plusieurs surfaces réduites de 10 nm^2 environ ont été analysées à la sonde E.D.S. (Energy Dispersion Spectrometry) le long des profils des coupes ultramicrotomiques réalisées sur les trois pastilles lixiviée (de l'interface couche-solution à l'interface couche-verre).

Trois points d'analyses, renouvelés 5 fois, ont été réalisés l'un dans la zone cristallisée, les deux autres dans le gel, près de l'interface gel/zone cristallisée et près de l'interface gel/verre sain. Les moyennes de ces valeurs mesurées pour chaque élément et chaque zone sont fournies en pourcentage de poids d'oxyde (Annexe III-2). A partir de ces données, nous avons calculé des pourcentages relatifs d'accumulation de chaque élément dans la pellicule d'altération (cf. § II-2.4.2. pour le calcul). Le résultats de ces calculs est présenté sous forme de graphique (fig. 91).

Nous pouvons distinguer deux types de couches d'altération en fonction de leur composition respective :

(1) les pastilles lixiviées par des solutions carbonatées et sulfatées possèdent une composition proche. Dans la zone cristallisée, les éléments de transition comme Fe, Zn, Ni ou Mn et U s'accumulent à des taux très importants (le rapport à la silice étant 6 à 15 fois supérieur au rapport avec la silice dans le verre). Nous observons un appauvrissement d'éléments comme Mo, Zr ou Ca. Les terres rares Ce et Nd ainsi que Al y sont lègèrement enrichis. Dans le gel, les éléments de transition Fe, Zn, Ni et Mn et des éléments comme Zr ou Al possèdent des taux relativement faibles d'enrichissement (1,5 à 3 fois). Les terres rares Ce et Nd et l'uranium s'accumulent à des taux, rapportés à la silice, 3 à 11 fois plus élevés que dans le verre. Ca et Mo ne subissent pas de fractionnement.

(2) la pastille lixiviée par la solution phosphatée montre un profil de composition différent. La zone cristallisée possède les mêmes caractéristiques que celles décrites sur les deux pastilles précédentes. Par contre, dans le gel, tous les éléments analysés, excepté Al, y ont été détectés à des taux plus élevés que ceux analysés sur les pastilles lixiviées avec des solutions carbonatées ou sulfatées. De plus, le phosphore, qui a pu être mesuré semi-quantitativement, représente 5 à 20 % de la pellicule d'altération, en masse d'oxyde anhydre, ce qui, en terme d'accumulation relative rapporté à la silice, équivaut à un pourcentage compris entre 2000 et 10000.

II-3.5.3.- Discussion et interprétation des résultats obtenus sur le solide

Nous avons pu distinguer deux types de pellicules d'altération peu différentes du point de vue morphologique mais dissemblables dans leur composition.

D'une part, les pastilles altérées par des solutions carbonatées et sulfatées à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ présentent des pellicules d'altération de même structure et de composition proche des pellicules observées et analysées sur les pastilles altérées au cours du test 1. En fait, seule l'épaisseur varie puisqu'elle passe, dans le cas présent, à environ 4 µm, ce qui multiplie par deux les dimensions. Comme les vitesses de lixiviation du bore qui traduisent la dissolution du verre ont été moins importantes au cours de cette expérience, il est normal que l'épaisseur soit moins forte.

D'autre part, la pastille altérée par une solution phosphatée à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ montre une composition de la phase gel relativement modifiée. Le phosphore s'y accumule à des taux très élevés (20 % en poids d'oxyde anhydre). Nous avons comparé, dans le tableau 53, les valeurs mesurées du phosphore et de la silice en poids d'oxyde anhydre, pour les trois pastilles. Le

phosphore compense la diminution de silicium à l'intérieur des deux zones (cristallisée et amorphe).

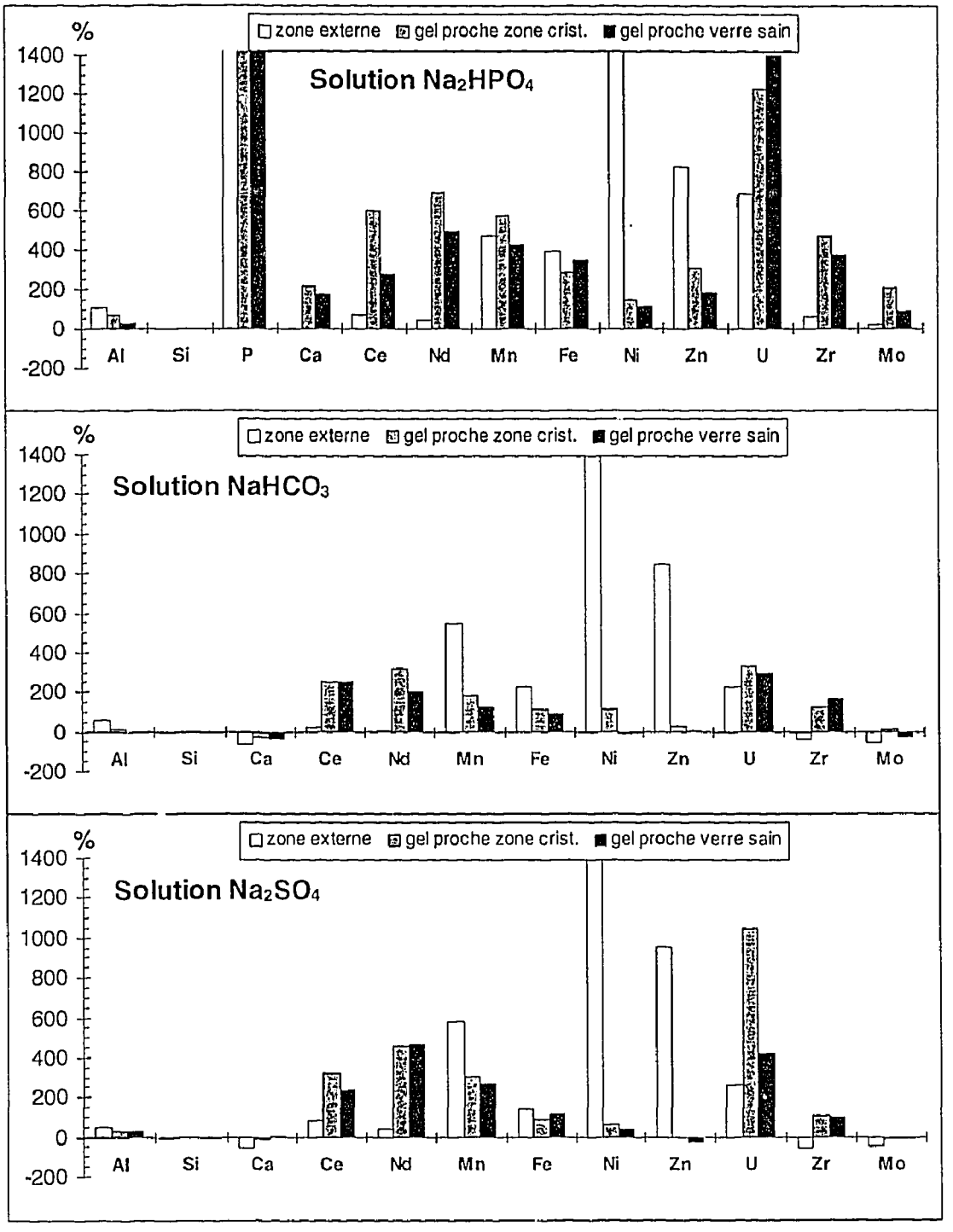


Figure 91 : Accumulations relatives (%) de différents éléments, calculées à partir des mesures de poids d'oxyde obtenues par microanalyse à la sonde EDS pour les trois pastilles altérées. Lixiviation à 90°C en présence de Na_2HPO_4,, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1} . Les valeurs ont été normées par rapport à la silice.

Le processus d'adsorption des ions phosphates à la surface du verre probablement responsable de l'inhibition de la dissolution du verre semble se doubler d'un processus de

chimisorption dans la pellicule d'altération. Ce processus est davantage marqué dans le gel que dans la zone argileuse. En considérant les concentrations très importantes en phosphore analysées dans le gel, cet élément doit constituer un des principaux formateurs du réseau du gel, au même titre que le silicium. Nous avons affaire ici à la formation d'un gel silico-phosphaté par incorporation d'ions phosphates provenant de la solution. La relation entre l'incorporation du phosphore, l'inhibition de la dissolution du verre et la rétention importante des éléments de transition et notamment les terres rares et l'uranium doit être tempéré car le pourcentage de terres rares (Ce et Nd) et d'actinides en masse d'oxydes anhydre ne varie pas d'une pellicule à l'autre (cf. Annexe III-2). L'augmentation de rétention que nous observons avec les accumulations relatives est un artéfact. Il provient du fait que nous utilisons la fraction de silice présente dans la pellicule pour les calculs d'accumulation et que cette fraction varie de 50 % en masse d'oxyde anhydre pour les pellicules d'altération développées dans la solution carbonatée et sulfatée jusqu'à 30 % pour la pellicule d'altération développée dans la solution phosphatée.

TABLEAU 53 : COMPARAISON DES POURCENTAGES EN MASSE D'OXYDE ANHYDRE DE Si ET P MESURES DANS LES PELLICULES D'ALTERATION DES PASTILLES LIXIVIEES PAR DES SOLUTIONS PHOSPHATEES, CARBONATEES ET SULFATEES.

	Na_2HPO_4			$NaHCO_3$	Na_2SO_4
	SiO_2	P_2O_5	total	SiO_2	SiO_2
zone externe cristallisée	32,20	5,98	*38,18*	*40,30*	*39,79*
zone interne proche zone ext.	25,15	19,05	*44,20*	*50,70*	*47,18*
zone interne proche verre sain	28,27	19,81	*48,08*	*54,22*	*49,43*

II-3.6.- Conclusion : synthèse des analyses des solutions et de l'étude de la surface du verre altéré

En étudiant l'influence des concentrations des anions phosphates, carbonates et sulfates dans les solutions altérantes sur la dissolution générale du verre et sur les cinétiques de libération des terres rares et des actinides, nous avons pu mettre en évidence plusieurs effets importants.

Le premier concerne la dissolution du verre. Elle se trouve ralentie lorsque la concentration des espèces aqueuses en solution augmente. Nous avons en plus un effet spécifique des ions phosphates qui, probablement par processus de chimisorption, viennent se fixer sur les sites d'adsorption à la surface du verre pour inhiber l'hydrolyse du réseau borosilicaté. Cet effet apparaît lorsque la concentration en ions phosphates en solution est équivalente à 5.10^{-3} mol.L^{-1}.

Le deuxième se rapporte aux cinétiques de libération des terres rares et du thorium et montrent qu'elles ne sont pas soumises directement à la dissolution globale du verre mais sont liées à la formation du gel. L'incorporation du phosphore dans le gel en particulier entraîne un confinement important des terres rares, de l'uranium.

Le troisième a été observé principalement pour l'uranium mais intéresse dans une moindre mesure les terres rares et le thorium. Les ions carbonates, à forte concentration (5.10^{-3} mol.L^{-1}), forment des complexes très stables avec l'uranium. Ces complexes possèdent une affinité chimique réduite ce qui diminue leur capacité à composer des liaisons covalentes avec

des sites d'adsorption que présentent les produits d'altération. Les concentrations en uranium dans les lixiviats sont plus élevées et la quantité retenue dans la pellicule d'altération n'est plus que de 40 % du total mobilisé après dissolution du verre.

L'effet le moins net est celui de l'influence des colloïdes. De même que les ions carbonates permettent, par complexation, de conserver en solution une partie des terres rares et des actinides, il est possible que les colloïdes, par le processus de chimisorption ou complexation, agissent également en ce sens. Nous avons d'ailleurs montré que le taux de piégeage des terres rares et du thorium en solution par ces particules était très important et excédait en général les 90 %. Cela expliquerait les fluctuations de certaines mesures observées au cours du test 4. Cependant, ne disposant pas d'études quantitatives et qualitatives directes sur les colloïdes formés par la dissolution du verre, nous ne pouvons étayer cette supposition que d'observation indirectes basées sur les filtrations et ultrafiltrations et les comparaisons des résultats des analyses.

II-4. BILAN DES DIFFERENTS TESTS : COMPORTEMENTS DES TERRES RARES ET DES ACTINIDES

En mettant en parallèle l'évolution des concentrations des terres rares et des actinides et les vitesses de dissolution du matériau au cours de la lixiviation du verre inactif type R7T7 en système dynamique, il apparaît que le contrôle de la solubilité des terres rares et des actinides en solution est indépendant des cinétiques de dissolution du verre mais est plutôt lié à des effets secondaires comme la formation des pellicules d'altération.

Les mécanismes responsables du confinement des terres rares et des actinides à l'intérieur de ces produits d'altération ne sont pas connus mais nous pouvons supposer que les processus de chimisorption, coprécipitation ou polymérisation soient les points clé de cette rétention plutôt qu'un phénomène de précipitation de phases simples. Il sera nécessaire d'envisager le développement d'études visant à définir clairement les mécanismes qui aboutissent au contrôle de la solubilité des terres rares et des actinides, notamment en se focalisant sur la formation du gel et l'environnement atomique proche de chacun de ces composants.

Nous savons que les espèces aqueuses et plus particulièrement les anions sont des acteurs de ces mécanismes. Leur nature et la variation de leur concentration induisent des effets spécifiques sur le comportement des terres rares et des actinides lors de la corrosion aqueuse du verre. L'augmentation de la concentration des ions phosphates et sulfates dans les solutions altérantes conduit à une amélioration de la rétention des terres rares et du thorium dans les produits d'altération (fig. 92, 93 et 94). C'est l'incorporation des ions phosphates dans la matrice du gel qui induit ce confinement. Pour les ions sulfates, nous ne pouvons fournir d'explication à partir de l'analyse du solide et des solutions. L'augmentation des ions carbonates et chlorures conduit plutôt à améliorer la solubilité des terres rares et des actinides (fig. 92, 93 et 94). Nous avons montré que les ions carbonates complexaient fortement ces éléments et diminuait leur affinité chimique pour des surfaces d'adsorption, donc réduisait le taux de piégeage par la pellicule d'altération. L'effet pourrait être le même pour les ions chlorure mais le potentiel de complexation de ces ions sur les terres rares est cependant beaucoup moins important en théorie aux concentrations considérées (5.10^{-3} et 3.10^{-2} mol.L^{-1}).

Les colloïdes ne semblent pas jouer de rôle prépondérant dans la solubilité des terres rares et des actinides mais un accroissement de la quantité de ces particules pourrait sensiblement augmenter cette solubilité, tant l'affinité chimique des terres rares et du thorium y est élevée. Par contre, ces colloïdes ont une action essentielle sur la spéciation des terres rares et des actinides en solution puisque la grande majorité de ces éléments, excepté l'uranium, appartient à la phase particulaire. Cela devient primordial en ce qui concerne le transport de ces éléments puisqu'en évoluant sous forme particulaire, la faible porosité de l'environnement géologique (argile ou granite) en condition de stockage, contribuera à considérablement freiner leur migration.

Enfi. nous avons soulevé une relation apparente entre la diminution des vitesses de dissolution du verre et celle de la solubilité de l'uranium. Compte tenu des faibles variations de concentrations relevées pour l'ensemble des tests de lixiviation, cet effet reste mineur.

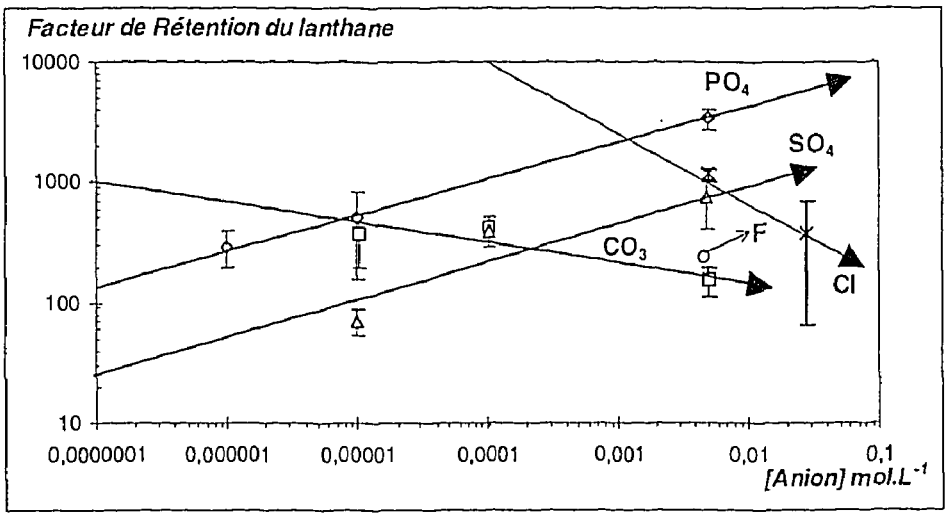


Figure 92 : Evolution du facteur de rétention FR du lanthane en fonction des variations des concentrations en ions phosphates, carbonates et sulfates dans les solutions lixiviantes. Résultats des tests 2, 3 et 4. Losanges = solutions phosphatées, carrés = solutions carbonatées, triangles = solutions sulfatées, rond = solution fluorée, croix = solution chlorée.

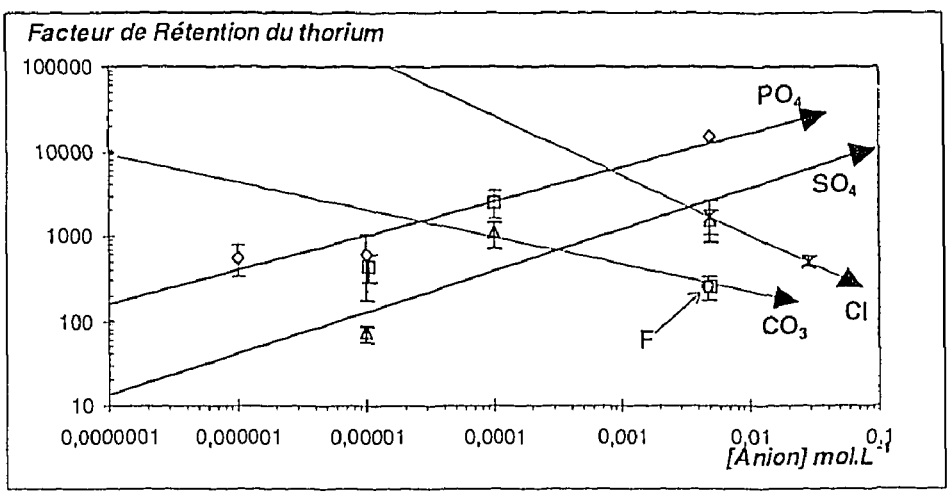


Figure 93 : Evolution du facteur de rétention FR du thorium en fonction des variations des concentrations en ions phosphates, carbonates et sulfates dans les solutions lixiviantes. Résultats des tests 2, 3 et 4. Losanges = solutions phosphatées, carrés = solutions

carbonatées, triangles = solutions sulfatées, rond = solution fluorée, croix = solution chlorée.

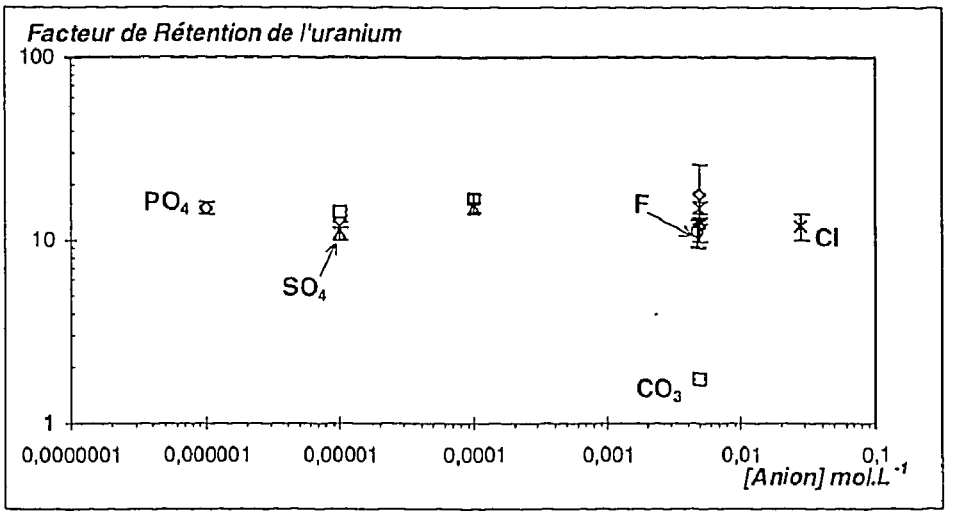


Figure 94 : Evolution du facteur de rétention FR de l'uranium en fonction des variations des concentrations en ions phosphates, carbonates et sulfates dans les solutions lixiviantes. Résultats des tests 2, 3 et 4. Losanges = solutions phosphatées, carrés = solutions carbonatées, triangles = solutions sulfatées, rond = solution fluorée, croix = solution chlorée.

ADVOCAT T., (1991). Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique, *Thèse*, Univ. Louis Pasteur Strasbourg, 228p.

AUBOUIN J., BROUSSE R. et LEHMAN J. P., (1975). *Pétrologie*, Coll. Précis de Géologie, Dunod Ed., Paris, 718p.

BUCK E. C., BATES J. K. et FENG X., (1994). Colloid formation during the corrosion of SRL 200 glass, In *Environmental and Waste Management Issues in the Ceramic Industry II*, D. Bickford, S. Bates, V. Jain et G. Smith Eds., The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 187-197.

BUNKER B. C., (1987). Waste glass leaching : chemistry and kinetics, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management X, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, J. K. Bates et W. B. Seefeldt Eds., 493-507.

CAUREL J., (1990). Altération hydrothermale du verre R7T7. Cinétiques de dissolution du verre à 150°C et à 250°C, rôle des phases néoformées, *Thèse*, Université de Poitiers, 151p.

CHAUDON M. L., (1992). Température maximale et minimale de l'entreposage (communication interne).

COME B., (1990). Un aperçu des concepts, essais et réalisations actuels en vue de l'évacuation géologique profonde des déchets radioactifs : exemple à l'étranger, *In Stockage en Souterrain*, Rousset Ed., Presses Pont et Chaussées, 169-179.

EBERT W. L. et MAZER J. J., (1994). Laboratory testing of waste glass aqueous corrosion; effects of experimental parameters, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, A. Barkatt et R. A. Konynenburg Eds., 27-40.

EBERT W. L., BATES J. K., BUCK E. C., GONG M. et WOLF S. F., (1994). Disposition of actinides released from high-level waste glass, In *Environmental and Waste Management Issues in the Ceramic Industry II*, D. Bickford, S. Bates, V. Jain et G. Smith Eds., The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 231-241.

EHRET G., CROVISIER J.-L. et EBERHART J.P., (1986). A new method for studying leached glasses : analytical electron microscopy on ultramicrotomic thin sections, *J. Non Crystal. Solids*, 86, 72-79.

FILLET S., (1987). Mécanismes de corrosion et comportement des actinides dans le verre nucléaire « R7T7 », *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 338p.

FILLET S., NOGUES J. L., VERNAZ E. et JACQUET-FRANCILLON N., (1986). Leaching of actinides from the french LWR reference glass, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, L. O. Werme Ed., 211-218.

FLINTOFF J. F. et HARKER A. B., (1985). Detailed processes of surface layer formation in borosilicate waste glass dissolution, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et Ewing R. C. Eds., 147-154.

GIN S., (1994). Etude expérimentale de l'influence d'espèces aqueuses sur la cinétique de dissolution du verre nucléaire R7T7, *Thèse*, Université de Poitiers, 215p.

GODON N., (1988). Effets des matériaux d'environnement sur l'altération du verre nucléaire R7T7 - Influence des argiles, *Thèse*, Université Orléans, 365p.

GODON N., THOMASSIN J.-H., TOURAY J.-C. et BAILLIF P., (1987). Altération du verre R7T7, destiné au confinement des produits de fission, au contact d'une eau de mer synthétique et d'eau déionisée. Données expérimentales, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 305, Série II, 1193-1197.

GRAMBOW B., (1982). The role of metal ion solubility in leaching of nuclear waste glasses, In *Scientific Basis for Radioactive Waste Management V, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 93-102.

GRAMBOW B., (1985). A general rate equation for nuclear waste glass alteration, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et Ewing R. C. Eds., 15-21.

GRAMBOW B., MÜLLER R., ROTHER A. et LUTZE W., (1991). Release of rare earth elements and uranium from glass in low pH high saline brines, *Radiochim. Acta*, 52/53, 501-506.

HAAKER R., MALOW G et OFFERMANN P., (1985). The effect of phase formation on glass leaching, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et Ewing R. C. Eds., 121-128.

JENSEN S. B., (1982). Migration phenomena of radionuclides into the geosphere, *CEC Radioactive Waste Management Series Vol. 5*, EUR-7676, Harwwod Academic Publishers, Suisse, 197p.

KAWANO M. et TOMITA K., (1992). Formation of allophane and beidellite during hydrothermal alteration of volcanic glass below 200°C, *Clays and Clay Minerals*, 40 [6], 666-674.

KAWANO M., TOMITA K. et KAMINO Y., (1993). Formation of clay minerals during low temperature experimental alteration of obsidian, *Clays and Clay Minerals*, 41 [4], 431-441.

KINGSTON W. L. et WHITBECK M., (1991). Characterization of colloids found in various groundwater environments in Central and Southern Nevada, *Rapport DOE/NV/10384-36*, Water Resources Center, Reno, 136p.

KOEPPENKASTROP D. et DE CARLO E. H., (1993). Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides, *Envir. Sci. Technol.*, 27, 1796-1802.

LASIC D. D., (1993). On the formation of inorganic colloid particles, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 709-713.

LEE C. T. et CLARK D. E., (1985). Electrokinetics, adsorption and colloid study of simulated nuclear waste glasses leached in aqueous solutions, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et R. C. Ewing Eds., 221-228.

LUTZE W., (1992). Retention of Pu, Am, Np and Tc in the corrosion of Cogema Glass R7T7 in salt solutions, *Rapport*, Contrat F12W0012, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 14p.

LUTZE W., MÜLLER R. et MONTSERRAT W., (1988). Chemical corrosion of Cogema glass R7T7 in high saline brines, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, M. J. Apted et R. E. Westerman Eds., 575-584.

NOGUES J. L., (1984). Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission, *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 322p.

NORDÉN M., ALBINSSON Y. EPHRAIM J. H. et ALLARD B., (1993). A comparative study of europium, thorium and uranium binding to an aquatic fulvic acid, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Interrante et R. T. Pabalan Eds., 759-764.

PACAUD F., FILLET C. BAUDIN G. et BASTIEN-THIRY H., (1990). Characterisation of the R7T7 LWR reference glass, In *2nd International Seminar on Radioactive Waste Products*, Jülich, Allemagne, 9p.

PAYNE T. E., EDIS R., SEO T., (1992). Radionuclide transport by groundwater colloids at the Koongarra uranium deposits, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 481-488.

PETIT J.-C., DRAN J.-C., TROTIGNON L., CASABONNE J.-M., PACCAGNELLA A. et DELLA MEA G., (1989). Mechanism oh heavy element retention in hydrated layers formed on leached silicate glasses, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 33-44.

RAI D., FELMY A. R., FULTON R. W. et RYAN J. L., (1992). Aqueous chemistry of Nd in borosilicate-glass/water systems, *Radiochim. Acta*, 58/59, 9-16.

RICOL S., (1995). Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles, *Thèse*, Paris VI.

ROTHER A., LUTZE W. et SCHUBERT-BISCHOFF P., (1992). Characterization of lanthanoid phases formed upon glass dissolution in salt solutions, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 57-64.

SÄTMARK B. et ALBINSSON Y., (1992). Sorption of fission products on colloids. Made of naturally occuring minerals and the stability of these colloids, *Radiochim. Acta*, 58/59, 155-161.

TAZAKI K., FYFE W. S. et VAN DER GAAST S. J., (1989). Growth of clay minerals in natural and synthetic glasses, *Clays and Clay Minerals*, 37 [4], 348-354.

TERAKADO Y., FULITANI T. et TAKADA J., (1993). Experimental study on the sorption of rare-earth elements and other trace elements during rhyolite-hydrothermal water intercations, *Chem. Geol.*, **106**, 317-330.

TROTIGNON L., (1990). La corrosion aqueuse des verres borosilicatés. Nature et propriétés des couches d'altération, *Thèse*, Université Paul Sabatier, Toulouse, 161p.

TROTIGNON L., PETIT J.-C., DELLA MEA G. et DRAN J.-C., (1992). The compared aqueous corrosion of four simple borosilicate glasses : influence of Al, Ca and Fe on the formation and nature of secondary phases, *J. Nucl. Mat.*, 190, 228-246.

VERNAZ E. Y. et GODON N., (1992). Leaching of actinides from nuclear waste glass : french experience, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 19-30.

WAITE T. D., DAVIS J. A., PAYNE T. E., WAYCHUNAS G. A. et XU N., (1994). Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite : application of a surface complexation model, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 5465-5478.

WOOD S. A., (1990a). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for the inorganic REE speciation of natural waters, *Chem. Geol.*, 82, p. 159-186.

PARTIE III

VERRES RADIOACTIFS α, LIXIVIATION DYNAMIQUE ETUDE DU COMPORTEMENT DE Np ET Pu

Les tests de lixiviation pratiqués sur le verre inactif type R7T7 nous ont permis de définir parfaitement un protocole expérimental en système dynamique et d'appréhender les mécanismes responsables de la mise en solution des actinides et des terres rares. Nous avons mis en évidence des effets spécifiques des ions carbonates et phosphates à molarité élevée et l'analogie entre les terres rares et le thorium. Ces tests visaient surtout à connaître le comportement des actinides comme U ou Th afin d'obtenir une base de référence pour l'étude des transuraniens.

Le neptunium et le plutonium sont deux des transuraniens présents dans les déchets vitrifiés de haute activité. Ils possèdent chacun une demi-vie et une activité α élevée qui obligent à définir quel sera leur comportement à long terme en stockage et quel peut être la contribution du verre lui-même en tant que première barrière de confinement. Dans le cadre d'un stockage des déchets vitrifiés en site géologique à grande profondeur, il est nécessaire de déterminer les cinétiques de libération de ces éléments afin de mieux définir la sûreté d'un tel dépôt.

En milieu statique, les nombreuses expériences de lixiviation de verres nucléaires ont montré que le neptunium présentait une mobilité importante alors que le plutonium est essentiellement retenu dans les produits d'altération (FILLET et al., 1986; FILLET, 1987; BIDOGLIO et al., LUTZE, 1992; VERNAZ et GODON, 1992, EBERT et al., 1993).

Cette partie traitera de l'étude de la lixiviation de deux verres dopés l'un en neptunium, isotope 237 et l'autre en plutonium, isotope 239, chaque verre contenant 0,85 % de ces éléments en masse d'oxyde. Comme les ions phosphates, carbonates et sulfates à une concentration de 5.10^{-3} mol.L^{-1} en solution ont conduit aux effets les plus intéressants vis-à-vis du comportement de U et Th, il nous a semblé judicieux de reprendre ces solutions altérantes pour les tests de lixiviation.

III-1.- PROTOCOLE EXPERIMENTAL

III-1.1. Caractéristiques et préparation des verres dopés α

III-1.1.1.- Caractéristiques des verres dopés α

Le mode de fabrication des verres dopés au ^{237}Np et ^{239}Pu a été décrit par VERNAZ et al. (1986) et FILLET (1987). La composition des ces verres est exactement la même que celle des verres inactifs (§ 3.2.), l'uranium et le thorium ayant été remplacé par le neptunium ou le plutonium. Le plutonium inclus dans le verre est en fait composé de 4 isotopes, le ^{239}Pu représentant le pourcentage le plus élevé du plutonium total. Au moment des expériences, l'^{241}Am est également présent, issu de la transformation du ^{241}Pu. L'activité spécifique des verres et leur composition en transuraniens sont fournies dans le tableau 54. Les échantillons de verres obtenus

se présentent sous forme de barreaux. Ils ont été découpés à la scie diamantée en pastilles parallélépipèdiques de 25x25x3 mm puis lavés dans un bain à ultrasons.

TABLEAU 54 : ACTIVITE SPECIFIQUE DES VERRES DOPES α CALCULEE AU 01/01/95 ET REPARTITION DES ACTINIDES. D'après VERNAZ et al. (1986) et FILLET (1987).

	Activité ($Bq.g_{verre}^{-1}$)	Répartition en %	
Verre dopé ^{237}Np	$2,26.10^5$	^{237}Np	100
Verre dopé ^{239}Pu	$4,27.10^7$	^{238}Pu	0,2
		^{239}Pu	75
		^{240}Pu	22
		^{241}Pu	2

III-1.1.2.- Choix des pastilles

Une seule pastille par verre dopé a été sélectionnée. Elle a été cassée en 4 parties. Pour l'élaboration de la poudre, 9 pastilles de verre Np et 9 de verre Pu ont été choisies puis pesées avant d'être broyées.

III-1.1.3.- Elaboration de la poudre

Une boîte-à-gants, distincte de celle dans laquelle ont été réalisés les tests de lixivition, a servi pour l'élaboration de la poudre (fig. 95). Nous avons mis au point un protocole de broyage-tamisage et lavage ainsi qu'un système de transfert de poudre, qui permet l'obtention de poudres de verre actifs dans une plage de granulométrie fixée.

Les pastilles dopées au ^{237}Np ont d'abord été introduites dans la boîte-à-gants puis morcellées une à une par un pilon dans un mortier en acier. Les fragments obtenus ont d'abord été tamisés une première fois. La fraction comprise entre 50 et 100 µm a été laissée sur le tamis et les autres fractions supérieures à cette plage granulométrique ont été récupérées séparément par un système de pompe à cyclone entraînée par de l'air comprimé. Ce système évite ainsi toute manipulation directe de la poudre et toute dissémination accidentelle dans la boîte-à-gants. Chacune de ces fractions, de la plus grossière à la plus fine, a été placée successivement dans un broyeur à boulets en carbure de tungstène puis dans la tamiseuse. Lorsque nous avons obtenu la masse de poudre désirée (3x2g) dans la plage granulométrique 50-100 µm, cette poudre a été placée dans un bac à ultrasons pour décoller les poussières issues du broyage. Le lavage a été effectué uniquement avec de l'eau ultrapure car l'acétone est interdit dans une boîte-à-gants (risque d'incendie). Lorsque l'eau de lavage est devenue claire, c'est-à-dire que la majorité des fines particules avaient disparues, la poudre a été retirée du bac à ultrasons puis séchée à l'air ambiant. Nous l'avons alors transférée dans la boîte-à-gant destinée à la lixiviation.

III-1.3.- Déroulement du test de lixiviation des verres Np et Pu

Les deux séries d'essais sur la lixiviation de verres dopés Np et Pu ont été lancées sur une durée de 30 jours. Ne disposant que d'une boîte-à-gants pour les tests (fig. 95), la série d'essais avec le verre dopé au Np a été réalisé avant ceux au Pu, l'activité du neptunium étant 1000 plus faible que celle du plutonium, la première contamination de Np à l'intérieur de la boîte-à-gants ne

risque pas d'interférer ensuite sur les tests du Pu. Pour la période des essais et pour chaque réacteur, 4 litres de solution ont été préparées à partir d'eau ultrapure. Nous avons pesé 257 mg de gel de silice SiO_2 anhydre pour obtenir une concentration finale en Si de 30 $mg.L^{-1}$. Nous avons réalisé trois solutions altérantes en introduisant des ions phosphates, carbonates et sulfates sous la forme respectivement de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à une concentration de 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$. Le pH des solutions a été imposé initiallement à 8 par ajout de microquantités de KOH ou HCl. Dans chaque réacteur, nous avons placé 2 g de poudre de plage granulométrique 50-100 µm et un quart de pastille. Le débit du fluide circulant a été maintenu par une pompe péristaltique à 0,075 $mL.min^{-1}$. La surface du verre, faute de mesure, a été estimée à partir du calcul en considérant chaque grain cubique avec une granulométrie moyenne de 75 µm. Le résultat du calcul donne 290,5 cm^2 pour 1 gramme de poudre. GIN (1994) a montré que sur des mesures B.E.T. de poudres de plage granulométrique 50-100 µm, la surface calculée était en générale 3 fois inférieure à celle mesurée. La surface totale a donc été évaluée à 1743 cm^2 pour 2 grammes de poudre. Le volume des réacteurs Savillex® en Téflon étant de 60 ml, le rapport S/V est de 29 cm^{-1}.

Les échantillons prélevés ont été séparés en trois fractions :

- une fraction brute, acidifiée à chaud par HNO_3 14 N;
- une fraction filtrée à 0,45 µm par filtres en acétate de cellulose, et acidifiée par HNO_3 14 N;
- une fraction ultrafiltrée à 1,8 nm et acidifiée HNO_3 14 N.

Les échantillons ont été conservés dans la boîte-à-gants avant d'être divisés en deux fraction, l'une pour l'analyse chimique sur ICP-AES, l'autre pour l'analyse radiologique par comptage α. Les éléments dosés par ICP-AES sont : Si, B, Na, Li, Mo, Ca, Sr, Al, Fe, Zn. L'incertitude de mesure avoisine les 3 %. L'appareil de comptage des rayonnement α NEU 20 de NUMELEC a été utilisé pour le ^{237}Np et la somme des rayonnements émis par ^{238}Pu, ^{239}Pu, ^{240}Pu. Les émissions β du ^{241}Pu n'ont pas été mesurées, la part d'activité du ^{241}Pu sur l'activité totale du Pu en solution ayant été négligée. L'incertitude de mesure est de l'ordre de 10 %, les temps de comptage ont varié entre 1 et 3 heures.

Tous les résultats des analyses sont présentés dans l'Annexe II-19 à II-21, pour Np et dans l'Annexe II-22 à II-24 pour Pu.

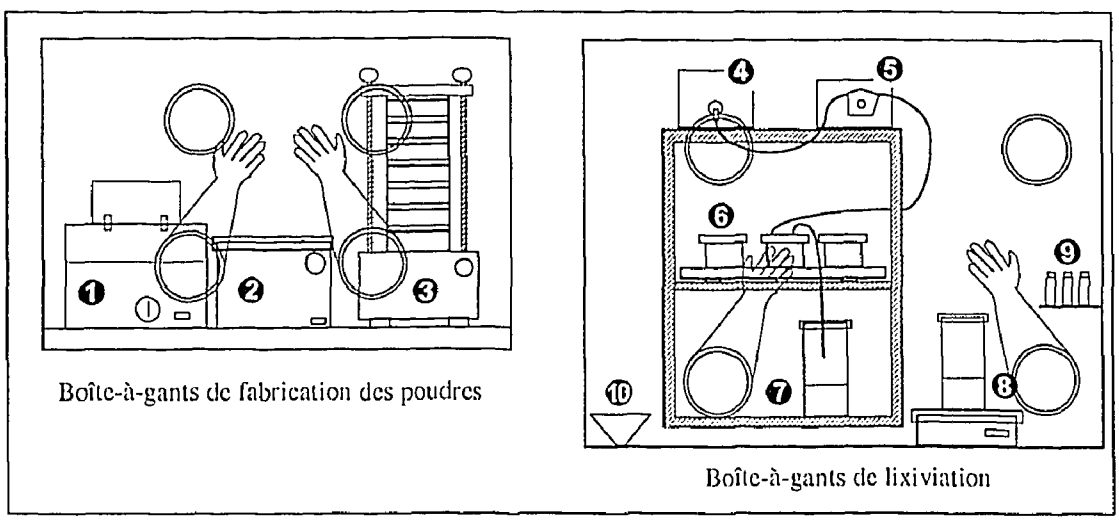


Figure 95 : Représentation schématique du protocole de lixiviation des verres dopés α en boîtes-à-gants. 1. Broyeuse à boulets. 2. Bacs à ultrasons. 3. Tamiseuse. 4. Solutions initiales en cubitainers déformables. 5. Pompe péristaltique. 6. Réacteurs de lixiviation. 7. Récipient de prélèvements. 8. Pesée. 9. Stockage des échantillons. 10. Evacuation des lixiviats après comptage de l'activité.

III-2.- TEST DE LIXIVIATION DU VERRE DOPE ^{237}Np

III-2.1.- Etude de la chimie des solutions

III-2.1.1.- Evolution des éléments mobiles (B, Li et Mo) et de Si

L'évolution des vitesses de lixiviation des éléments mobiles B, Li et Mo ainsi que Si, moins mobile, et l'évolution du pH ont été intégrés dans un graphique en fonction de la durée d'expérience et de la nature des solutions altérantes (fig. 96).

Pour la lixiviation du verre avec des solutions carbonatées et sulfatées, les vitesses de lixiviation des éléments traceurs de la corrosion du verre (B, Li et Mo) et de la silice sont stationnaires du début à la fin des expériences. Pour la solution phosphatée, nous avons une décroissance régulière des vitesses de B, Li et Mo et du pH, les valeurs de $V_{(Si)}$ restant par contre stables. Cependant, quelle que soit la nature de la solution altérante, les valeurs moyennes des vitesses de lixiviation (tab. 55) sont équivalentes entre elles, pour chacun des éléments B, Li, Mo et Si. Paradoxalement, le pH moyen varie de 0,3 à 0,5 unité pour chaque expérience.

III-2.1.2.- Evolution des métaux Zn, Fe et des alcalino-terreux Ca, Sr

L'évolution des vitesses de lixiviation du fer et du zinc est donnée au cours du temps par la figure 97, pour chaque type de solution altérante. Après une décroissance plus ou moins longue, les valeurs de $V_{(Fe)}$ et $V_{(Zn)}$ tendent à se stabiliser. Les valeurs moyennes des vitesses de lixiviation calculées pour Fe, Zn, Ca et Sr (tab. 56) montrent d'une part une grande hétérogénéité pour le fer et le zinc. Ces valeurs sont 5 à 50 fois plus basses que celles du bore, la solubilité de ces éléments restent donc très faible. Par contre, les valeurs moyennes fluctuent beaucoup plus pour Ca et Sr. Ces éléments semblent sensibles à la présence d'ions phosphates et carbonates.

III-2.2.- Evolution du neptunium en solution

L'analyse des solutions après lixiviation, effectuée par comptage de l'activité α totale, nous a permis de calculer les vitesses de lixiviation pour le neptunium. L'évolution de ces valeurs au cours du temps est présentée dans la figure 98.

Les vitesses de lixiviation restent stationnaires pendant toute la durée des expériences et quelle que soit la nature de la solution altérante. Par contre, les valeurs moyennes des $V_{(Np)}$ calculées pour chaque nature de solution altérante (tab. 57) montrent que la solubilité du neptunium varie en fonction des espèces anioniques incluses dans les solutions initiales selon l'ordre décroissant : $CO_3 > SO_4 > PO_4$

En terme de fraction solubilisée par rapport à la quantité de neptunium mobilisée lors de la corrosion du verre, la mobilité de cet élément en présence d'ions carbonates est pratiquement égale à celle de la silice puisque plus de 65 % du neptunium se retrouve dans les lixiviats. Avec les ions phosphates, cette fraction n'est plus que de 10 %.

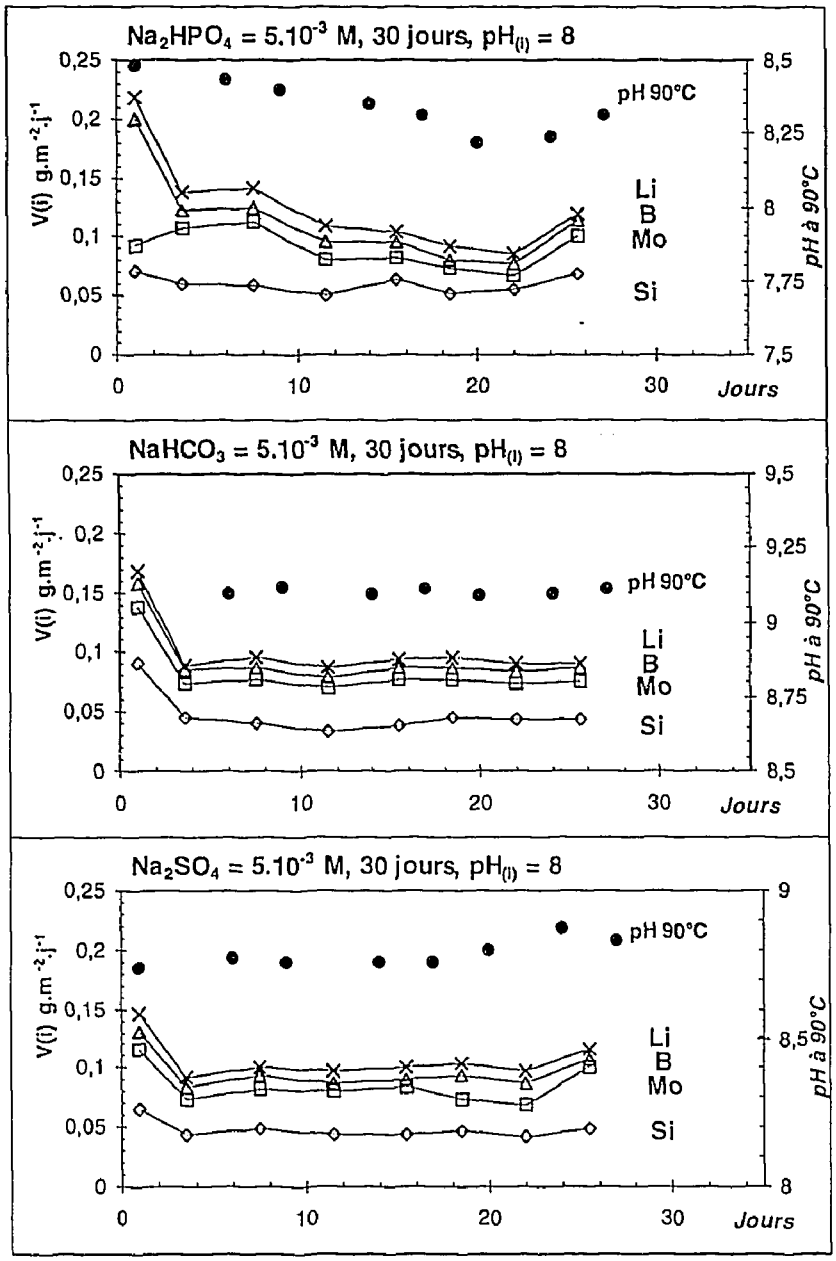


Figure 96 : Evolution des vitesses de lixiviation de Si, B, Li et Mo et le pH à 90°C en fonction du temps. Lixiviation de verre dopés Np sur 30 jours à pH initial imposé à 8 en présence de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}.

TABLEAU 55 : TEST Np : MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Si, B, Li ET Mo ET pH MOYEN POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE. SOLUTIONS NON FILTREES.

		Moyennes des $V_{(i)}$ en g.m^{-2}.j^{-1}			
TEST ^{237}Np	pH moyen à 90°C	Si	B	Li	Mo
Na_2HPO_4 5.10^{-3} M	8,29 ± 0,06	0,06 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,09 ± 0,01
$NaHCO_3$ 5.10^{-3} M	9,10 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,08 ± 0,01
Na_2SO_4 5.10^{-3} M	8,79 ± 0,04	0,05 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,08 ± 0,01

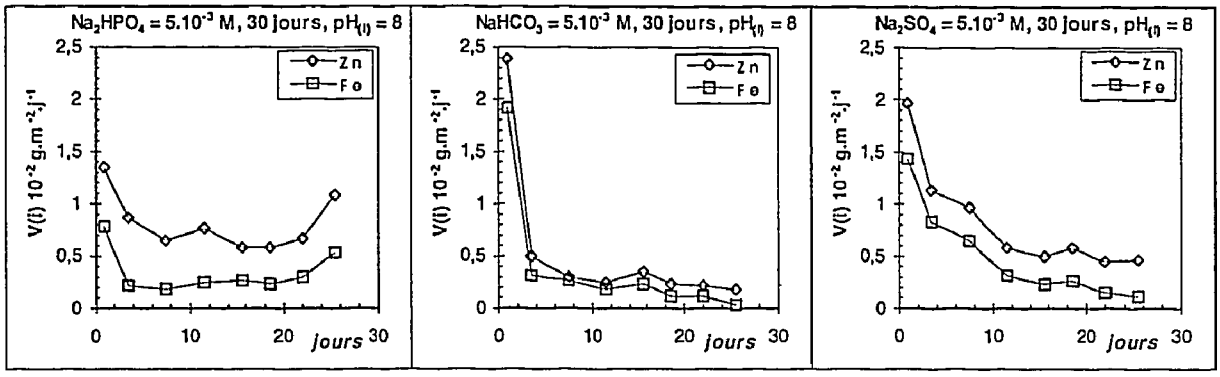


Figure 97 : Test Np. Evolution des pertes de masses normalisées de Fe et Zn, lixiviation sur 30 jours en présence de solutions Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, pH initial imposé à 8.

TABLEAU 56 : TEST Np : MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Zn, Fe, Ca ET Sr POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE. SOLUTIONS NON FILTREES.

TEST ^{237}Np	Moyennes des $V_{(i)}$ en 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}			
5.10^{-3} M	Zn	Fe	Ca	Sr
Na_2HPO_4	0,74 ± 0,14	0,28 ± 0,09	1,99 ± 0,30	0,97 ± 0,10
$NaHCO_3$	0,29 ± 0,08	0,18 ± 0,08	2,60 ± 0,10	2,00 ± 0,12
Na_2SO_4	0,67 ± 0,21	0,37 ± 0,21	4,40 ± 0,13	3,44 ± 0,10

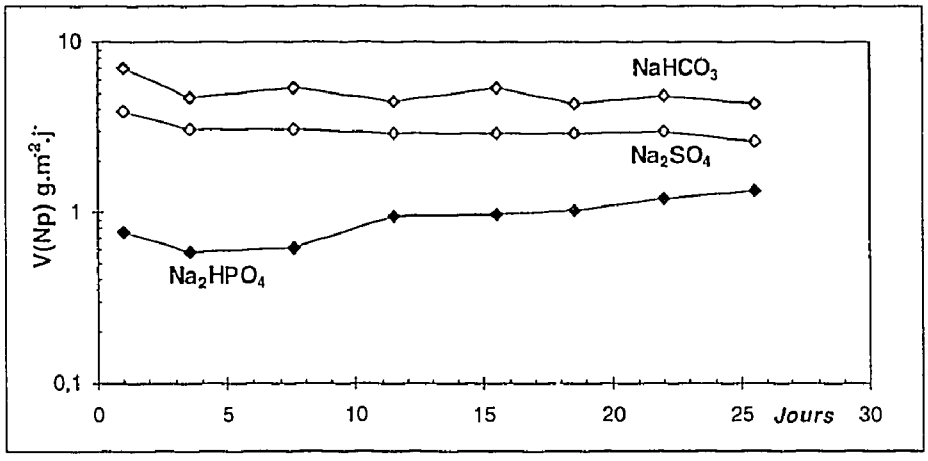


Figure 98 : Evolution des vitesses de lixiviation du neptunium. Lixiviation sur 30 jours en présence de Na_2HPO_4,, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8. Solutions non filtrées.

Etude des résultats sur les filtrations et ultrafiltrations : les résultats des analyses sur les filtrats sont présentés dans les Annexes II-19 à II-21. Le pourcentage moyen de chaque fraction est donné dans le tableau 58. Ces résultats sont représentés dans la figure 99 sous forme de pourcentage (cf. II-2.1.6.2.). La fraction dissoute est largement majoritaire dans les lixiviats riches en ions carbonatés et sulfatés, où elle représente plus de 85 % de la quantité totale en

solution. Dans les lixiviats riches en ions phosphates, c'est la fraction particulaire qui est légèrement prédominante (52 % contre 48 %).

TABLEAU 57 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR Np DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TEST ^{237}Np	Np		
5.10^{-3} M	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
Na_2HPO_4	0,95 ±0,19	9	17 ±1,6
$NaHCO_3$	4,83 ±0,63	57	2 ±0,1
Na_2SO_4	2,94 ±0,29	33	3 ±0,1

TABLEAU 58 : REPARTITION EN POURCENTAGE DE Np ENTRE FRACTION SUPERIEURE A 0,45 µm, COMPRISE ENTRE 0,45 µm ET 1,8 nm ET LA FRACTION DISSOUTE. MOYENNE DES FILTRATIONS.

	Np		
5.10^{-3} M	> 0,45 µm	0,45 µm à 1,8 nm	< 1,8 nm
Na_2HPO_4	35	17	48
$NaHCO_3$	3	1	96
Na_2SO_4	5	9	86

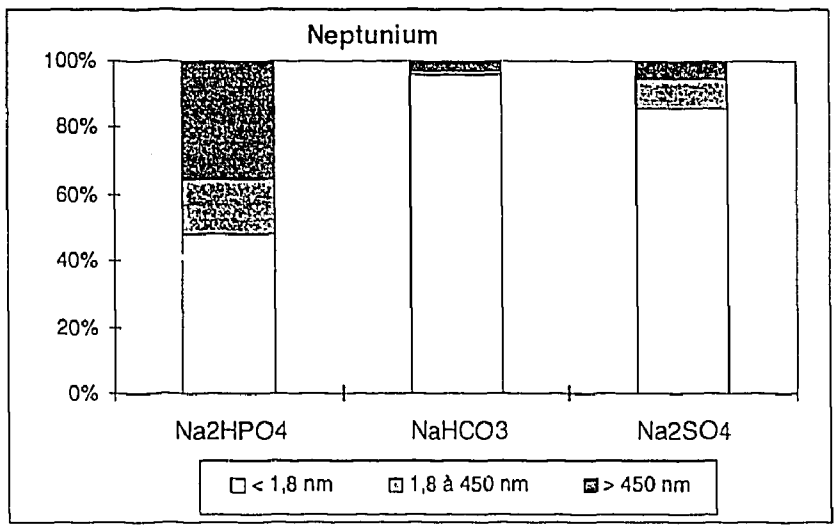


Figure 99 : Représentation graphique de la répartition en pourcentage des fractions du Np retenues par la filtration à 0,45 µm, retenues par l'ultrafiltration à 1,8 nm et la fraction dissoute inférieure à 1,8 nm. Lixiviation sur 30 jours en présence de solutions Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$.

III-2.3.- Test Np : discussion

Il n'y a pas de changement fondamental de l'évolution de la dissolution du verre par rapport aux expériences réalisées dans les mêmes conditions de concentrations en anions avec du verre inactif. L'état stationnaire se met en place rapidement et est conservé jusqu'à la fin des expériences. Les valeurs moyennes des vitesses de lixiviation des éléments mobiles (B, Li et Mo) sont moins importantes que celles calculées pour le verre inactif ce qui est normal car si nous avons conservé des surfaces de verre équivalentes (0,17 m^2), le volume du réacteur est deux fois moindre (60 mL). Les concentrations restent cependant dans les mêmes gammes que celles rencontrées pour les tests de lixiviation du verre type R7T7 inactif. Avec les solutions phosphatées, nous avons observé une baisse du pH et des concentrations des éléments mobiles mais, à l'état stationnaire, aucune inhibition de la dissolution du verre n'a pu être mise en évidence. Nous ne savons pas expliquer l'augmentation du pH mesuré dans les lixiviats riches en ions carbonates. Cela pourrait être lié au fait que la dépression constante (-30 mm de mercure) au sein de la boîte-à-gants diminuerait la pression partielle de CO_2 et engendrerait une hausse du pH de quelques dizièmes d'unité pour les lixiviats riches en ions HCO_3^-, plus sensibles aux changements de la valeur de pCO_2.

Le neptunium possède une mobilité importante. Elle s'apparente à celle de l'uranium dont nous avons fait l'étude dans la partie II. Elle est indépendante de la dissolution du verre (fig. 100) mais pourrait être fonction de la formation des produits d'altération, gouvernée par un processus de chimisorption ou par une coprécipitation. Dans les deux cas, la présence d'anions en solution conduit à une modification de cette solubilité. Si nous examinons la possibilité d'un contrôle par des phases simples, il apparaît que les solutions sont saturées vis-à-vis de Np pour un hydroxyde simple $NpO_2(OH)$ amorphe (fig. 101). Cependant, la précipitation d'une telle phase ne peut expliquer les différences de concentrations mesurées selon l'espèce anionique présente en solution. PAULUS et al. (1992) ont réalisé des études visant à déterminer les mécanismes qui pouvaient être à l'origine du partage entre Np et un gel silicaté. Ils en ont déduit d'une part que le neptunium s'incorporait dans le gel par simple échange ionique avec des alcalins comme Ca et Mg. D'autre part, la présence d'agents complexants dans la solution aqueuse inhibait l'absorption du Np dans le gel. Nous avons montré, dans la seconde partie de ce mémoire, que les ions carbonates étaient des complexants forts de l'uranium. *A contrario*, la rétention de l'uranium dans les produits d'altération est améliorée par la présence d'ions phosphatés. D'après ces constatations, il est évident que le neptunium montre un comportement analogue à celui de l'uranium. On peut d'ailleurs remarquer que les deux cations NpO_2^+ et UO_2^{2+} ont une structure commune (ion oxo-aqueux) et des charges peu élevées. La solubilité du neptunium dépendrait alors de processus de chimisorption entre solution et produits d'altération dépendant fortement de la chimie des solutions aqueuses.

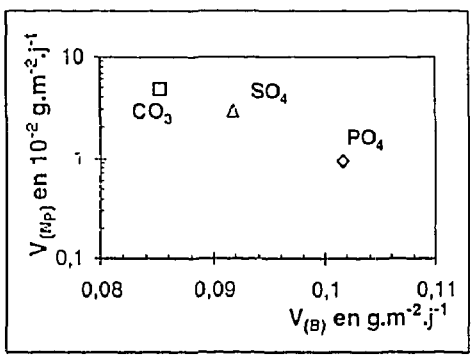


Figure 100 : Diagramme de comparaison des valeurs moyennes de $V_{(B)}$ et $V_{(Np)}$ calculées pour les solutions non filtrées, lixiviation en présence de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}.

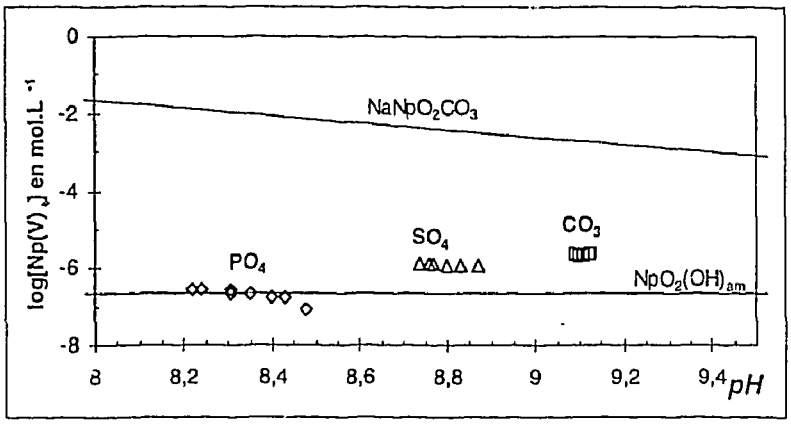


Figure 101 : Diagramme de stabilité deux phases solides, un hydroxyde et un carbonate sodique de neptunium(V) à 25°C. Comparaison avec les concentrations en Np mesurées sur les solutions ultrafiltrées phosphatées, carbonatées et sulfatées.

III-3.- TEST DE LIXIVIATION DU VERRE DOPE ^{239}Pu

III-3.1.- Etude de la chimie des solutions

III-3.1.1.- Evolution des éléments mobiles (B, Li et Mo) et de Si

L'évolution des vitesses de lixiviation des éléments mobiles B, Li et Mo ainsi que Si, moins mobile, et l'évolution du pH ont été intégrés dans un graphique en fonction de la durée d'expérience et de la nature des solutions altérantes (fig. 102).

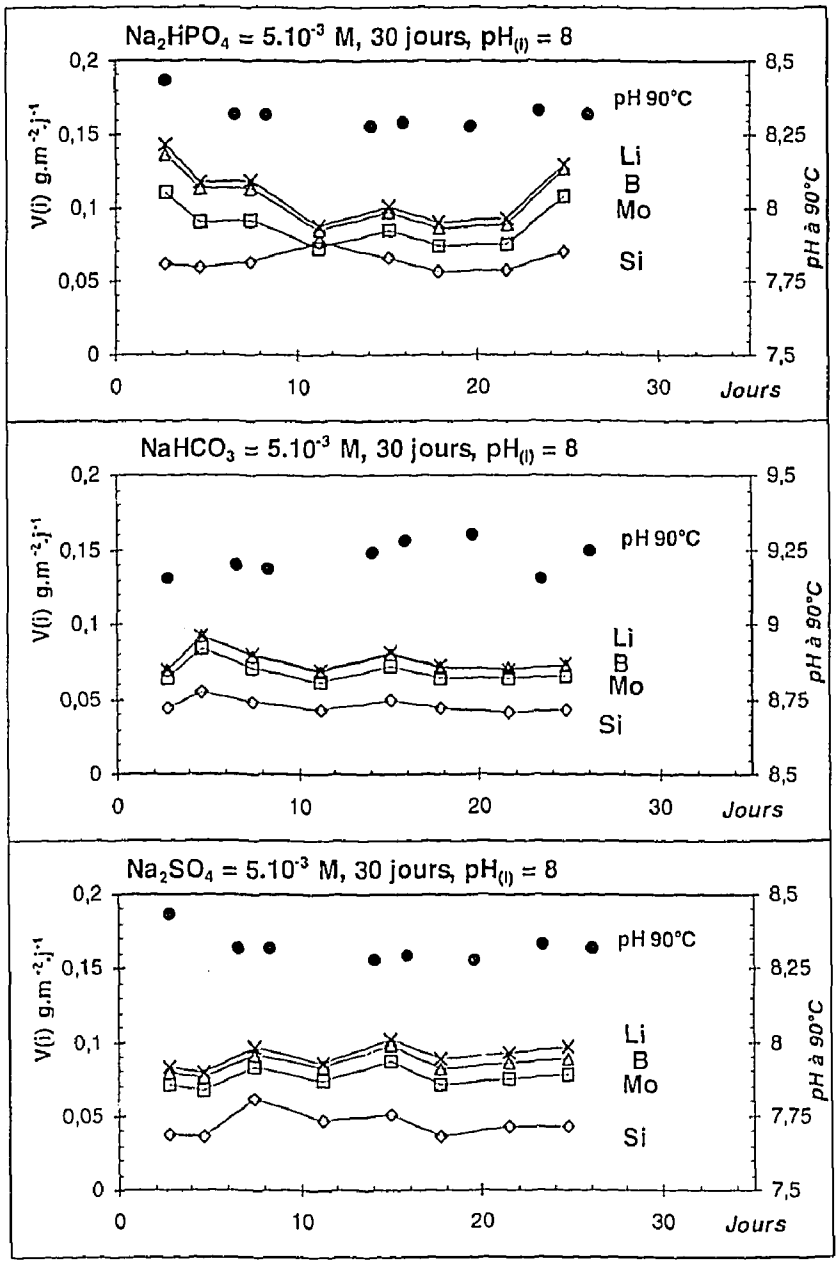


Figure 102 : Evolution des vitesses de lixiviation de Si, B, Li et Mo et le pH à 90°C en fonction du temps. Lixiviation de verre dopés Pu sur 30 jours à pH initial imposé à 8 en présence de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}.

Nous pouvons faire ici les mêmes observations que pour le neptunium. La vitesse de dissolution du verre devient rapidement stationnaire jusqu'à la fin des essais avec les solutions carbonatée et sulfatée. Cette vitesse décroît en présence d'ions phosphates. Cependant, aucun effet d'inhibition n'est visible puisque les valeurs moyennes des vitesses de lixiviation du bore, lithium, molybdène ou silicium sont cohérentes entre elles quelle que soit la nature de la solution altérante (tab.59).

TABLEAU 59 : TEST Pu : MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Si, B, Li ET Mo ET pH MOYEN POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE. SOLUTIONS NON FILTREES.

		Moyennes des $V_{(i)}$ en $g.m^{-2}.j^{-1}$			
TEST ^{239}Pu	pH moyen à 90°C	Si	B	Li	Mo
Na_2HPO_4 5.10^{-3} M	8,31 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,09 ± 0,01
$NaHCO_3$ 5.10^{-3} M	9,23 ± 0,05	0,05 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,07 ± 0,01
Na_2SO_4 5.10^{-3} M	8,76 ± 0,03	0,05 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,08 ± 0,01

III-3.1.2.- Evolution des métaux Zn, Fe et des alcalino-terreux Ca, Sr

L'évolution des vitesses de lixiviation du fer et du zinc est donnée au cours du temps par la figure 103, pour chaque type de solution altérante. Une tendance d'évolution se dessine dans les lixiviats carbonatés et sulfatés. Après un pic très élevé sur les premiers jours, nous retrouvons ensuite une stabilisation des valeurs de $V_{(Fe)}$ et $V_{(Zn)}$ à des niveaux très bas (limite de détection) jusqu'à la fin des essais. Dans les lixiviats phosphatés, les fluctuations des vitesses de lixiviation de Fe et Zn oscillent plus et aucun état stationnaire ne se met en place. Globalement, les valeurs moyennes confirment la faible solubilité de ces éléments (tab. 60).

Les valeurs de $V_{(Ca)}$ et $V_{(Sr)}$ montrent une solubilité décroissante selon l'ordre des anions présents en solution $SO_4^{2-} > HCO_3^- > HPO_4^{2-}$. Cette solubilité est d'ailleurs relativement faible pour des alcalino-terreux ce qui tendrait à prouver que leur contrôle se fait par précipitation de phases secondaires.

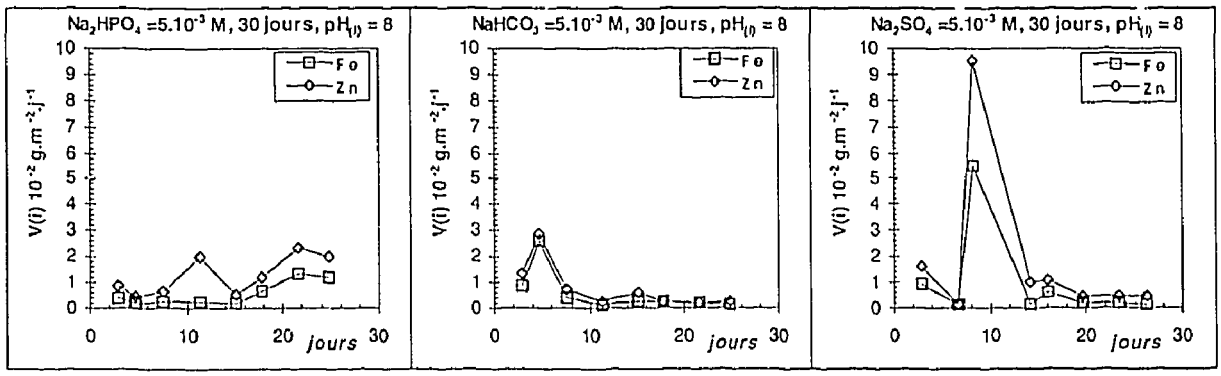


Figure 103 : Test Pu. Evolution des pertes de masses normalisées de Fe et Zn, lixiviation sur 30 jours en présence de solutions Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, pH initial imposé à 8.

TABLEAU 60 : TEST Pu : MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Zn, Fe, Ca ET Sr POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE. SOLUTIONS NON FILTREES.

TEST ^{239}Pu	Moyennes des $V_{(i)}$ en 10^{-2} g.m^{-2}			
5.10^{-3} M	Zn	Fe	Ca	Sr
Na_2HPO_4	1,32 ± 0,62	0,61± 0,38	2,06 ± 0,43	1,28 ± 0,45
$NaHCO_3$	0,77± 0,75	0,58± 0,58	3,63± 0,70	2,43 ± 0,75
Na_2SO_4	0,76 ± 0,39	0,33 ± 0,25	5,04 ± 0,91	3,88 ± 0,70

La répartition du fer et du zinc entre fractions particulaires (supérieure à 0,45 µm et inférieure 0,45 µm) montre également une hétérogénéité entre ces deux éléments et entre les trois solutions phosphatées, carbonatées et sulfatées (tab. 61). Si nous regardons les résultats des analyses pour chaque prélèvement (Annexe II-22 à II-24), les concentrations en fer et zinc dans les solutions filtrées à 0,45 µm subissent peu de fluctuations au regard des concentrations mesurées dans les solutions non filtrées (fig. 103). Cela explique cette répartition irrégulière.

TABLEAU 61 : TEST Pu : REPARTITION EN POURCENTAGE DU ZINC ET DU FER ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS.

	Zn		Fe	
5.10^{-3} M	> 0,45 µm	< 0,45 µm	> 0,45 µm	< 0,45 µm
Na_2HPO_4	45	55	36	64
$NaHCO_3$	42	58	65	35
Na_2SO_4	81	19	82	18

III-3.2.- Evolution du plutonium en solution

L'analyse des solutions après lixiviation, effectuée par comptage de l'activité α totale, nous a permis de calculer les vitesses de lixiviation pour le plutonium. L'évolution de ces valeurs au cours du temps est présentée dans la figure 104.

Aucune tendance ne se dégage de l'évolution des vitesses de lixiviation du Pu. Les fluctuations sont telles qu'il apparaît 3 ordres de grandeur entre les points hauts et les points bas des courbes. Les maximas observés sont deux à trois fois supérieurs aux valeurs de $V_{(B)}$ ce qui signifierait que le plutonium est plus soluble que le bore, traceur de la corrosion du verre ! Une moyenne des valeurs de $V_{(Pu)}$ est fournie à titre indicatif (tab. 62) mais ne reflète absolument pas l'ensemble des valeurs. Par contre, en examinant les facteurs de rétention calculés sur les valeurs cohérentes, le plutonium semble s'incorporé préférentiellement dans la pellicule d'altération.

Remarque : les réacteurs Savillex en Téflon ont été rincés après les essais par de l'acide nitrique 6 N. L'activité mesurées dans les solutions de rinçage ne représentait que 0,1 à 1 % de l'activité analysée sur l'ensemble des prélèvements.

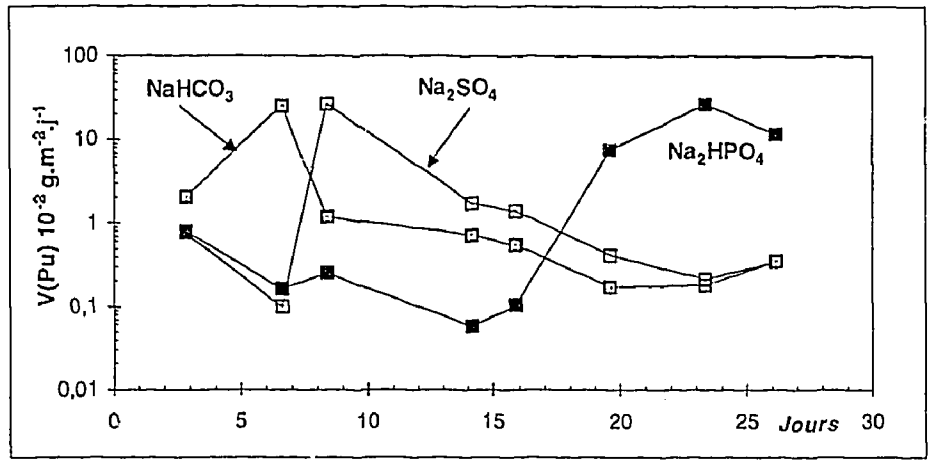


Figure 104 : Evolution des vitesses de lixiviation du plutonium. Lixiviation sur 30 jours en présence de Na_2HPO_4,, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8. Solutions non filtrées.

TABLEAU 62 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} POUR Pu DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TEST ^{239}Pu	Pu		
5.10^{-3} M	$V_{(i)}$	%	$FR_{(i)}$
Na_2HPO_4	0,14	2,2	33
	± 0,11		± 12
$NaHCO_3$	0,40	5,6	24
	± 0,34		± 16
Na_2SO_4	0,71	8,2	26
	± 0,54		± 21

Etude des résultats sur les filtrations et ultrafiltrations : les résultats des analyses sur les filtrats sont présentés dans les Annexes II-22 à II-24. Le pourcentage moyen de chaque fraction est donné dans le tableau 63. Ces résultats sont représentés dans la figure 105 sous forme de pourcentage (cf. II-2.1.6.2.). La fraction particulaire comprend la majorité du plutonium (plus de 94 %). Cette fraction est principalement composée de particules de taille supérieure à 0,45 µm.

TABLEAU 63 : REPARTITION EN POURCENTAGE DE Pu ENTRE FRACTION SUPERIEURE A 0,45 µm, COMPRISE ENTRE 0,45 µm ET 1,8 nm ET LA FRACTION DISSOUTE. MOYENNE DES FILTRATIONS.

	Pu		
5.10^{-3} M	> 0,45 µm	0,45 µm à 1,8 nm	< 1,8 nm
Na_2HPO_4	93	6	1
$NaHCO_3$	93	1	6
Na_2SO_4	97	1	2

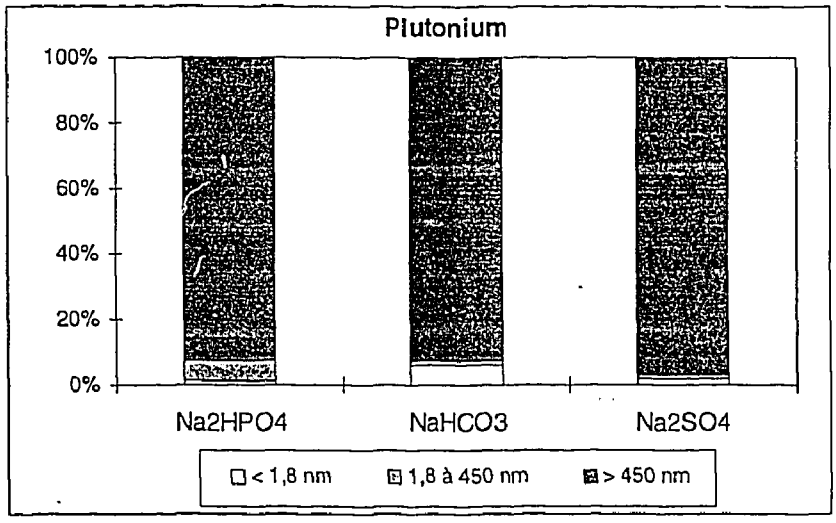


Figure 105 : Représentation graphique de la répartition en pourcentage des fractions du Pu retenues par la filtration à 0,45 µm, retenues par l'ultrafiltration à 1,8 nm et la fraction dissoute inférieure à 1,8 nm. Lixiviation sur 30 jours en présence de solutions Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}.

III-3.3.- Test Pu : discussion

Les mêmes commentaires que ceux effectués pour le test de lixiviation des verres dopés Np pourraient être faits en ce qui concerne l'évolution de la dissolution du verre. Cela démontre que les expériences sont parfaitement reproductibles et que la nature de l'actinide présent initiallement dans le verre actif, en conservant le même pourcentage en poids d'oxyde soit 0,85 %, ne modifie pas les cinétiques de dissolution du verre.

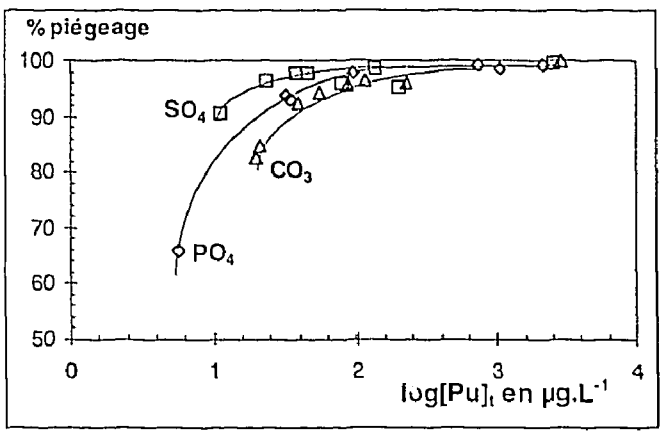


Figure 106 : Fraction du plutonium (exprimée en pourcentage de la quantité totale de Pu en solution) piégées par des particules de taille supérieure à 0,45 µm en fonction des concentrations de Pu mesurées dans les lixiviats non filtrés.

Le plutonium présente une mobilité apparente élevée. En fait, elle semble entièrement contrôlée par la présence de colloïdes en solution qui piègent plus de 94 % du plutonium solubilisé. Ce contrôle est matérialisé par la figure 106, avec la relation entre la concentration en solution et le pourcentage de piégeage des colloïdes. Ces observations sont en bon accord avec ceux de VERNAZ et GODON (1992). Ces auteurs trouvaient environ 90 % du plutonium sous forme colloïdale au cours de lixiviation à 90°C de verres dopés α type R7T7 par de l'eau déionisée. KIM et al. (1985) ont également discuté de la formation de colloïdes pouvant contrôler la spéciation du Pu en solution lors de l'altération de verres nucléaires. Ces auteurs ont cependant expliqué que ces particules qualifiées de pseudocolloïdes étaient en fait des polymères de plutonium de taille inférieure à 10 Å. RAMSAY

(1988) a montré que le plutonium(IV) s'hydrolysait facilement et pouvait former spontanément des polymères en solution. Il possède aussi une affinité élevée pour des sites d'adsorption sur des solides ou des particules en solution (SHADE et al., 1984; ORLANDINI et al., 1990; DAVIDOV et al., 1992; STAMMOSE et al., 1992). Nous ne connaissons pas la nature des colloïdes formés dans les lixiviats que nous avons analysés mais si les fluctuations des concentrations du fer et du zinc semblent suivre celles du plutonium, nous pouvons affirmer qu'une partie de ces colloïdes ne sont pas composés uniquement de plutonium. Un fait important est mis en évidence ici : la valence du plutonium est +4 lors de son passage en solution au cours de la corrosion du verre, pour les conditions d'oxydo-réduction du milieu ambiant (milieu oxydant de l'atmosphère).

Si la mobilité du plutonium semble contrôlée par la présence des colloïdes, le calcul des valeurs moyennes des vitesses de lixiviation du Pu montre que la majorité est retenu par les produits d'altération (plus de 92 %). Quel contrôle exercent-ils sur le plutonium ? Si nous plaçons dans un diagramme de solubilité les concentrations en Pu mesurées dans les lixiviats ultrafiltrés (fig.107), il apparaît qu'un état de saturation est atteint pour une hydroxyde simple $Pu(OH)_4$ amorphe. La solubilité du plutonium(IV) serait donc contrôlée par une phase solide amorphe. Des informations complémentaires sur la nature et la composition d'une part de la pellicule d'altération et d'autre part des colloïdes seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse. En effet, comme le plutonium peut former des polymères, on ne peut exclure une précipitation de la phase $Pu(OH)_{4(am)}$ en solution.

Il s'avère toutefois que les fluctuations importantes des concentrations en Pu ne sont pas représentatives des teneurs régulièrement évacuées au cours de la corrosion du verre. Ces variations sont induites par l'apport irrégulier de colloïdes qui, lorsqu'ils sont présents en quantités importantes, concentrent le plutonium par adsorption ou absorption et faussent ainsi les mesures. Cela justifie que certaines valeurs de pertes de masses normalisées du Pu soient 2 à 3 fois plus élevées que celles du bore.

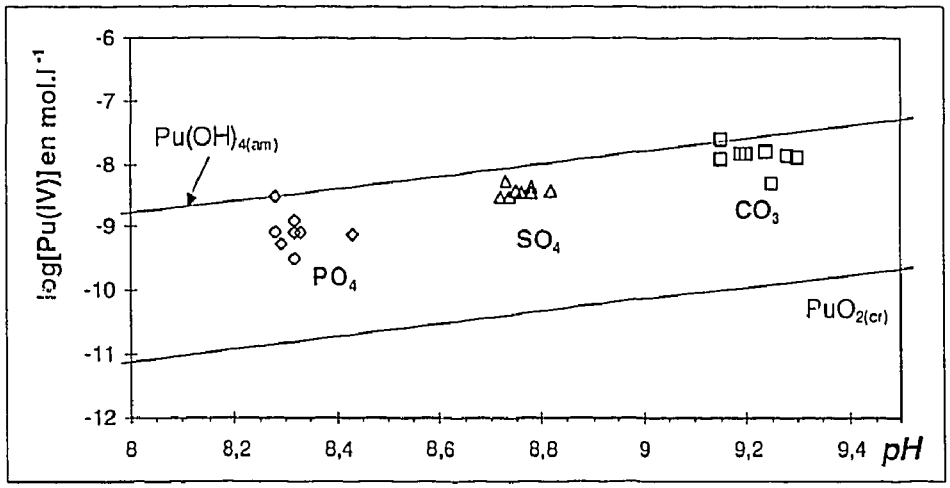


Figure 107 : Diagramme de stabilité deux phases solides, un oxyde et un hydroxyde amorphe de plutonium(IV) à 25°C. Comparaison avec les concentrations en Pu mesurées sur les solutions ultrafiltrées phosphatées, carbonatées et sulfatées.

III-4.- BILAN DES TESTS NP ET PU ET COMPARAISON AVEC LES TESTS REALISES SUR VERRE INACTIF

Neptunium et plutonium ont montrés, au cours des tests de lixiviation des verres dopés α, chacun un comportement propre. Ces deux comportements distincts n'ont aucune relation avec les cinétiques de dissolution du réseau vitreux.

Le neptunium montre une grande mobilité qui est fonction de la chimie des solutions altérantes et notamment de la présence d'espèces complexante fortes comme les ions carbonates. Le contrôle de sa solubilité se ferait alors par processus de chimisorption avec compétition entre les sites d'adsorption que présentent les produits d'altération et les espèces complexantes en solution. Les colloïdes ne jouent aucun rôle prépondérant dans l'échange du neptunium entre la pellicule d'altération et la phase aqueuse. Si les carbonates sont des ligands puissants, les ions phosphates qui sont considérés également comme des complexants importants des actinides (cf. § I-5.2.4.), interviendraient plutôt au sein des pellicules d'altération comme nous l'avons montré pour l'uranium et le thorium dans la seconde partie de ce mémoire. D'après toutes ces observations, l'uranium devient un excellent candidat en tant qu'analogue du comportement du neptunium durant la dissolution du verre nucléaire type R7T7 en milieu aqueux représentatif d'eaux souterraines naturelles. La charge plus faible du cation NpO_2^+ expliquerait sa plus grande mobilité par rapport à l'uranium UO_2^{2+}.

Le plutonium présente un comportement particulier dû à sa capacité très élevée à s'adsorber sur des surfaces solides ou à former des polymères. Ce caractère est lié aussi à la valence du plutonium Pu(IV) qui est dominante dans des conditions d'oxydation moyennes. De ce fait, il devient très difficile de dire si les mesures du plutonium en solution sont bien représentatives des quantités globales libérées par la dissolution du verre. Un hydroxyde simple amorphe $Pu(OH)_4$ pourrait contrôler la solubilité du plutonium en solution et les colloïdes piégeraient et concentreraient ainsi la fraction solubilisée. Elle représenterait alors moins de 0,1 % de la quantité totale de plutonium mobilisé par la dissolution du verre soit un facteur de rétention de 100 environ. Cette valeur serait en bon accord avec les facteurs de rétention déterminés en statique par FILLET et al. (1986) et GODON et VERNAZ (1992). Les valeurs des facteurs de rétention calculées avoisinnent 30 et traduisent que plus de 90 % du Pu est piégé par la pellicule d'altération.

Le comportement du plutonium et du neptunium est gouverné surtout par leur valence. Elle va déterminer la charge du cation en solution. Avec une charge faible, le neptunium est très mobile et possède une affinité très réduite pour des sites d'adsorption spécifiques. En cela, il s'apparente au comportement de l'uranium. Avec une charge élevée, le plutonium serait peu mobile. Sa capacité très forte à s'adsorber sur les surfaces chargées fait qu'il est très difficile d'apprécier sa concentration en solution en système dynamique. En cela, il s'apparenterait au comportement du thorium.

BIDOGLIO G., OFFERMANN P., DE PLANO A. et LAZZARI G. P., (1988). Influence of groundwater composition on glass leaching and actinides speciation, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, M. J. Apted et R. E. Westerman, 621-630.

BUCK E. C., BATES J. K. et FENG X., (1994). Colloid formation during the corrosion of SRL 200 glass, In *Environmental and Waste Management Issues in the Ceramic Industry II*, D. Bickford, S. Bates, V. Jain et G. Smith Eds., The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 187-197.

DAVIDOV Y. P., EFREMENKOV V. M., LOPATINA T. V., VORONIC N. I. et SHATILO N. N., (1992). Sorption behaviour of radionuclides in water solutions, *Rapport*, AIEA-TECDOC-675, Vienne, 161-172.

EBERT W. L., BATES J. K., BUCK E. C., GONG M. et WOLF S. F., (1994). Disposition of actinides released from high-level waste glass, In *Environmental and Waste Management Issues in the Ceramic Industry II*, D. Bickford, S. Bates, V. Jain et G. Smith Eds., The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 231-241.

FILLET S., NOGUES J. L., VERNAZ E. et JACQUET-FRANCILLON N., (1986). Leaching of actinides from the french LWR reference glass, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, L. O. Werme Ed., 211-218.

FILLET S., (1987). Mécanismes de corrosion et comportement des actinides dans le verre nucléaire « R7T7 », *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 338p.

GIN S., (1994). Etude expérimentale de l'influence d'espèces aqueuses sur la cinétique de dissolution du verre nucléaire R7T7, *Thèse*, Université de Poitiers, 215p.

KIM J. I., TREIBER W., LIERSE C. et OFFERMANN P., (1985). Solubility and colloid generation of plutonium from leaching of a HLW glass in salt solutions, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et R. C. Ewing Eds., 359-368.

LUTZE W., (1992). Retention of Pu, Am, Np and Tc in the corrosion of Cogema Glass R7T7 in salt solutions, *Rapport*, Contrat F12W0012, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 14p.

ORLANDINI K. A., PENROSE W. R., HARVEY B. R., LOVETT M. B. et FINDLAY M. W., (1990). Colloidal behavior of actinides in a oligotrophic lake, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 706-712.

PAULUS J. M., BONTEMS G. et SCHLEIFFER J. J., (1992). Neptunium (V and VI) exchange between silicate gels and aqueous solutions, *Appl. Clay Sci.*, 7, 71-78.

RAMSAY J. D. F., (1988). The role of colloids in the release of radionuclides from nuclear waste, *Radiochim. Acta*, 44/45, 165-170.

SHADE J. W., AMES L. L. et McGARRAH J. E., (1984). Actinide and technetium sorption on iron-silicate and dispersed clay colloids, In *Geochemical Behavior of Radioactive Waste*, American Chemical Society, 67-77.

STAMMOSE D., LY J., PITSCH H. et DOLO J.-M., (1992). Sorption mechanisms of three actinides on a clayey mineral, *Appl. Clay Sci.*, 7, 225-238.

VERNAZ E., FILLET S. et JACQUET-FRANCILLON N., (1986). Les actinides dans les verres, *J. Less-Common Met.*, 121, 637-644.

VERNAZ E. Y. et GODON N., (1992). Leaching of actinides from nuclear waste glass : french experience, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 19-30.

CONCLUSION DE CE MEMOIRE

1. Cinétiques de dissolution du verre

L'obtention d'un état stationnaire de dissolution du verre est réalisé dans la plupart des conditions opératoires retenues au bout de 2 à 3 jours. Les vitesses de lixiviation des éléments mobiles restent stationnaires au cours des différentes expériences quelle que soit la durée des tests et l'espèce aqueuse présente en solution. La silice rajoutée initialement permet sûrement d'atteindre l'état stationnaire rapidement mais ne permet pas d'atteindre un état de saturation vis-à-vis du verre puisque des quantités significatives de verre sont encore altérées. L'activité en H_4SiO_4 n'est pas le seul facteur contrôlant les réactions de dissolution du verre (GIN, 1994).

Si l'atteinte de l'état stationnaire est bien obtenue, des espèces aqueuses comme les ions phosphates inhibent la dissolution du verre lorsque leur concentration en solution est suffisamment élevée (5.10^{-3} mol.L^{-1}). Les ions phosphates s'incorporent dans la pellicule d'altération et notamment dans le gel à plus de 20 % en masse d'oxyde anhydre. On obtient ainsi un gel silico-phosphaté. Il reste à déterminer quels sont les mécanismes qui permettent aux ions phosphates de s'incorporer dans le gel, de quelle manière ils agissent sur la dissolution du réseau vitreux et quel est leur environnement proche à l'intérieur de la matrice du gel.

Outre le rôle joué par les ions phosphates, l'augmentation de la concentration globale des espèces aqueuses anioniques telles que les ions carbonates, sulfates, chlore ou fluor contribue de manière générale à abaisser les vitesses de dissolution du verre d'un facteur 1,5 à 2. La modification des coefficients d'activité des ions simples comme H^+ ou des cations et anions en solution pourrait influencer les réactions d'hydrolyse du réseau vitreux.

2. Solubilité des actinides et des terres rares. Quel contrôle ?

Dans ce mémoire, nous nous sommes attachés à cerner quels étaient les facteurs inhérents au système verre-phase aqueuse qui influençaient le comportement des terres rares et des actinides en se rapprochant du contexte de stockage géologique profond. L'étude comportait l'analyse du partage de ces éléments entre la solution d'altération et les produits de corrosion du verre type R7T7 pour en tirer les traits principaux du comportement de trois terres rares La, Ce et Nd et de quatre actinides U, Th, Np et Pu.

La cinétique de dissolution du verre n'est pas le facteur dominant qui contrôle la solubilité des terres rares et des actinides. Il peut influencer cependant les cinétiques de libération de l'uranium mais cet effet reste mineur. L'évolution des cinétiques de libération de ces éléments est liée à la formation de la pellicule d'altération et notamment du gel. Leur mobilité est fonction de deux mécanismes qui agissent en parallèle.

a) Terres rares et Thorium

L'insolubilité des terres rares et du thorium est induite par la capacité de confinement des produits d'altération et principalement par le gel. L'analyse des solides et des solutions ont montré que ces éléments s'incorporaient à des taux supérieurs à 98,5 % de la quantité totale mobilisée lors de la dissolution du verre. L'incorporation des terres rares et du thorium dans le gel n'est pas due à la précipitation de phases simples (oxydes, hydroxydes, carbonates ou phosphates). Ceci est vérifié par l'étude des diagrammes de stabilité de ces phases et par les observations au STEM des gels. Il peut donc s'agir soit d'un processus de coprécipiation/polymérisation ou de chimisorption. Dans le cas d'une coprécipitation/polymérisation, nous pourrions donc à terme déterminer une ou des constantes de solubilité du gel. Ce matériau pourrait alors être décrit thermodynamiquement comme une solution solide à plusieurs pôles oxydes, hydroxydes, phosphates, etc...Dans le cas d'une chimisorption, il est possible de déterminer des constantes de distribution des éléments concernés (actinides, terres rares) entre les solutions altérantes et les produits d'altération à partir des surfaces spécifiques.

b) Uranium et Neptunium

C'est ici qu'intervient le deuxième mécanisme, compétiteur du premier mécanisme, et pour lequel les anions deviennent les acteurs principaux. En effet, pour certains éléments comme le neptunium ou l'uranium, leur solubilité est fonction beaucoup plus de la chimie de la solution. Ainsi, avec les ions carbonates qui sont connus pour être des complexants importants, le calcul des vitesses de lixiviation $V_{(Np)}$ et $V_{(U)}$ indique une mobilité équivalente à celle de la silice. Le taux d'incorporation de ces deux éléments dans les produits d'altération n'est plus que de 35 à 40 % alors que la présence d'ions phosphates ou sulfates fait passer ce taux à 90 %. Ce processus de complexation, qui soustrait donc une part importante du neptunium et de l'uranium à des incorporations potentielles dans la pellicule d'altération, est sensible à la concentrations des agents complexants. Par exemple, à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, les ions carbonates sont susceptibles de former des complexes à deux ligands (NGUYEN-TRUNG et al., 1992; SILVA, 1992; NECK et al., 1994). Pour une surface de verre chargée négativement (LEE et CLARK, 1985) les complexes carbonatés de charge également négative ne peuvent engager de liaisons avec les sites d'adsorption sur les produits d'altération. Par contre, le rôle des ions phosphates, connus pourtant pour être des complexants importants de ces éléments, se joue strictement au niveau du gel et de la phase argileuse.

c) Plutonium

Le plutonium montre un comportement très particulier. Comme il est présent essentiellement sous forme particulaire, on peut admettre que l'état de valence sous lequel il évolue est Pu(IV). En effet, le Pu(III) n'apparaît qu'en milieu réducteur et le Pu(V) forme un complexe oxo-aqueux PuO_2^+ d'affinité faible pour les sites d'adsorption. Son taux d'incorporation dans les produits d'altération varie de 92 à 98 %. Les particules colloïdales formées par la dissolution du verre piègent plus de 94 % du plutonium. Si ces colloïdes se retrouvent dans le prélèvement, la concentration du plutonium est augmentée parfois jusqu'à un facteur 1000, ce qui fausse les mesures car l'incertitude sur l'ensemble des valeurs est très grande. La fraction retenue dans le gel est vraie à partir du moment où on considère les valeurs très fortes comme non significatives. Le moyen de connaître mieux cette fraction serait d'effectuer une analyse au STEM de la pellicule d'altération. D'après les analyses des solutions ultrafiltrées, sa solubilité serait contrôlée par une phase amorphe hydroxylée du type $Pu(OH)_4$, ce qui lui conférerait une solubilité relativement basse de l'ordre de 3.10^{-6} mol.L^{-1}. Il est intéressant de noter que le Pu(IV), du fait de sa charge élevée, possède une capacité à former

des polymères spontanément en solution. La composition de ces polymères n'est pas très éloignée de celle de la phase amorphe $Pu(OH)_4$. On peut imaginer que la solubilité du Pu(IV) est contrôlé par la formation de particules polymérisées hydroxylées de plutonium dont la solubilité se rapproche de celle d'une phase amorphe. Cette hypothèse pourra être vérifiée par l'étude systématique des colloïdes formés au sein de la solution.

Le rôle des colloïdes reste un phénomène mineur pour le contrôle de la solubilité des terres rares et des actinides, excepté pour le plutonium dont le comportement a été évoqué plus haut. Leur formation peut être discutée mais, d'après les différentes filtrations opérées sur les éléments de transition (Fe et Zn) et les éléments lourds (La, Ce, Nd, U, Th, Np et Pu) et les analyses des phases cristallisées et amorphes, l'apparition des particules résulterait de la désagrégation des minéraux argileux et du gel (BUCK et al., 1994). Ces particules seraient plus facilement entraînées par l'agitation des solutions et la circulation du fluide. Leur production serait irrégulière et expliquerait ainsi les élévations ponctuelles des concentrations constatées notamment pour les terres rares et le thorium, lesquels évoluent majoritairement sous forme particulaire.

3. Analogie entre terres rares et actinides

L'étude que nous avons menée sur le comportement des terres rares était basée pour partie sur le fait que les produits de fission incorporés dans les verres nucléaires incluent certains isotopes radioactifs de terres rares (^{144}Ce, ^{147}Pm, ^{154}Eu); nous nous sommes surtout servis des terres rares comme analogues géochimiques de certains actinides. Les résultats ont permis de distinguer deux types de comportements :

(1) les trois terres La, Ce et Nd s'avèrent de bon analogues du thorium.

(2) le neptunium se comporte de façon semblable à l'uranium.

Selon certains aspects du comportement qui ont pu être observés pour le plutonium, il s'apparenterait au thorium.

La configuration électronique des terres rares et actinides en fait définit pratiquement dès le départ leur comportement dans un environnement aqueux. Le lanthane, le cérium et le néodyme évoluent la plupart du temps avec la valence +3, le cérium peut cependant prendre la valence +4 dans des conditions très oxydantes. En milieu oxydant, le thorium et le plutonium de valence également élevée +4 ont des comportements géochimiques qui se rapprochent des terres rares. Nous l'avons vérifié par les expériences de lixiviation autant par l'analyse des solutions brutes que par l'analyse de solutions filtrées. Ils sont très sensibles aux surfaces chargées négativement. Uranium et neptunium en milieu oxydant évoluent avec des valences très élevée : U(VI) et Np(V). De ce fait, la forme en solution est un complexe oxo-aqua : UO_2^{2+} et NpO_2^{+}. Ils ont donc une mobilité plus élevée puisque leur faible charge réduit leur affinité chimique pour des sites d'adsorption de surface. Ils sont sensibles à la chimie des solutions.

4. Implications pour le stockage des colis vitrifiés

En nous rapprochant de conditions réalistes de corrosion du verre en stockage souterrain et en contraignant le système par des renouvellements de solutions beaucoup plus rapides que les flux de fluides mesurés dans les roches, nous avons pu définir les cinétiques de relâchement des radionucléides et de leur analogues et les paramètres modifiant ces cinétiques de façon optimale.

Le verre constitue donc une première barrière efficace pour éviter la dissémination des actinides dans l'environnement. Les cinétiques de libération relativement importante de l'uranium ou du neptunium ne constituent pas une remise en cause de la capacité de confinement du verre dans la mesure où elles ont été observées dans des cas bien particuliers. De plus, la mise en place d'une pellicule d'altération pouvant atteindre une certaine maturation et une stabilité importante avec le gel devrait assurer une protection à long terme plus importante.

Cependant, une attention toute spéciale devra être envisagée sur la chimie des solutions engendrée lors de sa circulation dans la roche encaissante. Les ions carbonates sont en effet des espèces indésirables à des concentrations rencontrées parfois dans des eaux souterraines puisqu'elles contribuent à une plus grande mobilité des actinides. Par contre, la présence des ions phosphates s'est révélée à bien des points de vue performante et va dans le sens des études actuelles réalisées au CEA sur la mise en œuvre de barrières chimiques.

La formation de colloïdes par la corrosion du verre ou un apport de particules par la barrière argileuse ou la roche hôte sont des facteurs importants du ralentissement de la migration d'élément comme le plutonium. En s'adsorbant fortement sur ces colloïdes, il va pouvoir être stoppé à courte distance car la porosité du matériau de remplissage est largement inférieure à la taille de ces particules.

5. Perspectives

L'étude de l'impact des anions sur la cinétique de libération des radionucléides inclus dans la matrice vitreuse des colis de déchets est originale en système dynamique. Elle a permis de mettre en évidence plusieurs mécanismes contrôlant le comportement des terres rares et des actinides. Pour que des programmes d'étude du comportement à long terme des verres nucléaires tels que KINDIS ou LIXIVER, développés au Service de Confinement des Déchets par le Groupe d'Altérabilité des Matériaux, puissent inclurent de manière satisfaisante les actinides, les mécanismes qui contribuent au contrôle de leur solubilité devront être compris parfaitement. Des études doivent être poursuivies pour identifier parfaitement les différentes phases et les processus qui gouvernent la solubilité des actinides selon la chimie de la solution altérante. Le gel ferait l'objet d'investigations poussées pour définir l'environnement atomique des cations, qui permettrait de remonter aux mécanismes qui ont initié leur mise en place dans la matrice amorphe.

L'uranium et les transuraniens comme Np ou Pu sont extrêmement sensibles aux conditions d'oxydoréduction car elles modifient la valence de ces éléments dans le milieu

aqueux. Par exemple, l'uranium en milieu réducteur précipite très vite sous la forme UO_2. JENSEN (1982) a montré que le potentiel rédox de nombreuses eaux souterraines était inférieur à 0 V. Il reste à mettre au point une série de tests de lixiviation en système dynamique en milieu réducteur contrôlé sur des verres dopés α pour connaître l'évolution des actinides au sein de ce type d'environnement.

En rejoignant une des conclusions de GIN (1994), plusieurs études sont à mener séparément sur l'effet d'inhibition des ions phosphates sur la dissolution du verre. D'une part, une caractérisation de la formation et la structure de gels silico-phosphatés par des méthodes d'investigation appropriées comme la Spectroscopie Infrarouge ou La Résonance Magnétique Nucléaire sont à envisager. D'autre part, il est aussi indispensable de réaliser une étude de la dissolution du verre en mode statique (mesure des vitesses initiales) et en dynamique (état stationnaire) en incluant des variations de teneurs en silice (saturation ou non) et phosphate. L'utilisation de traceurs radioactifs du phosphore serait un outil complémentaire intéressant.

Enfin, pour compléter les résultats obtenus dans ce mémoire sur les solutions issues de la lixiviation des verres dopés Np et Pu, l'étude de la pellicule d'altération fera sans doute l'objet d'un prochain travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADVOCAT T., (1991). Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique, *Thèse*, Univ. Louis Pasteur Strasbourg, 228p.

ALBERT J. J. et ORLANDINI K. A., (1981). Laboratory and field studies of the relative mobility of $^{239,240}Pu$ and ^{241}Am from lake sediments under oxic and anoxic conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1931-1939.

ALDERTON D. H. M., PEARCE J. A. et POTTS P. J., (1980). Rare earth element mobility during granite alteration : evidence from Southwest England, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49, 149-165.

ALLARD B. et BEALL G. W., (1978). Predictions of actinide species in the groundwater, In *Workshop on the environmental chemistry and research of the actinides elements*, Warrenton, Virginia, USA.

ALLARD B., KIPATSI H. et LILJENZIN J. O., (1980). Expected species of uranium, neptunium and plutonium in neutral aqueous solutions, *J. Inorg. Nucl.*, 42, 1015-1027.

ALLISON J. D., BROWN D. S. et NOVO-GRADAC K. J., (1991). MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems : version 3.0 user's manual, Environmental Protection Agency, EPA/600/3-91/021.

ANDERSSON K., (1989). Possible complex formation of actinides with organic matter and phosphate in deep groundwaters. Speciation calculations and data evaluation, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 693-700.

ANDRE-JEHAN R., (1990). Le concept de stockage géologique : qualification des formations géologiques. In *Stockage en Souterrain*, sous la direction de G. Rousset, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, 351p.

AUBOUIN J., BROUSSE R. et LEHMAN J. P., (1975). *Pétrologie*, Coll. Précis de Géologie, Dunod Ed., Paris, 718p.

BAES C. F. et MESMER R. E., (1981). The thermodynamics of cation hydrolysis, *Am. J. Sci.*, 281, 935-962.

BASKARAN M. et SANTSCHI P. H., (1993). The role of particles and colloids in the transport of radionuclides in coastal environments of Texas, *Mar. Chem.*, 43, 95-114.

BEAUFAYS R., VOLCKAERT G., PATYN J. et BONNE A., (1988). Disposal in clay formations : regional data. In *Performance Assessment of Geological Isolation Systems, Projet PAGIS*, EUR 11776 EN, 752p.

BIDOGLIO G., OFFERMANN P., DE PLANO A. et LAZZARI G. P., (1988). Influence of groundwater composition on glass leaching and actinides speciation, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, M. J. Apted et R. E. Westerman, 621-630.

BONDIETTI E. A. et SWEETON F. H., (1977). Transuranic speciation in the environment, In *Transuranics in Natural Environments*, M. G. White et P. B. Dunaway Eds., Energy Research and Development Administration, Las Vegas, p449-476.

BONNIAUD R., JOUAN A. et SOMBRET C., (1980). Large scale production of glass for high level radioactive waste, *Nucl. Chem. Waste Management*, 1, 3-16.

BONNOT-COURTOIS C. et JAFFREZIC-RENAULT N., (1992). Etude des échanges entre terres rares et cations interfoliaires de deux argiles, *Clay Miner.*, 17, 409-420.

BOURGEOIS M., (1992). Les déchets nucléaires : le programme SPIN. *Clefs CEA*, 24, 11-24.

BOUST D., (1986). Les terres rares au cours de la diagénèse des sédiments abyssaux; analogies avec un transuranien : l'américium, *Thèse*, Université de Caen.

BROOKINS D. G., (1983). Eh-pH diagrams for rare earth elements at 25°C and one bar pressure, *Geochem. J.*, 17, 223-229.

BROOKINS D. G., (1989). Aqueous goechemistry of rare earth elements, In *Review in Mineralogy Vol. 21*, B. R. Lipin et G. A. McKay Eds., The Mineralogical Society of America, Washington, 201-225.

BRUNO J., GRENTHE I. et MUÑOZ M., (1988). Studies on the radionuclide coprecipitation-solid solution formation. The $UO_{2(s)}$-$La(OH)_{3(s)}$ coprécipitation as an analogue for the $UO_{2(s)}$-$Pu(OH)_{3(s)}$ system, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, M. J. Apted et R. E. Westerman, 717-726.

BRUNO J. et SANDINO A., (1989). The solubility of amorphous and crystalline schœpite in neutral to alkaline aqueous solutions, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 871-878.

BRUNO J., CROSS J. E., EIKENBERG J. McKINLEY I. G., READ D., SANDINO A. et SELLIN P., (1991). Testing of geochemical models in the Poços de Caldas analogue study, *Poços de Caldas report n°11, Nagra NTB-29*, 75p.

BUCK E. C., BATES J. K. et FENG X., (1994). Colloid formation during the corrosion of SRL 200 glass, In *Environmental and Waste Management Issues in the Ceramic Industry II*, D. Bickford, S. Bates, V. Jain et G. Smith Eds., The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 187-197.

BUNKER B. C., (1987). Waste glass leaching : chemistry and kinetics, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management X, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, J. K. Bates et W. B. Seefeldt Eds., 493-507.

BYRNE R. H., LEE J. H. et BINGLER L. S., (1991). Rare earth element complexation by PO_4^{3-} ions in aqueous solution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2729-2735.

CANTRELL K. J., (1988). Actinide(III) carbonate complexation, *Polyhedron*, 7 [7], 573-574.

CANTRELL K. J. et BYRNE R. H., (1987). Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 597-605.

CARROLL S. A., BRUNO J., PETIT J.-C. et DRAN J.-C., (1992). Interactions of U(VI), Nd, and Th(IV) at the calcite-solution interface, *Radiochim. Acta*, 245-252.

CAUREL J., (1990). Altération hydrothermale du verre R7T7. Cinétiques de dissolution du verre à 150°C et à 250°C, rôle des phases néoformées, *Thèse*, Université de Poitiers, 151p.

CHAUDON M. L., (1992). Température maximale et minimale de l'entreposage (communication interne).

CHOPPIN G. R., (1983). Comparison of the solution chemistry of the actinides and lanthanides, *J. Less-Common Met.*, 93, 323-330.

CHOPPIN G. R. et BERTHA S. L., (1973). Lanthanide complexation : inner versus outer sphere, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1309-1312.

COME B., (1990). Un aperçu des concepts, essais et réalisations actuels en vue de l'évacuation géologique profonde des déchets radioactifs : exemple à l'étranger, *In Stockage en Souterrain*, Rousset Ed., Presses Pont et Chaussées, 169-179.

COULON H., LAJUDIE A., DEBRABANT P., ATABEK R., JORDA M. et ANDRE-JEHAN R., (1987). Choice of french clays as engineered barrier components for waste disposal, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management X, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, J. K. Bates et W. B. Seefeldt Eds., 813-824.

COWAN C. E., JENNE E. A., ROBERTSON D. E., NELSON D. M. et ABEL K. H., (1985). Transuranic chemical species in groundwater, *Report PNL-5263*, Pacific Northwest Laboratory, 56p.

DAVID F., (1986). Oxidation reduction and the thermodynamic properties of curium and heavier actinides, *In Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides Vol. 4*, A. J. Freeman et C. Keller Eds., North-Holland, 567p.

DAVID F., (1986). Thermodynamic properties of lanthanide and actinide ions in aqueous solution, *J. Less-Common Met.*, 121, 27-42.

DAVIDOV Y. P., EFREMENKOV V. M., LOPATINA T. V., VORONIC N. I. et SHATILO N. N., (1992). Sorption behaviour of radionuclides in water solutions, *Rapport*, AIEA-TECDOC-675, Vienne, 161-172.

DEARLOVE J. P. L., LONGWORTH G., IVANOVICH M., KIM J. I., DELAKOWITZ B. et ZEH P., (1991). A study of groundwater-colloids and their geochemical interactions with natural radionuclides in Gorleben aquifer systems, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 83-89.

de BAAR H. J. W., GERMAN C. R., ELDERFIELD H. et VAN GAANS P., (1988). Rare earth element distributions in anoxic waters of Cariaco Trench, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1203-1219.

DECLAUX J. P. et FREEMAN A. J., (1984). Atomic properties of the actinides, In *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides Vol. 1*, A. J. Freeman et G. H. Lander Eds., North-Holland, 515p.

DELLA MEA G., DRAN J. C., MOULIN V., PETIT J. C., RAMSAY J. D. F. et THEYSSIER M., (1992). Scavenging properties of inorganic particles toward heavy elements, *Radiochim. Acta*, **58/59**, 219-223.

DRAN J.-C., DELLA MEA G., PACCAGNELLA A., PETIT J.-C. et MENAGER M.-T., (1988). Sorption of actinide analogues on granite minerals studied by MeV ion beam techniques, *Radiochim. Acta*, **44/45**, 299-304.

EBERT W. L. et MAZER J. J., (1994). Laboratory testing of waste glass aqueous corrosion; effects of experimental parameters, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, A. Barkatt et R. A. Konynenburg Eds., 27-40.

EBERT W. L., BATES J. K., BUCK E. C., GONG M. et WOLF S. F., (1994). Disposition of actinides released from high-level waste glass, In *Environmental and Waste Management Issues in the Ceramic Industry II*, D. Bickford, S. Bates, V. Jain et G. Smith Eds., The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 231-241.

EHRET G., CROVISIER J.-L. et EBERHART J.P., (1986). A new method for studying leached glasses : analytical electron microscopy on ultramicrotomic thin sections, *J. Non Crystal. Solids*, **86**, 72-79.

EWART F. T., HOWSE R. M., THOMASON H. P., WILLIAMS S. J. et CROSS J. E., (1986). The solubility of actinides in the near-field, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, L. O. Werme Ed., 701-708.

FALCK W. E. et HOOKER P. J., (1991). Uranium solubility and solubility controls in selected Needle's Eye groundwaters, *Report DOE-HMIP-RR-91.008*, British Geological Survey, U. K., 32p.

FILLET S., (1987). Mécanismes de corrosion et comportement des actinides dans le verre nucléaire « R7T7 », *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 338p.

FILLET S., NOGUES J. L., VERNAZ E. et JACQUET-FRANCILLON N., (1986). Leaching of actinides from the french LWR reference glass, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, L. O. Werme Ed., 211-218.

FLINTOFF J. F. et HARKER A. B., (1985). Detailed processes of surface layer formation in borosilicate waste glass dissolution, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et Ewing R. C. Eds., 147-154.

GARLAND J. A. et WHITE W. B., (1985). Determination of early stages of glass dissolution by pH titration, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et Ewing R. C. Eds., 81-88.

GASCOYNE M., (1992). Geochemistry of the actinides and their daughters, In *Uranium-Series Disequilibrium. Application to Earth, Marine, and Environmental Sciences, Chap. 2*, M. Ivanovich et R. S. Harmon Eds., Oxford Science Publication, 2nd Ed.

GIN S. (1994). Etude expérimentale de l'influence d'espèces aqueuses sur la cinétique de dissolution du verre nucléaire R7T7, *Thèse*, Université de Poitiers, 215p.

GODON N., (1988). Effets des matériaux d'environnement sur l'altération du verre nucléaire R7T7 - Influence des argiles, *Thèse*, Université Orléans, 365p.

GODON N., THOMASSIN J.-H., TOURAY J.-C. et BAILLIF P., (1987). Altération du verre R7T7, destiné au confinement des produits de fission, au contact d'une eau de mer synthétique et d'eau déionisée. Données expérimentales, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **305**, Série II, 1193-1197.

GODON N., VERNAZ E., THOMASSIN J. H. et J. C. TOURAY, (1989). Effect of environmental materials on aqueous corrosion of R7T7 glass, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 97-104.

GOLDSTEIN S. J. et JACOBSEN S. B., (1988). Rare earth elements in river waters, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **89**, 35-47.

GOSSELIN D. C., SMITH M. R., LEPEL E. A. et LAUL J. C., (1992). Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1495-1505.

GRAMBOW B., (1982). The role of metal ion solubility in leaching of nuclear waste glasses, In *Scientific Basis for Radioactive Waste Management V, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 93-102.

GRAMBOW B., (1985). A general rate equation for nuclear waste glass alteration, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et Ewing R. C. Eds., 15-21.

GRAMBOW B. et STRACHAN D. M., (1984). Leach testing of waste glasses under near-saturation conditions, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, G. V. McVay Ed., 623-634.

GRAMBOW B., MÜLLER R., ROTHER A. et LUTZE W., (1991). Release of rare earth elements and uranium from glass in low pH high saline brines, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 501-506.

GRENTHE I., FUGER J., KONINGS R. J. M., LEMIRE R. J., MULLER A. B., NGUYEN-TRUNG C. et WANNER H., (1992). *Chemical Thermodynamics of Uranium*, H. Wanner et I. Forest Eds., NEA-OCDE, North-Holland, 715p.

GRIFFAULT L. Y., GASCOYNE M. KAMINENI C., KERRICH R. et VANDERGRAAF T. T., (1993). Actinide and rare earth element characteristics of deep fracture zones in the Lac du Bonnet granitic batholith, Manitoba, Canada, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 1181-1202.

GUILLAUMONT R. et ADLOFF J. P., (1992). Behaviour of environmental plutonium at very low concentration, *Radiochim. Acta*, **58/59**, 53-60.

HAAKER R., MALOW G et OFFERMANN P., (1985). The effect of phase formation on glass leaching, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et Ewing R. C. Eds., 121-128.

HELGESON H. C., (1967). Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3121-3136.

HELGESON H. C., (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures, *Am. J. Sci.*, **267**, 729-804.

HIGGO J. J., FALCK W. E. et HOOKER P. J., (1990). Sorption studies of uranium in sediment-groundwater systems from the natural analogue sites of Needle's Eye and Broubster, *Rapport CEC EUR 12891 EN*, Nuclear Science and Technology, 38p.

JACKSON K. J., (1983). Chemical and thermodynamic constraints on the transport and deposition of tin, *Thèse*, Université de Berkeley, Californie, 98p.

JENSEN S. B., (1982). Migration phenomena of radionuclides into the geosphere, *CEC Radioactive Waste Management Series Vol. 5*, EUR-7676, Harwwod Academic Publishers, Suisse, 197p.

JORDA M., (1990). Les barrières ouvragées, In *Stockage en Souterrain*, sous la direction de G. ROUSSET, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, 351p.

KAWANO M. et TOMITA K., (1992). Formation of allophane and beidellite during hydrothermal alteration of volcanic glass below 200°C, *Clays and Clay Minerals*, 40 [6], 666-674.

KAWANO M., TOMITA K. et KAMINO Y., (1993). Formation of clay minerals during low temperature experimental alteration of obsidian, *Clays and Clay Minerals*, 41 [4], 431-441.

KIM J. I., (1986). Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems, *In Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides Vol. 4*, A. J. Freeman et C. Keller Eds., North-Holland, 567p.

KIM J. I. et KANELLAKOPULOS B., (1989). Solubility products of plutonium(IV) oxide and hydroxide, Part. A, *Report RCM-00889*, Technische Univ. München, Inst. für Radiochemie, 30p, 2-18.

KIM J. I., TREIBER W., LIERSE C et OFFERMANN P., (1985). *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et R. C. Ewing Eds., 359-368.

KIM J. I., DELAKOWITZ B., KLENZE R., KOSS V., MEINRATH G., PASHALIDIS I. et WIMMER H., (1990). Intersuchung der Übertragbarkeit von Labordaten auf natürliche Verhältnisse. Thermodynamik, Speziation und in-situ Eh-Messung, *Report RCM-01390*, Technische Univ. München, Inst. für Radiochemie, 87p.

KINGSTON W. L. et WHITBECK M., (1991). Characterization of colloids found in various groundwater environments in Central and Southern Nevada, *Rapport DOE/NV/10384-36*, Water Resources Center, Reno, 136p.

KOEPPENKASTROP D. et DE CARLO E. H., (1993). Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides, *Envir. Sci. Technol.*, **27**, 1796-1802.

KRAUSKOPF K. B., (1986). Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements, *Chem. Geol.*, **55**, 323-335.

LANGMUIR D., (1978). Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 547-569.

LANGMUIR D. et HERMAN J. S., (1980). The mobility of thorium in natural waters at low temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1753-1766.

LASIC D. D., (1993). On the formation of inorganic colloid particles, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 709-713.

LEE C. T. et CLARK D. E., (1985). Electrokinetics, adsorption and colloid study of simulated nuclear waste glasses leached in aqueous solutions, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et R. C. Ewing Eds., 221-228.

LEE J. H. et BYRNE R. H., (1992). Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1127-1137.

LEE J. H. et BYRNE R. H., (1993). Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 295-302.

LEFEVRE J., (1986). Les déchets nucléaires. *Collection du CEA série synthèse*, Eyrolles Ed., Paris, 513p.

LIDE D. R., (1994). *Hanbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London.

LUTZE W., (1992). Retention of Pu, Am, Np and Tc in the corrosion of Cogema Glass R7T7 in salt solutions, *Rapport*, Contrat F12W0012, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 14p.

LUTZE W., MÜLLER R. et MONTSERRAT W., (1988). Chemical corrosion of Cogema glass R7T7 in high saline brines, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, M. J. Apted et R. E. Westerman Eds., 575-584.

MANI MATHEW P., (1987). Metal matrices for nuclear fuel waste disposal. In *The Geological Disposal of High Level Radioactive Wastes*, D. G. Brookins Ed., Theophrastus Publications, Athènes, 606p.

MARIVOET J. et BONNE A., (1988). Disposal in clay formations, In *Performance Assessment of Geological Isolation Systems, Projet PAGIS*, EUR 11776 EN, 752p.

MATKAR V. M. et PILLAI K. C., (1990). Studies on speciation of transuranics in the environment, *J. Radioanalytic. Nucl. Chem.*, **138** [1], 93-101.

MAYA L., (1983). Hydrolysis and carbonate complexation of dioxoneptunium(V) in 1.0 M $NaClO_4$ at 25°C, *Inorg. Chem.*, 22, 2093-2095.

MEINRATH G. et KIM J. I., (1989). The carbonate complexation of the Am(III) ion, *Report RCM-01089*, Technische Univ. München, Inst. für Radiochemie, 51p, 1-21.

MEUNIER A., PROUST D., BEAUFORT D., LAJUDIE A. et PETIT J.-C., (1992). Heterogeneous reactions of dioctahedral smectites in illite-smectite and kaolinite-smectite mixed-layers : applications to clay materials for engineered barriers, *Appl. Geochem.*, **Suppl. Issue No°1**, 143-150.

MICHARD A., (1989). Rare earth element systematics in hydrothermal fluids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 745-750.

MICHARD A., BEAUCAIRE C. et MICHARD G., (1987). Uranium and rare earth elements in CO_2-rich waters from Vals-les-Bains (France), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 901-909.

MIEKELEY N., COUTINHO DE JESUS H., PORTO DA SILVEIRA C. L., OSMOND K., LINSALATA P. et DEGUELDRE C., (1993). Natural series nuclide and rare-earth element studies of groundwaters from two radioactive deposits, *Rapport IAEA-R-3937-BRA*, 41-81, 343p.

MILLERO F. J., (1992). Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3123-3132.

MIYAHARA K., (1993). Sensitivity of uranium solubility to variation of ligand concentrations in groundwater, *J. Nucl. Sci. Techn.*, 30, 314-332.

MORSS L. R., (1992). Structures and stabilities of trivalent and tetravalent rare earth ions in sevenfold and eightfold coordination in fluorite-related complex oxides, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 275-281.

MORSS L. R. et WILLIAMS C. W., (1992). Enthalpies of formation of rare earth and actinide(III) hydroxydes : their acid-base relationships and estimation of their thermodynamic properties, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 283-288.

MOULIN V., ROBOUCH P., VITORGE P. et ALLARD B., (1988). Environmental behaviour of americium(III) in natural waters, *Radiochim. Acta*, 44/45, 33-37.

MOULIN V., TITS J. et OUZOUNIAN G., (1992). Actinide spéciation in the presence of humic substances in natural water conditions, *Radiochim. Acta*, 58/59, 179-190.

MULLER A. B., FRITZ B., WYMAN A. et SNELLMAN M., (1986). Chemical thermodynamic data set for minerals associated with granite, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, L. O. Werme Ed., 165-175.

NAKAYAMA S., (1990). Chemical behavior of neptunium in groundwater, *Nippon Genshiryoku Gakkai Shi.*, 32, 970-974.

NASH K. L. et CLEVELAND J. M., (1984). The thermodynamics of plutonium(IV) complexation by fluoride and its effect on plutonium(IV) speciation in natural waters, *Radiochim. Acta*, 36, 129-134.

NASH K. L., CLEVELAND J. M. et REES T. F., (1988). Speciation patterns of actinides in natural waters : a laboratory investigation, *J. Environ. Radioactivity*, 7, 131-157.

NECK V., RUNDE W., KIM J. I. et KANELLAKOPULOS B., (1994). Solid-liquid equilibrium reactions of neptunium(V) in carbonate solution at different ionic strength, *Radiochim. Acta*, 65, 29-37.

NGUYEN-TRUNG C., BEGUN G. M. et PALMER D. A., (1992). Aqueous uranium complexes. 2. Raman spectroscopic study of the complex formation of the dioxouranium(VI) ion with a variety of inorganic and organic ligands, *Inorg. Chem.*, 31 [25], 5280-5287.

NITSCHE H., MÜLLER A., STANDIFER E. M., DEINHAMMER R. S., BECRAFT K., PRUSSIN T. et GATTI R. C., (1992). Dependence of actinide solubility and speciation on carbonate concentration and ionic strength in groundwater, *Radiochim. Acta*, 27-32.

NOGUES J. L., (1984). Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission, *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 322p.

NOGUES J. L., VERNAZ E. Y., JACQUET-FRANCILLON, (1985). Nuclear glass corrosion mechanisms applied to the french LWR reference glass, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et Ewing R. C. Eds., 195-204.

NORDÉN M., ALBINSSON Y. EPHRAIM J. H. et ALLARD B., (1993). A comparative study of europium, thorium and uranium binding to an aquatic fulvic acid, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Interrante et R. T. Pabalan Eds., 759-764.

O.C.D.E., (1984). Evacuation des déchets radioactifs en formations géologique. *Rapport*, 128p.

O.C.D.E.-A.E.N. (mise à jour 1995). Thermochemical Data Base.

OLIVERA P., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E. et RODRÍGUEZ GARCÍA A., (1988). Uptake of lanthanides by vermiculite, *Clays Clay Miner.*, 36 [1], 68-72.

OLOFSSON U., BENGTSSON M. et ALLARD B., (1988). Formation and transport of americium pseudocolloids in aqueous systems, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, M. J. Apted et R. E. Westerman, 729-736.

ORLANDINI K. A., PENROSE W. R., HARVEY B. R., LOVETT M. B. et FINDLAY M. W., (1990). Colloidal behavior of actinides in a oligotrophic lake, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 706-712.

OSMOND J. K. et IVANOVICH M., (1992). Uranium-series mobilization and surface hydrology, In *Uranium-Series Disequilibrium. Application to Earth, Marine, and Environmental Sciences, Chap. 8*, M. Ivanovich et R. S. Harmon Eds., Oxford Science Publication, 2nd Ed.

ÖSTHOLS E., BRUNO J. et GRENTHE I., (1994). On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO_2 in CO_2-H_2O media, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 613-623.

PACAUD F., FILLET C., BAUDIN G. et BASTIEN-THIRY H., (1990). Characterisation of the R7T7 LWR reference glass, In *2nd International Seminar on Radioactive Waste Products*, Jülich, Allemagne, 9p.

PAULUS J. M., BONTEMS G. et SCHLEIFFER J. J., (1992). Neptunium (V and VI) exchange between silicate gels and aqueous solutions, *Appl. Clay Sci.*, 7, 71-78.

PAYNE T. E., EDIS R., SEO T., (1992). Radionuclide transport by groundwater colloids at the Koongarra uranium deposits, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 481-488.

PETIT J.-C., DRAN J.-C., TROTIGNON L., CASABONNE J.-M., PACCAGNELLA A. et DELLE MEA G., (1989). Mechanism of heavy element retention in hydrated layers formed on leached silicate glasses, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 33-40.

PHILLIPS S. L., HALE F. V. et SILVESTER L. F., (1988). Thermodynamic tables for nuclear waste isolation, an aqueous solutions database, Vol. 1, *Report NUREG/CR-4864, LBL-22860*, Lawrence Berkeley Laboratory, California, 181p.

RAI D. et SERNE R. J., (1977). Plutonium activities in soil solutions and the stability and formation of selected plutonium minerals, *J. Environ. Qual.*, 6 [1], 89-95.

RAI D., FELMY A. R., FULTON R. W. et RYAN J. L., (1992). Aqueous chemistry of Nd in borosilicate-glass/water systems, *Radiochim. Acta*, 58/59, 9-16.

RAMSAY J. D. F., (1988). The role of colloids in the release of radionuclides from nuclear waste, *Radiochim. Acta*, 44/45, 165-170.

READ D. et HOOKER P. J., (1989). The speciation of uranium and thorium at the broubster natural analogue site, Caithness, Scotland, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Lutze Ed., 763-770.

READ D. et HOOKER P., (1992). Using data from natural environments to improve models of uranium speciation in groundwaters, *J. Geochem. Explor.*, 46, 63-81.

RICOL S., (1995). Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles, *Thèse*, Paris VI.

ROTHER A., LUTZE W. et SCHUBERT-BISCHOFF P., (1992). Characterization of lanthanoid phases formed upon glass dissolution in salt solutions, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 57-64.

SANJUAN B., MICHARD A. et MICHARD G., (1988). Influence of the temperature of CO_2- rich springs on their aluminium and rare-earth element contents, *Chem. Geol.*, 68, 57-67.

SÄTMARK B. et ALBINSSON Y., (1992). Sorption of fission products on colloids. Made of naturally occuring minerals and the stability of these colloids, *Radiochim. Acta*, 58/59, 155-161.

SAUTERON J., (1965) *Les combustibles nucléaires*, Hermann, Paris, 530p.

SCHEETZ B. E., FREEBORN W. P., SMITH D. K., ANDERSON C., ZOLENSKY M. et WHITE W. B., (1985). The role of boron in monitoring the leaching of borosilicate glass waste forms, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et Ewing R. C. Eds., 129-134.

SCHOCK E. L. et HELGESON H. C., (1988). Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2009-2036.

SCHOLTZE H., (1980). *Le verre. Nature, structure et propriétés, 2ème édition*, Institut du Verre, Paris, 364p.

SCHWEINGRUBER M., (1981). Solubility and speciation calculations for U, Pu, Np, and Th in natural groundwaters : theory, thermodynamic data files, and initial applications, *EIR Report No. 449*, Eidg. Institut für Reaktorforschung Würenlingen, Switzerland, 104p.

SHADE J. W., AMES L. L. et McGARRAH J. E., (1984). Actinide and technetium sorption on iron-silicate and dispersed clay colloids, In *Geochemical Behavior of Radioactive Waste*, American Chemical Society, 67-77.

SIEGEL M. D., PHILLIPS S. L. et NITSCHE H., (1991). Compilation/validation of thermodynamic data for plutonium for nuclear waste disposal: 1. Preliminary results, *International High Level Radioactive Waste Management Conference*, American Nuclear Society, Las Vegas, 499-511.

SHIBUTANI T., YUI M. et YOSHIKAWA H., (1994). Sorption mechanism of Pu, Am et Se on sodium-bentonite, In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, A. Barkatt et R.A. Konynenburg Eds., 725-730.

SMAILOS E., ATKINSON A., DEBRUYN W., MARSH G. P., McMENAMIN T. et NAISH C.C., (1991). Corrosion of HLW containers and repository structures. In *Radioactive Waste Management and Disposal*, L. Cecille ed., Elsevier Applied Science, Londres.

SMEDLEY P. L., (1991). The geochemistry of rare earth elements in groungwater from the Carnmenellis area, southwest England, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2767-2779.

SOMBRET C. G., (1987). Waste forms for conditionning high level solutions. *In The geological disposal of high level radioactive wastes*, D. G. Brookins Ed., Theophrastus Publications S.A., Athènes, p. 69-159.

STAMMOSE D., LY J., PITSCH H. et DOLO J.-M., (1992). Sorption mechanisms of three actinides on a clayey mineral, In *Clays and Hydrosilicate Gels in Nuclear Fields*, A. Meunier Ed., Appl. Clay Sci., 7, 225-238.

STUMM W. et MORGAN J. J., (1981). *Aquatic Chemistry*, 2nd Ed.,Wiley Interscience Publication, New York, 780p.

STURCHIO N. C., MUEHLENBACHS K. et SEITZ M. G., (1986). Element redistribution during hydrothermal alteration in an active geothermal system: Yellowstone drill cores Y-7 and Y-8, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1619-1631.

SUSKI J. , AHONEN L. et NIINI H., (1991). The Palmottu Analogue Project, *Rapport YTS-78*, Geological Survey of Finland, 138p.

TANAKA S., NAGASAKI S., ITAGAKI H. et YAMAWAKI M., (1989). Speciation and retardation phenomena of neptunium in underground environments, *High Level Radioactive Waste and Spent Fuel Management, Vol. 2*, S. C. Slate, R. Kohout et A. Suzuki Eds., American Society of Mechanical Engineers, 612p, 375-382.

TAZAKI K., FYFE W. S. et VAN DER GAAST S. J., (1989). Growth of clay minerals in natural and synthetic glasses, *Clays and Clay Minerals*, 37 [4], 348-354.

TERAKADO Y., FULITANI T. et TAKADA J., (1993). Experimental study on the sorption of rare-earth elements and other trace elements during rhyolite-hydrothermal water interations, *Chem. Geol.*, 106, 317-330.

TESSIER D., LAJUDIE A. et PETIT J.-C., (1992). Relation between the macroscopic behavior of clays and their microstructural properties, *Appl. Geochem.*, Suppl. Issue No°1, 151-161.

TROTIGNON L., (1990). La corrosion aqueuse des verres borosilicatés. Nature et propriétés des couches d'altération, *Thèse*, Université Paul Sabatier, Toulouse, 161p.

TROTIGNON L., PETIT J.-C., DELLA MEA G. et DRAN J.-C., (1992). The compared aqueous corrosion of four simple borosilicate glasses : influence of Al, Ca and Fe on the formation and nature of secondary phases, *J. Nucl. Mat.*, 190, 228-246.

TURNER D. R., WHITFIELD M. et DICKSON A. G., (1981). The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm.pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 855-881.

VAN KOTE F., PERES J. M., OLIVIER M., LEWI J., ASSOULINE M. et MEJON-GOULA M. J., (1988). Enfouissement dans des formations granitiques, In *Performance Assessment of Geological Isolation Systems, Projet PAGIS*, EUR 11777 FR, 802p.

VERNAZ E., (1990). Physicochemical properties and long-term behavior of french R7T7 nuclear waste glass, In *Glass and Fine Ceramics X*, Varna, Bulgarie, 11p.

VERNAZ E., FILLET S. et JACQUET-FRANCILLON N., (1986). Les actinides dans les verres, *J. Less-Common Met.*, 121, 637-644.

VERNAZ E. Y. et GODON N., (1992). Leaching of actinides from nuclear waste glass : french experience, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. G. Sombret Ed., 19-30.

VIEILLARD P. et TARDY Y., (1984). Thermochemical properties of phosphates, In *Phosphate minerals*, J. O. Nriagu et P. B. Moore Eds., Springer-Verlag, Berlin, 171-198.

VOLCKAERT G., VAN BOSSTRAETEN C., ZEEVAERT T. et MARIVOET J., (1988). Input Data. Disposal in clay formations : regional data. In *Performance Assessment of Geological Isolation Systems, Projet PAGIS*, EUR 11776 EN, 752p.

VUORINEN U. et LEINO-FORSMAN H., (1992). Solubility and speciation calculations (EQ3/6) for the elements of importance in TVO-92, *Rapport YJT-92-11*, Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, 74p.

WAGMAN D. D., EVANS W. H., PARKER V. B., SCHUMM R. H., HALOW I, BAILEY S. M., CHURNEY K. L. et NUTTALL R. L., (1982). The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C_1 et C_2 organic substances in SI units, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11, Suppl. n°2, 1-392.

WAITE T. D., DAVIS J. A., PAYNE T. E., WAYCHUNAS G. A. et XU N., (1994). Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite : application of a surface complexation model, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 5465-5478.

WANNER H., (1985). Modelling radionuclide speciation and solubility limits in the near-field of a deep repository, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C. M. Jantzen, J. A. Stone et R. C. Ewing Eds., 509-516.

WARD J. W., (1983). Electronic structure and bonding in transuranics : comparison with lanthanides, *J. Less-Common Met.*, 93, 279-292.

WERME L., BJÖRNER I. K., BART G., ZWICKY H. U., GRAMBOW B., LUTZE W., EWING R. C. et MAGRABI C., (1990). Chemical corrosion of highly radioactive borosilicate nuclear waste glass under simulated repository conditions, *J. Mater. Res.*, 5 [5], 1130-1146.

WOOD S. A., (1990a). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters, *Chem. Geol.*, 82, 159-186.

WOOD S. A., (1990b). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure, *Chem. Geol.*, 88, 99-125.

ZARZYCKI J., (1982). *Les verres et l'état vitreux*, Masson Ed., Paris, 391p.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Répartition des différents isotopes produits lors de la fission de l'^{235}U en fonction des masses atomiques

Figure 2 : Schéma type d'un site de stockage souterrain des déchets de haute activité en milieu géologique profond.

Figure 3 : Représentation schématique en deux dimensions d'un réseau vitreux silicaté dans lequel sont incorporés des alcalins (d'après SCHOLTZE, 1980).

Figure 4 : Représentation schématique de l'hydratation du verre avec extraction préférentielle des alcalins. Stade initial de l'altération du verre borosilicaté . Alcalinisation de la solution par l'apparition des ions hydroxyde.

Figure 5 : Représentation schématique de la dissolution du réseau borosilicaté par rupture des liaisons Si-O-Si. Formation des molécules $Si(OH)_4$.

Figure 6 : Schéma simplifié de la pellicule d'altération qui se forme à la surface du verre R7T7 en condition de corrosion aqueuse. A : verre sain, B : gel alumino-silicaté, C : phases cristallisées. D'après BUCK et al. (1994).

Figure 7 : Eau souterraine de type (1). Diagrammes de spéciation de La, Ce et Nd à 25 et 90°C en fonction du pH. $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M, $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma SO_4 = 10^{-3}$ M, $\Sigma F = 10^{-6}$ M, $\Sigma Cl = 10^{-1}$ M, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

Figure 8 : Eau souterraine de type (2). Diagrammes de spéciation de La, Ce et Nd à 25 et 90°C en fonction du pH. $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-2}$ M, $\Sigma SO_4 = 10^{-3}$ M, $\Sigma F = 10^{-3}$ M, $\Sigma Cl = 10^{-2}$ M, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

Figure 9 : Eau souterraine de type (3). Diagrammes de spéciation de La, Ce et Nd à 25 et 90°C en fonction du pH. $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M, $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma SO_4 = 10^{-4}$ M, $\Sigma F = 10^{-6}$ M, $\Sigma Cl = 2.10^{-4}$ M, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

Figure 10 : Diagrammes de spéciation du lanthane à 90°C en fonction du ligand et selon sa molarité en solution. $\Sigma PO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-5} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma CO_3 = \Sigma SO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Figure 11 : Diagrammes de spéciation du lanthane à 90°C en fonction du ligand et selon sa molarité en solution. $\Sigma F = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma Cl = 3.10^{-2}$, 5.10^{-3} et 2.10^{-4} mol.L^{-1} , $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Figure 12 : Domaines de stabilité des phases solides $Nd(OH)_3$, $Nd(PO_4)$, $Nd_2(CO_3)_3$ et $NdOHCO_3$, Am^{3+} représente les espèces aqueuses. D'après les données de RUNDE et al. (1992) pour le pK_s des phases carbonatées. Calculs des pK_s des phases hydroxylées et phosphatées d'après les données thermodynamiques de MULLER (1985) et PHILLIPS et al. (1988). $pCO_2 = 10^{-3,5}$, $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ mol.L^{-1}.

Figure 13 : Diagramme d'équilibre Eh-pH de l'uranium à 25°C et $pCO_2 = 10^{-3,5}$ atm (JENSEN, 1982). Les conditions naturelles aquatiques sont encadrées par le parallélogramme.

Figure 14 : Diagramme d'équilibre Eh-pH du neptunium à 25°C et $pCO_2 = 10^{-3,5}$ atm (KIM, 1985). Les conditions naturelles aquatiques sont encadrées par le parallélogramme.

Figure 15 : Diagramme d'équilibre Eh-pH du plutonium à 25°C et $pCO_2 = 10^{-3,5}$ atm (KIM, 1985). Les conditions naturelles aquatiques sont encadrées par le parallélogramme.

Figure 16 : Diagramme d'équilibre Eh-pH de l'américium à 25°C et $pCO_2 = 10^{-3,5}$ atm (KIM, 1985). Les conditions naturelles aquatiques sont encadrées par le parallélogramme.

Figure 17 : Energies libres de Gibbs $\Delta G_f°$ des complexes hydroxylés de différents actinides en fonction du nombre de ligands (OH^-) liés au complexe considéré (d'après la Thermochemical Data Base de l'OCDE-AEN).

Figure 18 : Enthalpie de formation $\Delta H_f°$ de plusieurs complexes d'uranyle (UO_2^{2+}) en fonction de leur énergie libre (d'après les données de GRENTHE et al., 1992).

Figure 19 : Domaine de stabilité de l'uraninite cristallisée et amorphe (calculé d'après les données de GRENTHE et al., 1992).

Figure 20 : Domaine de stabilité de la schoepite cristallisée et amorphe (calculé d'après les données de BRUNO et SANDINO, 1989).

Figure 21 : Domaine de stabilité de la thorianite cristallisée (D'après les données de ÖSTHOLS et al., 1994).

Figure 22 : Domaines de stabilité de l'oxydes $PuO_{2(cr)}$ et hydroxyde $Pu(OH)_{4(am)}$ de Pu(IV).(d'après les données de KIM et KANELLAKOPULOS, 1989; et SIEGEL et al., 1991).

Figure 23 : Domaines de stabilité des hydroxydes du Pu(III), Pu(V) et Pu(VI) (d'après les données de RAI et SERNE, 1977; SIEGEL et al., 1991 et SCHWEINGRUBER, 1981).

Figure 24 : Domaines de stabilité de l'oxyde et hydroxyde de Np(IV) (calculs d'après les données de PHILLIPS et al., 1988 et SCHWEINGRUBER, 1981).

Figure 25 : Domaine de stabilité du composé solide $NaNpO_2CO_3$ avec $[Na^+]=10^{-4}$ M, $[CO_3]_t=5.10^{-3}$ M (d'après les données de NECK et al., 1994).

Figure 26 : Domaines de stabilité des composés solides $Am_2(CO_3)_3$ et $AmOHCO_3$ (d'après les données de MEINRATH et KIM, 1989). $pCO_2 = 10^{-3,5}$ atm.

Figure 27 : Domaine de stabilité de l'hydroxyde $Am(OH)_3$ (d'après les données de EWART et al., 1986).

Figure 28 : Diagramme de spéciation de U(VI), Th(IV), Np(V), Pu(IV) et Am(III) à 25°C. $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M, $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma SO_4 = 10^{-4}$ M, $\Sigma F = 10^{-6}$ M, $\Sigma Cl = 2.10^{-4}$ M, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

Figure 29 : Diagramme de spéciation de U(VI), Th(IV), Np(V), Pu(IV) et Am(III) à 25°C. $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-2}$ M, $\Sigma SO_4 = 10^{-3}$ M, $\Sigma F = 10^{-3}$ M, $\Sigma Cl = 10^{-2}$ M, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

Figure 30 : Diagramme de spéciation de U(VI), Th(IV), Np(V), Pu(IV) et Am(III) à 25°C. $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M, $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma SO_4 = 10^{-3}$ M, $\Sigma F = 10^{-6}$ M, $\Sigma Cl = 10^{-1}$ M, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

Figure 31 : Diagrammes de spéciation de l'uranium(VI) à 25°C. $\Sigma U = 10^{-7}$ mol.L^{-1}, $\Sigma PO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-5} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.L^{-1}, $\Sigma SO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.l^{-1}, $\Sigma F = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma Cl = 3.10^{-2}$, 5.10^{-3} et 10^{-4} mol.L^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

Figure 32 : Diagrammes de spéciation du thorium(IV) à 25°C. $\Sigma Th = 10^{-8}$ mol.L^{-1}, $\Sigma PO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-5} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.L^{-1}, $\Sigma SO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.L^{-1}, $\Sigma F = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma Cl = 3.10^{-2}$, 5.10^{-3} et 10^{-4} mol.L^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

Figure 33 : Diagrammes de spéciation du neptunium(V) à 25°C. $\Sigma Np = 10^{-8}$ mol.L^{-1}, $\Sigma PO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-5} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.L^{-1}, $\Sigma SO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.L^{-1}, $\Sigma F = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma Cl = 3.10^{-2}$, 5.10^{-3} et 10^{-4} mol.L^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

Figure 34 : Diagrammes de spéciation du plutonium(IV) à 25°C. $\Sigma Pu = 10^{-8}$ mol.L^{-1}, $\Sigma PO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-5} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.L^{-1}, $\Sigma SO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.L^{-1}, $\Sigma F = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma Cl = 3.10^{-2}$, 5.10^{-3} et 10^{-4} mol.L^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

Figure 35 : Diagrammes de spéciation de l'américium(III) à 25°C. $\Sigma Am = 10^{-8}$ mol.L^{-1}, $\Sigma PO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-5} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma CO_3 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.L^{-1}, $\Sigma SO_4 = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-5} mol.L^{-1}, $\Sigma F = 5.10^{-3}$, 10^{-4} et 10^{-6} mol.L^{-1}, $\Sigma Cl = 3.10^{-2}$, 5.10^{-3} et 10^{-4} mol.L^{-1}, $H_4SiO_4 = 10^{-3}$ M.

Figure 36 : Corrélation entre la première constante d'hydrolyse β_1 et le rapport de la charge z avec le rayon électrostatique r pour différents cations. D'après SCHOCK et HELGESON (1988) et d'après les données thermodynamiques de l'Annexe I.

Figure 37 : Schéma du protocole expérimental de lixiviation du verre nucléaire inactif type R7T7 en système dynamique et techniques de prélèvements et filtrations.

Figure 38 : Evolution des vitesses de lixiviation (solutions non filtrées) pour Si, B, Na et Li, ainsi que du pH à 90°C. Lixiviation de poudre de verre en présence de 10^{-6} mol.L^{-1} de Na_2HPO_4, pendant 30 jours à pH initial imposé à 8.

Figure 39 : Evolution des vitesses de lixiviation (solutions non filtrées) pour Si, B, Na et Li, ainsi que du pH à 90°C. Lixiviation de poudre de verre en présence de 10^{-4} mol.L^{-1} de $NaHCO_3$, pendant 30 jours à pH initial imposé à 8.

Figure 40 : Evolution des vitesses de lixiviation (solutions non filtrées) pour Si, B, Na et Li, ainsi que du pH à 90°C. Lixiviation de poudre de verre en présence de 10^{-4} mol.L^{-1} de Na_2SO_4, pendant 30 jours à pH initial imposé à 8.

Figure 41 : Evolution des vitesses de lixiviation du zinc et du fer pour chaque réacteur et son double. Lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, sur 30 jours avec pH initial imposé à 8.

Figure 42 : Evolution des vitesses de lixiviation du zinc et du fer pour chaque réacteur et son double. Lixiviation en présence de $NaHCO_3$ à 10^{-4} mol.L^{-1}, sur 30 jours avec pH initial imposé à 8.

Figure 43 : Evolution des vitesses de lixiviation du zinc et du fer pour chaque réacteur et son double. Lixiviation en présence de Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}, sur 30 jours avec pH initial imposé à 8

Figure 44 : Evolution des vitesses de lixiviation du lanthane, cérium et néodyme pour chaque réacteur. Lixiviation sur 30 jours en présence respectivement de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ à 10^{-4} mol.L^{-1} et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8.

Figure 45 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} M. Réacteur 1 = losanges blancs, réacteur 2 = losange noirs. Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

Figure 46 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de $NaHCO_3$ à 10^{-4} M. Réacteur 1 = losanges blancs, réacteur 2 = losange noirs. Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

Figure 47 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2SO_4 à 10^{-4} M. Réacteur 1 = losanges blancs, réacteur 2 = losange noirs. Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

Figure 48 : Evolution des vitesses de lixiviation de l'uranium et du thorium pour chaque réacteur. Lixiviation sur 30 jours en présence respectivement de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ à 10^{-4} mol.L^{-1} et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8.

Figure 49 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) U/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} M, $NaHCO_3$ à 10^{-4} M et Na_2SO_4 à 10^{-4} M. Réacteur 1 = losanges blancs, réacteur 2 = losange noirs. Les droites symbolisent le rapport Th/U dans le verre.

Figure 50 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} M, $NaHCO_3$ à 10^{-4} M et Na_2SO_4 à 10^{-4} M. Réacteur 1 = losanges blancs, réacteur 2 = losange noirs. Les droites symbolisent le rapport Th/La dans le verre.

Figure 51 : Evolution des vitesses de lixiviation de Si, Na, B et Li et pH à 90°C en fonction du temps exprimé en jours. Lixiviations en présence de solutions Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}.

Figure 52 : Evolution des vitesses de lixiviation de Fe et Zn, lixiviation sur 60 jours en présence de solutions Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.l^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}, pH initial imposé à 8. Solutions non filtrées.

Figure 53 : Evolution des vitesses de lixiviation des terres rares La, Ce et Nd ainsi que des actinides U et Th. Lixiviation sur 60 jours en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}. pH initial imposé à 8. Solutions non filtrées.

Figure 54 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimés en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}. Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

Figure 55 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimés en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de $NaHCO_3$ à 10^{-4} mol.L^{-1}. Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

Figure 56 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimés en $\mu g.L^{-1}$, lixiviation en présence de Na_2SO_4 à 10^{-4} $mol.L^{-1}$. Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

Figure 57 : Représentation graphique de la répartition en pourcentage massique des fractions des terres rares La, Ce et Nd et des actinides U et Th retenues par la filtration à 0,45 µm, par l'ultrafiltration à 1,8 nm et la fraction dissoute inférieure à 1,8 nm. Lixiviation sur 60 jours en présence de solutions Na_2HPO_4 à 10^{-6} $mol.L^{-1}$, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} $mol.L^{-1}$.

Figure 58 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) U/Th exprimées en $\mu g.L^{-1}$, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} $mol.L^{-1}$, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} $mol.L^{-1}$. Les droites symbolisent le rapport Th/U dans le verre.

Figure 59 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Th exprimées en $\mu g.L^{-1}$, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} $mol.L^{-1}$, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} $mol.L^{-1}$. Les droites symbolisent le rapport Th/La dans le verre.

Figure 60 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) Ce/Th exprimées en $\mu g.L^{-1}$, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} $mol.L^{-1}$, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} $mol.L^{-1}$. Les droites symbolisent le rapport Th/La dans le verre.

Figure 61 : Evolution des vitesses de lixiviation de Si, B, Li et Mo et pH à 90°C en fonction du temps exprimé en jours. Lixiviation sur 30 jours en présence de solutions NaF à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ et NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} $mol.L^{-1}$.

Figure 62 : Evolution des vitesses de lixiviation de Fe et Zn, lixiviation sur 30 jours en présence de solutions NaF à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ et NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} $mol.L^{-1}$, pH initial imposé à 8.

Figure 63 : Evolution des vitesses de lixiviation des terres rares lanthane, cérium et néodyme et des actinides uranium et thorium. Lixiviation sur 30 jours en présence de NaF à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ et NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} $mol.L^{-1}$.

Figure 64 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimées en $\mu g.L^{-1}$, lixiviation en présence de NaF à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ et NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} $mol.L^{-1}$. Les droites symbolisent les rapports Nd/La et Ce/La dans le verre.

Figure 65 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) U/Th exprimées en $\mu g.l^{-1}$, lixiviation en présence de NaF à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ et NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} $mol.L^{-1}$. Les droites symbolisent les rapports Th/U dans le verre.

Figure 66 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Th exprimées en $\mu g.L^{-1}$, lixiviation en présence de NaF à 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ et NaCl à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} $mol.L^{-1}$. Les droites symbolisent les rapports Th/La dans le verre.

Figure 67 : Evolution des vitesses de lixiviation de la silice du bore et du lithium en fonction de la concentration de l'anion présent dans la solution altérante. Losanges = ions phosphates, carrés = ions carbonates, triangles = ions sulfates, cercles = ions fluor, croix = ions chlorures.

Figure 68 : Diagrammes de stabilité d'hydroxydes, phosphates et carbonates de néodyme. Les losanges, carrés et triangles représentent les concentrations en néodyme mesurées dans les solutions ultrafiltrées respectivement phosphatées, carbonatées et sulfatées du test 2 (Na_2HPO_4 à 10^{-6} $mol.L^{-1}$, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} $mol.L^{-1}$). $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M.

Figure 69 : Diagrammes de stabilité d'oxydes et d'hydroxydes de thorium. Les losanges, carrés et triangles représentent les concentrations en thorium mesurées dans les solutions ultrafiltrées respectivement phosphatées, carbonatées et sulfatées du test 2 (Na_2HPO_4 à 10^{-6} $mol.l^{-1}$, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} $mol.l^{-1}$). $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M.

Figure 70 : Diagramme de comparaison des vitesses de lixiviation du bore avec les facteurs de rétention du lanthane pour les tests 1, 2 et 3. Solutions phosphatées à 10^{-6} mol.L^{-1}, solutions carbonatées et sulfatées à 10^{-4} mol.L^{-1}, solutions fluorées à 5.10^{-3} mol.L^{-1} et solutions chlorées à 5.10^{-3} et 3.10^{-2} mol.L^{-1}.

Figure 71 : Accumulations relatives (%) de différents éléments, calculées à partir des mesures de masse d'oxyde obtenues par microanalyse à la sonde EDS pour les trois pastilles altérées. Lixiviation à 90°C en présence de Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ à 10^{-4} mol.L^{-1} et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1} . Les valeurs ont été normées par rapport à la silice.

Figure 72: Domaines de stabilité de quelques phases solides uranifères à 25°C, établis d'après les données thermodynamiques de l'Annexe I-5. Le rectangle représente le domaine pH-concentration dans lequel sont placées les mesures expérimentales de l'uranium dissous.

Figure 73 : Diagrammes de stabilité de la shœpite amorphe et cristallisée. Les losanges, carrés et triangles représentent les concentrations en uranium mesurées dans les solutions ultrafiltrées respectivement phosphatées, carbonatées et sulfatées du test 2 (Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.L^{-1}, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.L^{-1}). $\Sigma CO_3 = 10^{-4}$ M, $\Sigma PO_4 = 10^{-6}$ M.

Figure 74 : Evolution des vitesses de lixiviation de Si, B, Li et Mo et pH à 90°C en fonction du temps exprimé en jours. Comparaison entre solution lixiviantes Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} et 10^{-5} mol.L^{-1}. Les vitesses sont exprimées en 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}. Solutions non filtrées.

Figure 75 : Diagramme de comparaison entre la concentration en ions OH^- en mol.L^{-1} et les vitesses de lixiviation du bore exprimées en 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}. Solutions non filtrées.

Figure 76 : Evolution des vitesses de lixiviation de Fe et Zn, lixiviation sur 60 jours en présence de solutions Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} et 10^{-5} mol.L^{-1}, pH initial imposé à 8. Solutions non filtrées.

Figure 77 : Evolution des vitesses de lixiviation du lanthane, cérium et néodyme. Lixiviation sur 60 jours en présence respectivement de Na_2HPO_4,, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} et 10^{-5} mol.L^{-1}, à pH imposé à 8. Solutions non filtrées.

Figure 78 : Diagramme de comparaison entre les pertes de masses normalisées en bore et en lanthane. Solutions non filtrées. Lixiviation en présence de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} et 10^{-5} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8.

Figure 79 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 à 5.10^{-3} M (losanges blancs) et à 10^{-5} M (losange noirs). Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

Figure 80 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de $NaHCO_3$ à 5.10^{-3} M (losanges blancs) et à 10^{-5} M (losange noirs). Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

Figure 81 : Comparaison des concentrations (solutions non filtrées) La/Nd et La/Ce exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M (losanges blancs) et à 10^{-5} M (losange noirs). Les droites symbolisent le rapport Nd/La et Ce/La dans le verre.

Figure 82 : Représentation graphique de la répartition en pourcentage des fractions des terres rares La, Ce et Nd et des actinides U et Th retenues par la filtration à 0,45 µm, retenues par l'ultrafiltration à 1,8 nm et la fraction dissoute inférieure à 1,8 nm. Lixiviation sur 60 jours en présence de solutions Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1} et 10^{-5} mol.L^{-1}.

Figure 83 : Evolution des vitesses de lixiviation de l'uranium et du thorium. Lixiviation sur 60 jours en présence respectivement de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} et 10^{-5} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8. Solutions non filtrées.

Figure 84 : Diagramme de comparaison entre les vitesses de lixiviation en bore et en uranium. Solutions non filtrées. Lixiviation en présence de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} et 10^{-5} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8. La taille des figurés comprend les incertitudes de mesure.

Figure 85 : Comparaison des concentrations non filtrées U/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M (losanges blancs) et 10^{-5} M (losange noirs). Les droites symbolisent le rapport Th/U dans le verre.

Figure 86 : Comparaison des concentrations non filtrées La/Th exprimées en µg.L^{-1}, lixiviation en présence de Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M (losanges blancs) et 10^{-5} M (losange noirs). Les droites symbolisent le rapport Th/La dans le verre.

Figure 87 : Diagrammes de comparaison des vitesses de lixiviation de Si, B et Li en fonction de la molarité des différentes solutions altérantes : Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M et 10^{-5} M.

Figure 88 : Vitesses de lixiviation du lanthane en fonction de la molarité des différentes solutions altérantes : Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M et 10^{-5} M.

Figure 89 : Vitesses de lixiviation du thorium en fonction de la molarité des différentes solutions altérantes : Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M et 10^{-5} M.

Figure 90 : Vitesses de lixiviation de l'uranium en fonction de la molarité des différentes solutions altérantes : Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} M et 10^{-5} M.

Figure 91 : Accumulations relatives (%) de différents éléments, calculées à partir des mesures de masse d'oxyde obtenues par microanalyse à la sonde EDS pour les trois pastilles altérées. Lixiviation à 90°C en présence de Na_2HPO_4,, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1} . Les valeurs ont été normées par rapport à la silice.

Figure 92 : Evolution du facteur de rétention FR du lanthane en fonction des variations des concentrations en ions phosphates, carbonates et sulfates dans les solutions lixiviantes. Résultats des tests 2, 3 et 4. Losanges = solutions phosphatées, carrés = solutions carbonatées, triangles = solutions sulfatées, rond = solution fluorée, croix = solution chlorée.

Figure 93 : Evolution du facteur de rétention FR du thorium en fonction des variations des concentrations en ions phosphates, carbonates et sulfates dans les solutions lixiviantes. Résultats des tests 2, 3 et 4. Losanges = solutions phosphatées, carrés = solutions carbonatées, triangles = solutions sulfatées, rond = solution fluorée, croix = solution chlorée.

Figure 94 : Evolution du facteur de rétention FR de l'uranium en fonction des variations des concentrations en ions phosphates, carbonates et sulfates dans les solutions lixiviantes. Résultats des tests 2, 3 et 4. Losanges = solutions phosphatées, carrés = solutions carbonatées, triangles = solutions sulfatées, rond = solution fluorée, croix = solution chlorée.

Figure 95 : Représentation schématique du protocole de lixiviation des verres dopés α en boîtes-à-gants. 1. Broyeuse à boulets. 2. Bacs à ultrasons. 3. Tamiseuse. 4. Solutions initiales en cubitainers déformables. 5. Pompe péristaltique. 6. Réacteurs de lixiviation. 7. Récipient de prélèvements. 8. Pesée. 9. Stockage des échantillons. 10. Evacuation des lixiviats après comptage de l'activité.

Figure 96 : Evolution des vitesses de lixiviation de Si, B, Li et Mo et le pH à 90°C en fonction du temps. Lixiviation de verre dopés Np sur 30 jours à pH initial imposé à 8 en présence de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}.

Figure 97 : Test Np. Evolution des vitesses de lixiviation de Fe et Zn, lixiviation sur 30 jours en présence de solutions Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, pH initial imposé à 8.

Figure 98 : Evolution des vitesses de lixiviation du neptunium. Lixiviation sur 30 jours en présence de Na_2HPO_4,, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8. Solutions non filtrées.

Figure 99 : Représentation graphique de la répartition en pourcentage des fractions du Np retenues par la filtration à 0,45 µm, retenues par l'ultrafiltration à 1,8 nm et la fraction dissoute inférieure à 1,8 nm. Lixiviation sur 30 jours en présence de solutions Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}.

Figure 100 : Diagramme de comparaison des valeurs moyennes de $V_{(B)}$ et $V_{(Np)}$ calculées pour les solutions non filtrées, lixiviation en présence de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}.

Figure 101 : Diagramme de stabilité deux phases solides, un hydroxyde et un carbonate sodique de neptunium(V) à 25°C. Comparaison avec les concentrations en Np mesurées sur les solutions ultrafiltrées phosphatées, carbonatées et sulfatées.

Figure 102 : Evolution des vitesses de lixiviation de Si, B, Li et Mo et le pH à 90°C en fonction du temps. Lixiviation de verre dopés Pu sur 30 jours à pH initial imposé à 8 en présence de Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}.

Figure 103 : Test Pu: Evolution des vitesses de lixiviation de Fe et Zn, lixiviation sur 30 jours en présence de solutions Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, pH initial imposé à 8.

Figure 104 : Evolution des vitesses de lixiviation du plutonium. Lixiviation sur 30 jours en présence de Na_2HPO_4,, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}, à pH initial imposé à 8. Solutions non filtrées.

Figure 105 : Représentation graphique de la répartition en pourcentage des fractions du Pu retenues par la filtration à 0,45 µm, retenues par l'ultrafiltration à 1,8 nm et la fraction dissoute inférieure à 1,8 nm. Lixiviation sur 30 jours en présence de solutions Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.L^{-1}.

Figure 106 : Fraction du plutonium (exprimée en pourcentage de la quantité totale de Pu en solution) piégées par des particules de taille supérieure à 0,45 µm en fonction des concentrations de Pu mesurées dans les lixiviats non filtrés.

Figure 107 : Diagramme de stabilité deux phases solides, un oxyde et un hydroxyde amorphe de plutonium(IV) à 25°C. Comparaison avec les concentrations en Pu mesurées sur les solutions ultrafiltrées phosphatées, carbonatées et sulfatées.

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : EXEMPLE DE COMPOSITION D'UN COMBUSTIBLE IRRADIE (Retraitement, 3 ans après déchargement du réacteur, UO_2 à 3,5 % ^{235}U, , taux de combustion 33000 MWJ.t^{-1}, d'après BOURGEOIS, 1992)

TABLEAU 2 : QUANTITES DES PRINCIPAUX ISOTOPES DES ACTINIDES ET DE PRODUITS DE FISSION A VIE LONGUE FORMES DANS LE COMBUSTIBLE REP DE REFERENCE. (D'après BOURGEOIS, 1992)

TABLEAU 3 : PERIODE ET ACTIVITE DE QUELQUES PF ET ACTINIDES. (d'après J. LEFEVRE, 1986)

TABLEAU 4 : DIMENSIONS PHYSIQUES DU COLIS DE DECHETS APRES VITRIFICATION ET MISE EN CONTENEUR. (D'après VAN KOTE et al., 1988)

TABLEAU 5 : ANALYSES CHIMIQUES DES EAUX PRELEVEES D'UN FORAGE DANS LE MASSIF D'AURIAT (CREUSE ET HAUTE-VIENNE). Données de VAN KOTE et al., 1988.

TABLEAU 6 : ANALYSES CHIMIQUES DES EAUX D'AQUIFERES PRELEVEES SOUS ET DANS L'ARGILE DE BOOM (SITE DE MOL ET BALEN, BELGIQUE). Données de BEAUFAYS et al., 1988.

TABLEAU 7 : COMPOSITION DE LA FRITTE ET DU VERRE R7T7 SIMULE, EN % DE MASSE D'OXYDE. En encadré, les terres rares et les actinides. Le verre contient 11,25 % de produits de fission et 0,85 % d'actinides.

TABLEAU 8 : LISTE DES PRODUITS D'ALTERATION POTENTIELS POUVANT APPARAITRE A LA SURFACE DU VERRE LORS D'UNE CORROSION AQUEUSE. D'après WERME et al. (1990)

TABLEAU 9 : CONFIGURATION ELECTRONIQUE REELLE DES TERRES RARES

TABLEAU 10 : POTENTIELS REDOX POUR QUELQUES COUPLES DE TERRES RARES. (LIDE, 1994)

TABLEAU 11: CONCENTRATIONS MOYENNES DANS LES EAUX NATURELLES DE QUELQUES TERRES RARES. D'après [a] GOLDSTEIN et JACOBSEN (1988) et [b] SMEDLEY (1991).

TABLEAU 12 : COMPLEXES INORGANIQUES ET ORGANIQUES DE TERRES RARES. D'après BROOKINS (1989).

TABLEAU 13 : QUELQUES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES RELATIVES AU LANTHANE, CERIUM ET NEODYME

TABLEAU 14 : CONCENTRATIONS DES ESPECES ANIONIQUES INTRODUITES DANS DES SOLUTIONS SIMULEES POUR LES TESTS DE SPECIATION DES TERRES RARES. LE PH VARIE DE 5 A 10.

TABLEAU 15 : CONFIGURATION ELECTRONIQUE REELLE DES ACTINIDES. D'après LIDE (1994).

TABLEAU 16 : PERIODE ET ABONDANCE DES ISTOPES NATURELS DE L'URANIUM ET DU THORIUM

TABLEAU 17 : VALENCES OBSERVEES ET, EN GRAS, CELLES STABLES DANS LES EAUX NATURELLES (D'après les études de ALLARD et al., 1980 et DAVID, 1986)

TABLEAU 18 : POTENTIELS D'OXYDO-REDUCTION POUR QUELQUES COUPLES D'ACTINIDES. [a] : LIDE (1994); [b] Calculé à partir des données thermodynamiques de PHILLIPS et al. (1988).

TABLEAU 19 : MOYENNE DES CONCENTRATIONS EN $\mu g.L^{-1}$ DE U ET Th DANS LES EAUX NATURELLES
(D'après [a] GASCOYNE, 1992; [b] LANGMUIR et HERMAN, 1980)

TABLEAU 20 : CONCENTRATIONS DE Pu ET Am DANS LES EAUX NATURELLES (D'après [a] GUILLAUMONT et ADLOFF, 1992; [b] MATKAR et PILLAI, 1990; [c] BONDIETTI et SWEETON, 1976; [d] ALBERTS et ORLANDINI, 1981; [e] COWAN et al., 1985)

TABLEAU 21 : CONCENTRATIONS IONIQUES EN $mol.L^{-1}$ DES 12 SOLUTIONS ALTERANTES SYNTHETIQUES RETENUES POUR NOTRE ETUDE.

TABLEAU 22 : PARAMETRES INTRINSEQUES DES EXPERIENCES DE LIXIVIATION DU VERRE TYPE R7T7 INACTIF EN SYSTEME DYNAMIQUE. S/V CONSTANT EGAL A 14,3 cm^{-1}.

TABLEAU 23 : TEST 1, MOYENNE DES PERTES DE MASSES NORMALISEES POUR Si, Na, B ET Li ET pH MOYEN POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE.

TABLEAU 24 : TEST 1, MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Zn, Fe, Ca ET Sr POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE.

TABLEAU 25 : REPARTITION EN POURCENTAGE DU ZINC ET DU FER ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS (CF. TAB. 22).

TABLEAU 26 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR LES TERRES RARES La, Ce ET Nd DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TABLEAU 27 : REPARTITION EN POURCENTAGE DE La, Ce ET Nd ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS (CF. TAB. 22)

TABLEAU 28 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR LES ACTINIDES U ET Th DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TABLEAU 29 : REPARTITION EN POURCENTAGE DE U ET Th ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS (CF. TAB. 22).

TABLEAU 30 : TEST 2, MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Si, Na, B ET Li ET pH MOYEN POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE A 10^{-4} M ($NaHCO_3$ ET Na_2SO_4) ET 10^{-6} M (Na_2HPO_4). SOLUTIONS NON FILTREES.

TABLEAU 31 : TEST 2, MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Zn, Fe, Ca ET Sr POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE.

TABLEAU 32 : REPARTITION EN POURCENTAGE DU ZINC ET DU FER ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS.

TABLEAU 33 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR LES TERRES RARES La, Ce ET Nd DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TABLEAU 34 : REPARTITION EN POURCENTAGE DES TERRES RARES La, Ce ET Nd ENTRE FRACTION SUPERIEURE A 0,45 µm, COMPRISE ENTRE 0,45 µm ET 1,8 nm ET LA FRACTION DISSOUTE. MOYENNE DES FILTRATIONS.

TABLEAU 35 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR LES ACTINIDES U ET Th DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TABLEAU 36 : REPARTITION EN POURCENTAGE DES ACTINIDES U ET Th ENTRE FRACTION SUPERIEURE A 0,45 µm, COMPRISE ENTRE 0,45 µm ET 1,8 nm ET LA FRACTION DISSOUTE. MOYENNE DES FILTRATIONS.

TABLEAU 37 : MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Si, B, Li ET Mo ET pH MOYEN POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE A 5.10^{-3} M (NaF ET NaCl) ET 3.10^{-2} M (NaCl). SOLUTIONS NON FILTREES.

TABLEAU 38 : TEST 3, MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Zn, Fe, Ca ET Sr POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE.

TABLEAU 39 : REPARTITION EN POURCENTAGE DU ZINC ET DU FER ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS.

TABLEAU 40 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR LES TERRES RARES La, Ce ET Nd DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TABLEAU 41 : REPARTITION EN POURCENTAGE DES TERRES RARES La, Ce ET Nd ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS.

TABLEAU 42 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR LES ACTINIDES U ET Th DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TABLEAU 43 : REPARTITION EN POURCENTAGE DES ACTINIDES U ET Th ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS.

TABLEAU 44 : EQUIDISTANCES (Å) MESUREES A PARTIR DES DONNEES DE MICRO-DIFFRACTION ELECTRONIQUE. MOYENNE DE PLUSIEURS CLICHES POUR CHAQUE SOLUTION LIXIVIANTE.

TABLEAU 45 : MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Si, B, Li ET Mo ET pH MOYEN POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE A 5.10^{-3} ET 10^{-5} M. SOLUTIONS NON FILTREES.

TABLEAU 46 : TEST 4, MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Zn, Fe, Ca ET Sr POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE. SOLUTIONS NON FILTREES.

TABLEAU 47 : REPARTITION EN POURCENTAGE DU ZINC ET DU FER ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS.

TABLEAU 48 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR LES TERRES RARES La, Ce ET Nd DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TABLEAU 49 : REPARTITION EN POURCENTAGE DES TERRES RARES La, Ce ET Nd ENTRE FRACTION SUPERIEURE A 0,45 µm, COMPRISE ENTRE 0,45 µm ET 1,8 nm ET LA FRACTION DISSOUTE. MOYENNE DES FILTRATIONS.

TABLEAU 50 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR LES ACTINIDES U ET Th DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TABLEAU 51 : REPARTITION EN POURCENTAGE DES ACTINIDES U ET Th ENTRE FRACTION SUPERIEURE A 0,45 µm, COMPRISE ENTRE 0,45 µm ET 1,8 nm ET LA FRACTION DISSOUTE. MOYENNE DES FILTRATIONS.

TABLEAU 52 : EQUIDISTANCES (Å) MESUREES A PARTIR DES DONNEES DE MICRO-DIFFRACTION ELECTRONIQUE. MOYENNE DE PLUSIEURS CLICHES POUR CHAQUE SOLUTION LIXIVIANTE.

TABLEAU 53 : COMPARAISON DES POURCENTAGES EN MASSE D'OXYDE ANHYDRE DE Si ET P MESURES DANS LES PELLICULES D'ALTERATION DES PASTILLES LIXIVIEES PAR DES SOLUTIONS PHOSPHATEES, CARBONATEES ET SULFATEES.

TABLEAU 54 : ACTIVITE SPECIFIQUE DES VERRES DOPES α ET REPARTITION DES ACTINIDES AU 01/01/95. D'après VERNAZ et al. (1986) et FILLET (1987).

TABLEAU 55 : TEST Np : MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Si, B, Li ET Mo ET pH MOYEN POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE. SOLUTIONS NON FILTREES.

TABLEAU 56 : TEST Np : MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Zn, Fe, Ca ET Sr POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE. SOLUTIONS NON FILTREES.

TABLEAU 57 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR Np DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TABLEAU 58 : REPARTITION EN POURCENTAGE DE Np ENTRE FRACTION SUPERIEURE A 0,45 µm, COMPRISE ENTRE 0,45 µm ET 1,8 nm ET LA FRACTION DISSOUTE. MOYENNE DES FILTRATIONS.

TABLEAU 59 : TEST Pu : MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Si, B, Li ET Mo ET pH MOYEN POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE. SOLUTIONS NON FILTREES.

TABLEAU 60 : TEST Pu : MOYENNE DES VITESSES DE LIXIVIATION POUR Zn, Fe, Ca ET Sr POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE. SOLUTIONS NON FILTREES.

TABLEAU 61 : TEST Pu : REPARTITION EN POURCENTAGE DU ZINC ET DU FER ENTRE FRACTION SUPERIEURE ET INFERIEURE A 0,45 µm. MOYENNE DES FILTRATIONS.

TABLEAU 62 : MOYENNE DES V(i) EXPRIMEE EN 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ POUR Pu DONNEE POUR CHAQUE SOLUTION ALTERANTE NON FILTREE, AINSI QUE LE POURCENTAGE SOLUBILISE ET LE FACTEUR DE RETENTION FR(i).

TABLEAU 63 : REPARTITION EN POURCENTAGE DE Pu ENTRE FRACTION SUPERIEURE A 0,45 µm, COMPRISE ENTRE 0,45 µm ET 1,8 nm ET LA FRACTION DISSOUTE. MOYENNE DES FILTRATIONS.

ANNEXE I

Données thermodynamiques de composés solides et d'espèces aqueuses de terres rares La, Ce et Nd et d'actinides Th, U, Np, Pu et Am.

(Energie libre de GIBBS, enthalpies, entropies de formation et constantes de complexation)

ANNEXE I-1 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES COMPOSES SOLIDES ET PHASES SOLIDES DES TERRES RARES La,Ce, Nd.

D'après les données de [a] WAGMAN *et al.* (1982); [b] PHILLIPS *et al.* (1988); [c] MULLER (1986); [d] JENSEN (1982); [e] VIEILLARD et TARDY (1984)
cr = cristallisé; sol = solide; am = amorphe

Formule	Etat	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
Lanthane La	cr	0	0	56,9[a]
$La(OH)_3$	am	-1286,1[b]	-1410[b]	144,8[b]
$La(PO_4)$	sol	-1828,9[c]	-1956,5[c]	80,5[c]
$La_2(CO_3)_3$	sol	-3150,4[d]		
Cérium Ce	cr	0	0	69,46[a]
$Ce(OH)_3$	sol	-1268,5[b]	-1406,7[b]	-110,5[b]
$Ce(PO_4)$	sol	-1817,7[e]	-1942,6[e]	104,5[e]
$Ce_2(CO_3)_3$	sol	3114,6[d]		
Néodyme Nd	cr	0	0	71,5[a]
$Nd(OH)_3$	sol.	-1273,6[b]	-1412,5[b]	110,9[b]
$Nd(PO_4)$	sol.	-1817,6[c]	-1950,0[c]	78,9[c]
$Nd_2(CO_3)_3$	sol.	-3114,8[b]		

ANNEXE I-2 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES FORMES LIBRES ET COMPLEXES DU LANTHANE (III)

En gras d'après les données de [a] WAGMAN *et al.* (1982); [b] PHILLIPS *et al.* (1988); [c] BAES et MESMER (1981); [d] JENSEN (1982), [e] ALLARD et BEALL (1978), en format normal, les calculs de cette étude.

Formule	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
La^{3+}	**-686,2[b]**	**-707,1[b]**	**-209,2[b]**
$La(OH)^{2+}$	**-876,9[c]** / -874,03	**-936,2[c]** / -945,55	**-104,7[c]** / -146,2
$La(OH)_2^+$	-1057,19	-1179,32	-83,2
$La(OH)_3°$	-1238,75	-1411,50	-20,2
$La(OH)_4^-$	-1413,82	-1637,16	42,8
$La(SO_4)^+$	**-1448,5[a]** / -1451,43	**-1602,9[a]** / -1603,68	**-84,0[a]** / -77,4
$La(SO_4)_2^-$	**-2203,6[a]** / -2205,55	**-2507,1[a]** / -2489,12	**-13,0[a]** / 54,3
$La(PO_4)°$	-1767,46	-1939,35	-69,9
$La(PO_4)_2^{3-}$	-2824,27	-3147,11	69,4
$La(HPO_4)^+$	-1803,25	-1979,28	-82,5
$La(HPO_4)_2^-$	-2911,36	-3242,49	44,1
$La(H_2PO_4)^{2+}$	**-1839,5[d]** / -1830,85	-2012,83	-102,6
$La(CO_3)^+$	**-1258,1[b]** / 1254,67	-1370,48	-83,7
$La(CO_3)_2^-$	-1810,44	-2021,12	41,7
$La(HCO_3)^{2+}$	-1284,51	-1405,21	-99,8
$LaCl^{2+}$	**-979,5[b]** / -986,20	-1039,95	-152,6
LaF^{2+}	-1282,78	-1369,38	-96,0
LaF_2^+	**818,6[d]** / -820,24	-866,87	-118,6

ANNEXE I-3 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES FORMES LIBRES ET COMPLEXES DU CERIUM (III)

En gras d'après les données de [a] WAGMAN *et al.* (1982); [b] PHILLIPS *et al.* (1988); [c] VIEILLARD et TARDY (1984); [d] CANTRELL (1988), en format normal, les calculs de cette étude.

Formule	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
Ce^{3+}	**-672,0[b]**	**-696,2[b]**	**-205,0[b]**
$Ce(OH)^{2+}$	**-749,3[b]** / -861,31	**-812,1[b]** / -936,08	**-170,3[b]** / -142,0
$Ce(OH)_2^{+}$	-1046,12	-1171,51	-79,0
$Ce(OH)_3°$	-1228,42	-1404,42	-16,0
$Ce(OH)_4^{-}$	-1406,5	-1633,1	47,0
$Ce(SO_4)^{+}$	**-1436,3[a]** / -1437,45	**-1590,8[a]** / -1592,95	**-71,0[a]** / -73,2
$Ce(SO_4)_2^{-}$	**-2190,6[a]** / -2191,28	**-2493,2[a]** / 2478,11	**8,0[a]** / 58,5
$Ce(PO_4)°$	**-1796,5[c]** / -1755,53	-1930,68	-65,7
$Ce(PO_4)_2^{3-}$	-2814,96	3141,06	73,6
$Ce(HPO_4)^{+}$	-1789,73	-1969,00	-78,3
$Ce(HPO_4)_2^{-}$	-2898,18	-3232,56	48,3
$Ce(H_2PO_4)^{2+}$	**-1815,6[c]** / -1816,30	-2001,53	-98,4
$Ce(CO_3)^{+}$	**-1246,4[d]** / -1242,16	-1361,18	-79,5
$Ce(CO_3)_2^{-}$	**-1802,1[d]** / -1799,82	-2013,76	45,9
$Ce(HCO_3)^{2+}$	-1269,96	-1393,92	-95,6
$CeCl^{2+}$	**-973,6[a]** / -972,85	-1029,85	-148,4
CeF^{2+}	-1271,25	-1361,11	-91,8
CeF_2^{+}	**-798,7[b]** / -806,03	**-840,6[b]** / -855,91	**-88,3[b]** / -114,4

ANNEXE I-4 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES FORMES LIBRES ET COMPLEXES DU NEODYME (III)

En gras d'après les données de [a] WAGMAN *et al.* (1982); [b] PHILLIPS *et al.* (1988); [c] ALLARD *et al.* (1980); [d] ALLARD et BEALL (1978), en format normal, les calculs de cette étude.

Formule	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
Nd^{3+}	**-672,0[b]**	**-696,6[b]**	**-206,0[b]**
$Nd(OH)^{2+}$	**-863,5[c]** / -862,28	-937,51	-143,0
$Nd(OH)_2^{+}$	**-1049,8[c]** / -1048,86	-1174,70	-80,0
$Nd(OH)_3°$	**-1232,2[c]** / -1232,70	-1409,16	-17,0
$Nd(OH)_4^{-}$	**-1408,1[b]** / -1408,90	-1635,95	46,0
$Nd(SO_4)^{+}$	**-1435,9[a]** / -1437,00	**-1590,3[a]** / -1592,95	**-71,0[a]** / -74,2
$Nd(SO_4)_2^{-}$	**-2190,2[a]** / -2190,15	**-2492,8[a]** / -2477,42	**4,0[a]** / 57,5
$Nd(PO_4)°$	-1757,53	-1933,13	-66,7
$Nd(PO_4)_2^{3-}$	-2820,32	-3146,88	72,6
$Nd(HPO_4)^{+}$	-1790,42	-1970,15	-79,3
$Nd(HPO_4)_2^{-}$	-2899,55	-3234,39	47,3
$Nd(H_2PO_4)^{2+}$	-1815,16	-2000,85	-99,4
$Nd(CO_3)^{+}$	-1243,21	-1362,72	-80,5
$Nd(CO_3)_2^{-}$	-1801,99	-2016,39	44,9
$Nd(HCO_3)^{2+}$	-1268,83	-1393,22	-96,6
$NdCl^{2+}$	**-977,5[d]** / -973,99	-1031,45	-149,4
NdF^{2+}	-1270,63	-1360,93	-92,8
NdF_2^{+}	-805,18	-855,51	-115,4

ANNEXE I-5 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES COMPOSES SOLIDES ET PHASES SOLIDES DES ACTINIDES U, Th, Np, Pu ET Am.

D'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995)
cr = cristallisé; sol = solide; am = amorphe

Formule	Etat	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
Uranium U	**cr**	0	0	50,2
UO_2 (uraninite)	cr	-1031,8	-1085,0	-77,0
$UO_2(OH)_2.H_2O$ (schœpite)	cr	-1636,5	-1826,1	-188,5
$USiO_4$ (coffinite)	cr	-1883,6	-1991,3	118,0
$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2$ (autunite)	cr	-4768,8	-5075,2	351,5
UO_2CO_3 (rutherfordine)	cr	-1563,0	-1689,6	144,2
$Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2$ (uranophane)	cr	-4975,0		
Thorium Th	**cr**	0	0	52,6
ThO_2 (thorianite)	cr	-1168,77	-1226,4	65,2
$Th(OH_4)$	sol	-1599,1	-1772,3	143,5
$ThSiO_4$ (thorite)	cr			106,7
Neptunium Np	**sol**	0	0	50,3
NpO_2	sol	-1021,8	-1074,0	80,3
$NpO_2(OH)_2$	sol	-1236,0	-1377,0	118,0
$NpO_2(OH)$	am	-1128,0	-1224,1	101,0
$Np(OH)_4$	sol	-1447,0	-1621,4	139,0
$NaNpO_2CO_3.3,5H_2O$	sol	-2601,0		314,0
Plutonium Pu	**sol.**	0	0	54,5
PuO_2	sol	-998,0	-1056,2	66,1
$PuO_2(OH)_2$	sol	-1209,9	-1356,9	104,0
$PuO_2(OH)$	am	-1056,0	-1158,2	87,0
$Pu(OH)_4$	am	-1430,0	-1615,1	107,0
$Pu(OH)_3$	sol	-1157,0	-1296,6	92,0
Américium Am	**sol**	0	0	55,4
Am_2O_3	sol	-1614,2	-1692,0	158,0
$Am(OH)_3$	sol	-1168,0	-1272,0	209,0
$Am(OH)(CO_3)$	sol	-1414,3	-1535,0	131,0
$Am_2(CO_3)_3$	sol	-2996,2	-3221,0	295,0

ANNEXE I-6 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES FORMES LIBRES ET COMPLEXES DE L'URANIUM(IV)

En gras d'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en format normal, les calculs de cette étude.

Formule	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
U^{4+}	**-529,9**	**-591,2**	**-416,9**
$U(OH)^{3+}$	**-763,9**	**-830,1**	**-200**
$U(OH)_2^{2+}$	**-980,8**	**-1077,4**	**-69**
$U(OH)_3^{+}$	**-1197,4**	**-1337,2**	**19**
$U(OH)_4°$	**-1413,9**	**-1614,1**	**50**
$U(OH)_5^{-}$	**-1630,4**	**-1893,9**	**71,**
$U(SO_4)^{2+}$	**-1311,4**	**-1492,5**	**-246**
$U(SO_4)_2°$	**-2077,9**	**-2377,2**	**-69**
$U(SO_4)_3^{2-}$	-2849,7	-3268,4	101
$U(PO_4)^{+}$	**-1651,9**	-1885,4	-349
$U(PO_4)_2^{2-}$	**-2764,8**	-3170,3	-280
$U(PO_4)_3^{5-}$	**-3870,0**	-4446,2	-207
$U(HPO_4)^{2+}$	**-1689,0**	**-1837,2**	**-63**
$U(HPO_4)_2°$	**-2835,0**	**-3138,8**	**63**
$U(HPO_4)_3^{2-}$	**-3974,0**	**-4455,9**	**105**
$U(H_2PO_4)^{3+}$	**-1690,3**	-1929,8	-368
$U(H_2PO_4)_2^{2+}$	**-2841,6**	-3258,9	-317
$U(H_2PO_4)_3^{+}$	**-3985,2**	-4579,2	-263
$U(H_2PO_4)_4°$	**-5121,6**	-5891,2	-205
$U(CO_3)^{2+}$	**-1124,3**	-1276,3	-277
$U(CO_3)_2°$	**-1713,1**	-1956,1	-138
$U(CO_3)_3^{2-}$	**-2297,9**	-2631,2	3
$U(HCO_3)^{3+}$	**-1155,5**	-1312,4	-293
$U(HCO_3)_2^{2+}$	**-1774,6**	-2027,1	-170
$U(HCO_3)_3^{+}$	**-2388,5**	-2735,8	-44
$U(HCO_3)_4°$	-2997,7	-3439,2	85
UCl^{3+}	**-670,9**	**-777,3**	**-391**
UCl_2^{2+}	-811,9	-898,7	-148
UCl_3^{+}	-953,0	-1057,1	-30
UF^{3+}	-864,4	-932,2	-272
UF_2^{2+}	-1185,6	-1265,4	-146
UF_3^{+}	-1497,7	-1596,8	-43
$UF_4°$	-1802,1	-1936,8	4

ANNEXE I-7 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES FORMES LIBRES ET COMPLEXES DE L'URANIUM(VI)

En gras d'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en format normal, les calculs de cette étude.

Formule	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
UO_2^{2+}	**-952,6**	**-1019,0**	**-98,2**
$UO_2(OH)^+$	**-1160,0**	**-1261,7**	**17**
$UO_2(OH)_2°$	**-1359,0**	**-1515,0**	**59**
$UO_2(OH)_3^-$	**-1554.,3**	-1749,8	168
$UO_2(OH)_4^{2-}$	-1712,7	-1943,0	285
$UO_2(OH)_5^{3-}$	**-1965,5**	-2251,4	331
$UO_2(SO_4)°$	**-1714,5**	**-1908,8**	**46**
$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	-2464,2	**-2802,6**	**136**
$UO_2(SO_4)_3^{4-}$	**-3210,0**	-3679,6	266
$UO_2(PO_4)^-$	**-2053,6**	-2315,1	-107
$UO_2(PO_4)_2^{4-}$	**-3150,3**	-3609,1	-123
$UO_2(PO_4)_3^{7-}$	**-4237,0**	-4891,3	-133
$UO_2(HPO_4)°$	**-2090,0**	**-2304,9**	**50**
$UO_2(HPO_4)_2^{2-}$	-3237,0	**-3622,9**	**126**
$UO_2(HPO_4)_3^{4-}$	**-4377,5**	-4919,7	247
$UO_2(H_2PO_4)^+$	**-2100,0**	**-2311,7**	**63**
$UO_2(H_2PO_4)_2°$	**-3245,0**	**-3242,6**	**84**
$UO_2(H_2PO_4)_3^-$	**-4385,0**	**-4970,6**	**105**
$UO_2(CO_3)°$	**-1535,7**	**-1689,2**	**54**
$UO_2(CO_3)_2^{2-}$	**-2105,0**	**-2351,0**	**188**
$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	-2683,6	**-3083,9**	334
$UO_2(HCO_3)^+$	**-1560,2**	-1708,2	72
$UO_2(HCO_3)_2°$	**-2162,4**	-2394,6	234
$UO_2(HCO_3)_3^-$	**-2760,3**	-3076,3	397
UO_2Cl^+	**-1084,7**	**-1178,1**	**-12**
$UO_2Cl_2°$	**-1208,7**	**-1338,2**	**44**
$UO_2Cl_3^-$	**-1349,5**	-1511,5	112
UO_2F^+	**-1263,1**	**-1352,7**	**-9**
$UO_2F_2°$	**-1564,8**	**-1687,6**	**46**
$UO_2F_3^-$	**-1859,3**	**-2022,7**	**77**
$UO_2F_4^{2-}$	-2145,4	-2360,1	72

ANNEXE I-8 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES FORMES LIBRES ET COMPLEXES DU THORIUM(IV)

En gras d'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en format normal, les calculs de cette étude.

Formule	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
Th^{4+}	**-704,6**	**-769,0**	**-423,0**
$Th(OH)^{3+}$	**-920,5**	**-1030,1**	**-343**
$Th(OH)_2^{2+}$	**-1140,9**	**-1282,4**	**-218**
$Th(OH)_3^{+}$	**-1349,3**	**-1541,4**	**-151**
$Th(OH)_4°$	**-1562,6**	**-1834,3**	**-100**
$ThOH)_5^{-}$	**-1788,7**	-2084,0	-35
$Th(SO_4)^{2+}$	**-1480,7**	**-1658,5**	**-230**
$Th(SO_4)_2°$	**-2249,2**	**-2556,4**	**-92**
$Th(SO_4)_3^{2-}$	**-2998,4**	**-3448,1**	**-5**
$Th(PO_4)^{+}$	**-1824,5**	-1996,0	-139
$Th(PO_4)_2^{2-}$	**-2935,1**	-3252,9	21
$Th(PO_4)_3^{5-}$	**-4038,1**	-4500,3	184
$Th(HPO_4)^{2+}$	**-1855,6**	**-1884,1**	**-251**
$Th(HPO_4)_2°$	**-3013,1**	**-3189,5**	**-100**
$Th(HPO_4)_3^{2-}$	**-4192,2**	**-4683,4**	**84**
$Th(H_2PO_4)^{3+}$	**-1867,7**	**-1997,9**	**1**
$Th(H_2PO_4)_2^{2+}$	**-3029,7**	**-3350,7**	**8**
$Th(H_2PO_4)_3^{+}$	**-4157,6**	-4621,0	179
$Th(H_2PO_4)_4°$	**-5293,4**	-5912,0	305
$Th(CO_3)^{2+}$	**-1295,3**	-1433,6	-227
$Th(CO_3)_2°$	**-1884,4**	-2136,6	-164
$Th(CO_3)_3^{2-}$	**-2467,8**	-2832,7	-98
$Th(HCO_3)^{3+}$	**-1329,0**	-1473,8	-249
$Th(HCO_3)_2^{2+}$	**-1947,0**	-2211,3	-205
$Th(HCO_3)_3^{+}$	**-2560,1**	-2942,9	-159
$Th(HCO_3)_4°$	**-3169,0**	-3669,6	-110
$ThCl^{3+}$	-842,7	**-936,0**	**-343**
$ThCl_2^{2+}$	-971,9	-1092,2	-257
$ThCl_3^{+}$	-1108,3	-1257,2	-176
$ThCl_4°$	-1236,7	-1412,5	-89
ThF^{3+}	-1029,7	**-1106,7**	**-30**
ThF_2^{2+}	-1343,9	**-1442,6**	**-205**
ThF_3^{+}	-1649,3	**-1778,6**	**-142**
$ThF_4°$	-1947,2	**-2115,0**	**-105**

ANNEXE I-9 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES FORMES LIBRES ET COMPLEXES DU NEPTUNIUM(IV)

En gras d'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en format normal, les calculs de cette étude.

Formule	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
Np^{4+}	-502,9	-556,1	-389,1
$Np(OH)^{3+}$	-734,0	-790,5	-167
$Np(OH)_2^{2+}$	-961,0	-1050,4	-44
$Np(OH)_3^{+}$	-1181,0	-1313,7	44
$Np(OH)_4°$	-1397,0	-1699,9	75
$NpOH)_5^{-}$	-1607,0	-1863,4	96
$Np(SO_4)^{2+}$	-1279,0	-1444,8	-195
$Np(SO_4)_2°$	-2048,0	-2334,6	-27
$Np(SO_4)_3^{2-}$	-2807,2	-3223,6	109
$Np(PO_4)^{+}$	-1635,8	-1813,4	-161
$Np(PO_4)_2^{2-}$	-2750,3	-3079,2	-23
$Np(PO_4)_3^{5-}$	-3857,1	-4336,2	119
$Np(HPO_4)^{2+}$	-1666,0	-1840,9	-150
$Np(HPO_4)_2°$	-2817,0	-3175,9	-120
$Np(HPO_4)_3^{2-}$	-3962,0	-4478,2	0
$Np(H_2PO_4)^{3+}$	-1675,3	-1840,5	-144
$Np(H_2PO_4)_2^{2+}$	-2837,2	-3124,9	98
$Np(H_2PO_4)_3^{+}$	-3969,3	-4409,3	254
$Np(H_2PO_4)_4°$	-5106,4	-5693,7	407
$Np(CO_3)^{2+}$	-1108,0	-1227,3	-167
$Np(CO_3)_2°$	-1698,3	-1898,6	5
$Np(CO_3)_3^{2-}$	-2284,4	-2569,8	164
$Np(HCO_3)^{3+}$	-1138,9	-1247,6	-131
$Np(HCO_3)_2^{2+}$	-1758,9	-1977,3	-55
$Np(HCO_3)_3^{+}$	-2373,8	-2701,0	24
$Np(HCO_3)_4°$	-2984,0	-3419,1	106
$NpCl^{3+}$	-636,0	-703,5	-260
$NpCl_2^{2+}$	-774,9	-850,9	-112
$NpCl_3^{+}$	-909,3	-998,2	22
$NpCl_4°$	-1058,4	-1145,6	204
NpF^{3+}	-834,3	-894,8	-247
NpF_2^{2+}	-1154,3	-1196,7	-100
NpF_3^{+}	-1465,9	-1532,0	36
$NpF_4°$	-1773,1	-1878,7	71

ANNEXE 1-10 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES FORMES LIBRES ET COMPLEXES DU NEPTUNIUM(V)

En gras d'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en format normal, les calculs de cette étude.

Formule	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
NpO_2^+	**-915,0**	**-978,2**	**-21,0**
$NpO_2(OH)°$	**-1101,0**	**-1220,1**	**25**
$NpO_2(OH)_2^-$	**-1251,6**	-1416,0	106
$NpO_2(OH)_3^{2-}$	**-1418,5**	-1633,0	171
$NpO_2(OH)_4^{3-}$	**-1582,0**	-1845,6	239
$NpO_2(OH)_5^{4-}$	**-1742,3**	-2054,1	311
$NpO_2(SO_4)^-$	**-1656,1**	**-1856,4**	**92**
$NpO_2(SO_4)_2^{3-}$	**-2401,5**	-2673,0	235
$NpO_2(SO_4)_3^{5-}$	**-3137,1**	-3545,1	347
$NpO_2(PO_4)^{2-}$	**-1982,1**	-2242,7	-37
$NpO_2(PO_4)_2^{5-}$	**-3049,6**	-3509,0	-59
$NpO_2(PO_4)_3^{8-}$	**-4110,0**	-4767,1	-76
$NpO_2(HPO_4)^-$	**-2025,0**	**-2221,2**	**180**
$NpO_2(HPO_4)_2^{3-}$	**-3124,8**	-3598,3	-103
$NpO_2(HPO_4)_3^{5-}$	**-4222,8**	-4900,8	-143
$NpO_2(H_2PO_4)°$	**-2049,0**	**-2292,7**	**20**
$NpO_2(H_2PO_4)_2^-$	**-3177,3**	-3660,5	-136
$NpO_2(H_2PO_4)_3^{2-}$	**-4301,0**	-4993,6	-192
$NpO_2(CO_3)^-$	**-1470,0**	**-1599,9**	**200**
$NpO_2(CO_3)_2^{3-}$	**-2009,6**	**-2298,8**	**110**
$NpO_2(CO_3)_3^{5-}$	**-2547,0**	**-2977,7**	**80**
$NpO_2(HCO_3)°$	**-1499,5**	-1670,2	63
$NpO_2(HCO_3)_2^-$	**-2085,0**	-2364,7	141
$NpO_2(HCO_3)_3^{2-}$	**-2664,0**	-3051,6	223
$NpO_2Cl°$	**-1044,0**	**-1129,9**	**80**
$NpO_2Cl_2^-$	**-1168,5**	-1277,4	179
$NpO_2Cl_3^{2-}$	**-1297,4**	-1430,4	276
$NpO_2F°$	**-1207,9**	**-1284,7**	**100**
$NpO_2F_2^-$	**-1481,4**	-1648,8	-37
$NpO_2F_3^{2-}$	**-1760,7**	-1980,0	-45

ANNEXE I-11 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES FORMES LIBRES ET COMPLEXES DU PLUTONIUM(III)

En gras d'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en format normal, les calculs de cette étude.

Formule	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
Pu^{3+}	**-578,6**	**-592,0**	**-185,0**
$Pu(OH)^{2+}$	**-770,3**	**-824,6**	**-88**
$Pu(OH)_2^{+}$	**-961,3**	-1042,7	53
$Pu(OH)_3°$	**-1144,9**	-1257,2	183
$Pu(OH)_4^{-}$	**-1323,9**	-1466,2	315
$Pu(SO_4)^{+}$	**-1343,0**	**-1487,2**	**-50**
$Pu(SO_4)_2^{-}$	**-2093,8**	-2365,3	93
$Pu(SO_4)_3^{3-}$	**-2839,1**	-3235,8	246
$Pu(PO_4)°$	**-1673,4**	-1874,3	-168
$Pu(PO_4)_2^{3-}$	**-2760,7**	-3144,3	-135
$Pu(PO_4)_3^{6-}$	**-3842,2**	-4407,4	-98
$Pu(HPO_4)^{+}$	**-1708,0**	-1914,7	-187
$Pu(HPO_4)_2^{-}$	**-2829,9**	-3225,0	-172
$Pu(HPO_4)_3^{3-}$	**-3945,8**	-4528,3	-153
$Pu(H_2PO_4)^{2+}$	**-1729,9**	**-1861,8**	**65**
$Pu(H_2PO_4)_2^{+}$	**-2871,1**	-3273,2	-195
$Pu(H_2PO_4)_3°$	**-4006,9**	-4599,7	-188
$Pu(CO_3)^{+}$	**-1149,1**	-1262	-75
$Pu(CO_3)_2^{-}$	**-1711,6**	-1918,9	52
$Pu(CO_3)_3^{3-}$	**-2267,4**	-2568,1	183
$Pu(HCO_3)^{2+}$	**-1187,0**	-1306,3	-96
$Pu(HCO_3)_2^{+}$	**-1786,5**	-2006,5	10
$Pu(HCO_3)_3°$	**-2378,7**	-2698,1	121
$PuCl^{2+}$	**-714,1**	-753,99	-97
$PuCl_2^{+}$	**-847,3**	-909,58	5
$PuCl_3°$	**-979,0**	-1063,4	108
PuF^{2+}	**-886,1**	-954,94	-204
PuF_2^{+}	**-1188,8**	-1308,5	-208
$PuF_3°$	**-1487,4**	-1657,2	-209

ANNEXE I-12 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES FORMES LIBRES ET COMPLEXES DU PLUTONIUM(IV)

En gras d'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en format normal, les calculs de cette étude.

Formule	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
Pu^{4+}	**-481,6**	**-536,4**	**-389,0**
$Pu(OH)^{3+}$	**-715,9**	**-774,0**	**-167**
$Pu(OH)_2^{2+}$	**-942,7**	**-1033,7**	**-44**
$Pu(OH)_3^{+}$	**-1163,0**	**-1297,3**	**44**
$Pu(OH)_4°$	**-1376,0**	**-1570,6**	**75**
$PuOH)_5^{-}$	**-1582,0**	**-1839,9**	**96**
$Pu(SO_4)^{2+}$	**-1259,0**	**-1433,5**	**-218**
$Pu(SO_4)_2°$	**-2028,5**	**-2313,2**	**-14**
$Pu(SO_4)_3^{2-}$	**-2777,3**	-3105,0	44
$Pu(PO_4)^{+}$	**-1606,9**	-1787,8	-167
$Pu(PO_4)_2^{2-}$	**-2723,2**	-3044,2	10
$Pu(PO_4)_3^{5-}$	**-3832,1**	-4292,3	191
$Pu(HPO_4)^{2+}$	**-1652,4**	**-1794,9**	**-37**
$Pu(HPO_4)_2°$	**-2809,5**	**-3107,7**	**89**
$Pu(HPO_4)_3^{2-}$	**-3960,6**	**-4438,6**	**134**
$Pu(H_2PO_4)^{3+}$	**-1643,3**	-1828,8	-184
$Pu(H_2PO_4)_2^{2+}$	**-2795,4**	-3125,4	22
$Pu(H_2PO_4)_3^{+}$	**-3440,7**	-4414,5	144
$Pu(H_2PO_4)_4°$	**-5078,6**	-5695,2	314
$Pu(CO_3)^{2+}$	**-1070,0**	**-1227,8**	**-293**
$Pu(CO_3)_2°$	**-1670,1**	-1859,0	-153
$Pu(CO_3)_3^{2-}$	**-2256,8**	-2519,2	-60
$Pu(HCO_3)^{3+}$	**-1109,4**	-1227,8	-95
$Pu(HCO_3)_2^{2+}$	**-1730,0**	-1926,3	88
$Pu(HCO_3)_3^{+}$	**-2344,8**	-2618,3	274
$Pu(HCO_3)_4°$	**-2954,5**	-3304,5	462
$PuCl^{3+}$	**-618,0**	**-686,3**	**-257**
$PuCl_2^{2+}$	**-757,4**	-831,7	-116
$PuCl_3^{+}$	**-893,2**	-984,6	14
$PuCl_4°$	**-1028,2**	-1136,5	141
PuF^{3+}	**-812,3**	**-847,0**	**-155**
PuF_2^{2+}	**-1127,5**	**-1177,8**	**-41**
PuF_3^{+}	**-1435,3**	**-1513,0**	**34**
$PuF_4°$	**-1742,5**	-1853,3	90

ANNEXE I-13 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES FORMES LIBRES ET COMPLEXES DU PLUTONIUM(V)

En gras d'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en format normal, les calculs de cette étude.

Formule	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
PuO_2^+	**-849,8**	**-914,6**	**-21,0**
$PuO_2(OH)°$	-1032,0	**-1131,5**	**96**
$PuO_2(OH)_2^-$	**-1194,3**	-1324,3	227
$PuO_2(OH)_3^{2-}$	**-1360,0**	-1521,5	354
$PuO_2(OH)_4^{3-}$	**-1521,8**	-1714,1	484
$PuO_2(SO_4)^-$	**-1601,1**	-1808,4	73
$PuO_2(SO_4)_2^{3-}$	**-2344,8**	-2693,4	172
$PuO_2(SO_4)_3^{5-}$	**-3080,1**	-3568,4	275
$PuO_2(PO_4)^{2-}$	**-1925,5**	-2194,4	-60
$PuO_2(PO_4)_2^{5-}$	**-2993,2**	-3465,0	-95
$PuO_2(PO_4)_3^{8-}$	**-4054,2**	-4727,6	-125
$PuO_2(HPO_4)^-$	**-1963,2**	-2239,3	-83
$PuO_2(HPO_4)_2^{3-}$	**-3068,5**	-3554,6	-140
$PuO_2(HPO_4)_3^{5-}$	**-4167,1**	-4862,0	-194
$PuO_2(H_2PO_4)°$	**-1989,7**	-2270,8	-100
$PuO_2(H_2PO_4)_2^-$	**-3121,1**	-3617,1	-174
$PuO_2(H_2PO_4)_3^{2-}$	**-4245,3**	-4955,0	-243
$PuO_2(CO_3)^-$	**-1402,1**	-1571,6	72
$PuO_2(CO_3)_2^{3-}$	**-1947,2**	-2220,2	169
$PuO_2(CO_3)_3^{5-}$	**-2486,5**	-2861,9	269
$PuO_2(HCO_3)°$	**-1443,0**	-1620,2	46
$PuO_2(HCO_3)_2^-$	**-2027,9**	-2316,2	117
$PuO_2(HCO_3)_3^{2-}$	**-2605,9**	-3004,1	193
$PuO_2Cl°$	**-981,9**	-1071,5	73
$PuO_2Cl_2^-$	**-1111,9**	-1226,2	167
$PuO_2Cl_3^{2-}$	**-1240,6**	-1379,4	262
$PuO_2F°$	-1140,3	-1260,0	-39
$PuO_2F_2^-$	-1425,2	-1599,1	-53
$PuO_2F_3^{2-}$	-1705,3	-1932,3	-65

ANNEXE I-14 : ENTHALPIE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES FORMES LIBRES ET COMPLEXES DE L'AMERICIUM(III)

En gras d'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en format normal, les calculs de cette étude.

Formule	$\Delta G_f°$ en kJ.mol^{-1}	$\Delta H_f°$ en kJ.mol^{-1}	$S_f°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}
Am^{3+}	**-599,1**	**-616,7**	**-199,0**
$Am(OH)^{2+}$	**-790,6**	**-844,8**	**-87,9**
$Am(OH)_2^+$	**-976,8**	**-1110,0**	**-122**
$Am(OH)_3°$	**-1159,1**	**-1380,0**	**-183**
$Am(OH)_4^-$	**-1348,6**	-1495,7	299
$Am(SO_4)^+$	**-1367,2**	**-1505,0**	**-31**
$Am(SO_4)_2^-$	**-2119,3**	**-2391,0**	92
$Am(SO_4)_3^{3-}$	**-2859,5**	-3233,5	171
$Am(PO_4)°$	**-1693,8**	-1892,7	-162
$Am(PO_4)_2^{3-}$	**-2781,2**	-3143,4	-64
$Am(PO_4)_3^{6-}$	**-3862,2**	-4386,8	37
$Am(HPO_4)^+$	**-1728,3**	-1932,4	-178
$Am(HPO_4)_2^-$	**-2850,1**	-3222,7	-96
$Am(HPO_4)_3^{3-}$	**-3963,4**	-4503,2	-10
$Am(H_2PO_4)^{2+}$	**-1749,0**	-1956,2	-188
$Am(H_2PO_4)_2^+$	**-2891,0**	-3269,8	-117
$Am(H_2PO_4)_3°$	**-4026,3**	-4575,5	-42
$Am(CO_3)^+$	**-1164,07**	**-1277,0**	**-76,4**
$Am(CO_3)_2^-$	**-1734,6**	**-1957,0**	**0,9**
$Am(CO_3)_3^{3-}$	**-2289,9**	-2578,4	224
$Am(HCO_3)^{2+}$	**-1217,5**	**-1337**	**-99**
$Am(HCO_3)_2^+$	**-1826,3**	**-2060**	**-37**
$Am(HCO_3)_3°$	**-2400,4**	-2752,7	53
$AmCl^{2+}$	**-737,4**	**-799,4**	**-173**
$AmCl_2^+$	**-870,6**	**-983,0**	**-165**
$AmCl_3°$	**-999,7**	-1094,3	73
AmF^{2+}	**-899,4**	**-933,0**	**-88,2**
AmF_2^+	**-1196,0**	**-1269,0**	**-54,4**
$AmF_3°$	**-1500,0**	**-1590,0**	**56**

ANNEXE I-15 : CONSTANTES DE COMPLEXATION DES COMPLEXES INORGANIQUES DES TERRES RARES La, Ce, Nd.

D'après *les données* de [a] LEE et BYRNE (1992); [b] BROOKINS (1989); [c] MILLERO (1992); [d] LEE et BYRNE (1993); [e] WOOD (1990a); (force ionique I = 0).

	β_{Ln}					
	La		Ce		Nd	
Composé	25°C	*90°C*	25°C	*90°C*	25°C	*90°C*
$Ln(OH)^{2+}$	-8,66[a]	*-7,19*	-8,41[a]	*-6,98*	-8,16[a]	*-6,77*
$Ln(OH)_2^+$	-18,14[a]	*-15,04*	-17,60[a]	*-14,60*	-17,04[a]	*-14,14*
$Ln(OH)_3^\circ$	-27,90[a]	*-23,13*	-27,23[a]	*-22,58*	-26,40[a]	*-21,90*
$Ln(OH)_4^-$	-38,80[b]	*-32,16*	-37,60[b]	*-31,17*	-37,10[b]	*-30,76*
$Ln(PO_4)^\circ$	10,96[a]	*12,95*	11,35[a]	*13,27*	11,78[a]	*13,62*
$Ln(PO_4)_2^{3-}$	17,63[a]	*22,37*	18,48[a]	*23,07*	19,50[a]	*23,91*
$Ln(HPO_4)^+$	4,87[c]	*5,75*	4,98[c]	*5,84*	5,18[c]	*6,00*
$Ln(HPO_4)_2^-$	8,17[c]	*10,21*	8,34[c]	*10,35*	8,66[c]	*10,61*
$Ln(H_2PO_4)^{2+}$	2,50[c]	*2,23*	2,43[c]	*2,17*	2,31[c]	*2,07*
$Ln(CO_3)^+$	7,12[d]	*7,84*	7,40[d]	*8,07*	7,67[d]	*8,29*
$Ln(CO_3)_2^-$	12,01[d]	*13,85*	12,63[d]	*14,35*	13,09[d]	*14,73*
$Ln(HCO_3)^{2+}$	2,02[c]	*1,86*	1,95[c]	*1,80*	1,83[c]	*1,70*
$Ln(SO_4)^+$	3,64[b]	*4,21*	3,59[b]	*4,17*	3,64[b]	*4,21*
$Ln(SO_4)_2^-$	5,29[b]	*6,78*	5,27[b]	*6,77*	5,10[b]	*6,63*
LnF^{2+}	3,72[e]	*3,82*	3,86[e]	*3,94*	4,14[e]	*4,17*
LnF_2^+	6,84[e]	*7,15*	7,30[e]	*7,53*	7,27[e]	*7,51*
$LnCl^{2+}$	0,48[e]	*0,77*	0,47[e]	*0,76*	0,40[e]	*0,70*

ANNEXE I-16 : CONSTANTES DE COMPLEXATION DES COMPLEXES INORGANIQUES D'URANIUM

D'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en italique, les calculs de cette étude, (force ionique I = 0).

	β_U				
	U(IV)			U(VI)	
Composés	25°C	*90°C*	Composés	25°C	*90°C*
$U(OH)^{2+}$	-0,65	*1,31*	$UO_2(OH)^+$	-5,20	*-3,78*
$U(OH)_2^{+}$	-4,27	*-1,09*	$UO_2(OH)_2°$	-10,30	*-9,48*
$U(OH)_3°$	-7,87	*-3,86*	$UO_2(OH)_3^-$	-17,23	*-15,16*
$U(OH)_4^-$	-11,48	*-7,26*	$UO_2(OH)_4^{2-}$	-23,62	*-25,99*
$U(OH)_5^-$	-15,09	*-10,77*	$UO_2(OH)_5^{3-}$	-30,27	*-24,01*
$U(SO_4)^{2+}$	6,88	*6,96*	$UO_2(SO_4)°$	3,15	*3,85*
$U(SO_4)_2°$	10,51[c]	*11,80*	$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	4,14	*5,33*
$U(SO_4)_3^{2-}$	10,73	*17,38*	$UO_2(SO_4)_3^{4-}$	4,46	*6,73*
$U(PO_4)^+$	16,91	*18,03*	$UO_2(PO_4)^-$	13,23	*14,17*
$U(PO_4)_2^{2-}$	32,22	*34,75*	$UO_2(PO_4)_2^{4-}$	25,71	*27,64*
$U(PO_4)_3^{5-}$	46,19	*50,42*	$UO_2(PO_4)_3^{7-}$	36,44	*39,74*
$U(HPO_4)^{2+}$	9,12	*14,29*	$UO_2(HPO_4)°$	7,24	*8,89*
$U(HPO_4)_2°$	16,63	*24,18*	$UO_2(HPO_4)_2^{2-}$	10,18	*18,38*
$U(HPO_4)_3^{2-}$	22,81	*32,23*	$UO_2(HPO_4)_3^{4-}$	13,14	*27,45*
$U(H_2PO_4)^{3+}$	4,08	*3,87*	$UO_2(H_2PO_4)^+$	1,12	*3,21*
$U(H_2PO_4)_2^{2+}$	6,55	*6,43*	$UO_2(H_2PO_4)_2°$	0,64	*4,58*
$U(H_2PO_4)_3^+$	7,68	*7,93*	$UO_2(H_2PO_4)_3^-$	-0,89	*5,15*
$U(H_2PO_4)_4°$	7,55	*8,44*			
$U(CO_3)^{2+}$	11,65	*11,73*	$UO_2(CO_3)°$	9,68	*10,24*
$U(CO_3)_2°$	22,33	*22,64*	$UO_2(CO_3)_2^{2-}$	16,94	*18,30*
$U(CO_3)_3^{2-}$	32,29	*33,00*	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	21,60	*27,82*
$U(HCO_3)^{3+}$	6,80	*5,95*	$UO_2(HCO_3)^+$	3,65	*3,87*
$U(HCO_3)_2^{2+}$	12,44	*10,94*	$UO_2(HCO_3)_2°$	6,33	*6,85*
$U(HCO_3)_3^+$	17,18	*15,22*	$UO_2(HCO_3)_3^-$	8,28	*9,26*
$U(HCO_3)_4°$	21,11	*18,87*			
UCl^{3+}	1,72	*1,06*	UO_2Cl^+	0,17	*0,46*
UCl_2^{2+}	2,21	*4,50*	$UO_2Cl_2°$	-1,10	*-0,61*
UCl_3^+	2,97	*6,58*	$UO_2Cl_3^-$	0,57	*0,88*
UF^{3+}	9,28	*9,74*	UO_2F^+	5,09	*5,70*
UF_2^{2+}	16,23	*17,37*	$UO_2F_2°$	8,62	*9,74*
UF_3^+	21,60	*23,44*	$UO_2F_3^-$	10,90	*12,49*
			$UO_2F_4^{2-}$	11,70	*13,63*

ANNEXE I-17 : CONSTANTES DE COMPLEXATION DES COMPLEXES INORGANIQUES DU THORIUM

D'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en italique, les calculs de cette étude, (force ionique I = 0).

	β_{Th}	
	Th(IV)	
Composés	25°C	*90°C*
$Th(OH)^{2+}$	-3,20	*-2,94*
$Th(OH)_2^{+}$	-6,95	*-4,75*
$Th(OH)_3^{\circ}$	-11,70	*-8,97*
$Th(OH)_4^{\circ}$	-15,90	*-12,59*
$Th(OH)_5^{-}$	-17,81	*-14,20*
$Th(SO_4)^{2+}$	4,78	*6,39*
$Th(SO_4)_2^{\circ}$	9,75	*10,38*
$Th(SO_4)_3^{2-}$	10,50	*12,55*
$Th(PO_4)^{+}$	16,52	*20,06*
$Th(PO_4)_2^{2-}$	31,44	*37,44*
$Th(PO_4)_3^{5-}$	45,02	*53,75*
$Th(HPO_4)^{2+}$	8,85	*10,86*
$Th(HPO_4)_2^{\circ}$	16,10	*22,74*
$Th(HPO_4)_3^{2-}$	22,00	*38,19*
$Th(H_2PO_4)^{3+}$	3,93	*8,35*
$Th(H_2PO_4)_2^{2+}$	6,27	*11,96*
$Th(H_2PO_4)_3^{+}$	7,27	*12,50*
$Th(H_2PO_4)_4^{\circ}$	7,03	*13,67*
$Th(CO_3)^{2+}$	11,00	*11,80*
$Th(CO_3)_2^{\circ}$	21,71	*21,91*
$Th(CO_3)_3^{2-}$	31,43	*31,24*
$Th(HCO_3)^{3+}$	6,56	*6,30*
$Th(HCO_3)_2^{2+}$	12,02	*10,27*
$Th(HCO_3)_3^{+}$	16,63	*13,58*
$Th(HCO_3)_4^{\circ}$	20,50	*16,31*
$ThCl^{3+}$	1,22	*1,23*
$ThCl_2^{2+}$	2,13	*1,25*
$ThCl_3^{+}$	2,86	*2,24*
$ThCl_4^{\circ}$	3,45	*2,17*
ThF^{3+}	7,94	*8,16*
ThF_2^{2+}	14,61	*14,43*
ThF_3^{+}	20,15	*18,37*
ThF_4°	24,59	*22,40*

ANNEXE I-18 : CONSTANTES DE COMPLEXATION DES COMPLEXES INORGANIQUES DU NEPTUNIUM

D'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en italique, les calculs de cette étude, (force ionique I = 0).

	β_{Np}				
	Np(IV)			Np(V)	
Composés	25°C	*90°C*	Composés	25°C	*90°C*
$Np(OH)^{3+}$	-1,96	*0,78*	$NpO_2(OH)^\circ$	-10,90	*-7,63*
$Np(OH)_2^{2+}$	-4,50	*-0,12*	$NpO_2(OH)_2^-$	-22,57	*-19,95*
$Np(OH)_3^+$	-7,48	*-2,40*	$NpO_2(OH)_3^{2-}$	-34,88	*-30,11*
$Np(OH)_4^\circ$	-10,87	*-5,79*	$NpO_2(OH)_4^{3-}$	-47,78	*-40,73*
$NpOH)_5^-$	-14,62	*-10,34*	$NpO_2(OH)_5^{4-}$	-61,24	*-51,76*
$Np(SO_4)^{2+}$	5,02	*6,42*	$NpO_2(SO_4)^-$	1,43	*0,50*
$Np(SO_4)_2^\circ$	8,62	*11,52*	$NpO_2(SO_4)_2^{3-}$	1,28	*-6,19*
$Np(SO_4)_3^{2-}$	11,03	*14,92*	$NpO_2(SO_4)_3^{5-}$	-0,19	*-6,52*
$Np(PO_4)^+$	17,18	*21,34*	$NpO_2(PO_4)^{2-}$	8,83	*9,20*
$Np(PO_4)_2^{2-}$	32,77	*39,05*	$NpO_2(PO_4)_2^{5-}$	16,19	*18,42*
$Np(PO_4)_3^{5-}$	47,02	*55,70*	$NpO_2(PO_4)_3^{8-}$	22,32	*26,67*
$Np(HPO_4)^{2+}$	9,30	*13,57*	$NpO_2(HPO_4)^-$	3,08	*5,54*
$Np(HPO_4)_2^\circ$	17,01	*23,11*	$NpO_2(HPO_4)_2^{3-}$	4,67	*4,32*
$Np(HPO_4)_3^{2-}$	23,38	*32,74*	$NpO_2(HPO_4)_3^{5-}$	5,02	*5,50*
$Np(H_2PO_4)^{3+}$	4,18	*8,01*	$NpO_2(H_2PO_4)^\circ$	0,49	*-0,02*
$Np(H_2PO_4)_2^{2+}$	6,76	*14,13*	$NpO_2(H_2PO_4)_2^-$	-0,56	*-3,02*
$Np(H_2PO_4)_3^+$	7,99	*14,87*	$NpO_2(H_2PO_4)_3^{2-}$	-2,91	*-5,57*
$Np(H_2PO_4)_4^\circ$	7,97	*16,51*			
$Np(CO_3)^{2+}$	11,89	*14,16*	$NpO_2(CO_3)^-$	4,31	*6,94*
$Np(CO_3)_2^\circ$	22,81	*25,64*	$NpO_2(CO_3)_2^{3-}$	7,44	*8,27*
$Np(CO_3)_3^{2-}$	33,01	*36,38*	$NpO_2(CO_3)_3^{5-}$	9,63	*9,94*
$Np(HCO_3)^{3+}$	6,98	*8,90*	$NpO_2(HCO_3)^\circ$	1,14	*-0,40*
$Np(HCO_3)_2^{2+}$	12,79	*13,52*	$NpO_2(HCO_3)_2^-$	0,89	*-0,74*
$Np(HCO_3)_3^+$	17,70	*17,43*	$NpO_2(HCO_3)_3^{2-}$	-0,48	*-1,95*
$Np(HCO_3)_4^\circ$	21,79	*20,70*			
$NpCl^{3+}$	1,29	*1,05*	NpO_2Cl°	0,15	*-2,16*
$NpCl_2^{2+}$	2,27	*3,14*	$NpO_2Cl_2^-$	-0,03	*-0,36*
$NpCl_3^+$	3,07	*4,43*	$NpO_2Cl_3^{2-}$	-0,43	*-0,27*
$NpCl_4^\circ$	3,72	*8,36*			
NpF^{3+}	8,45	*9,26*	NpO_2F°	1,60	*3,50*
NpF_2^{2+}	15,66	*17,82*	$NpO_2F_2^-$	2,14	*1,40*
NpF_3^+	21,77	*23,63*	$NpO_2F_3^{2-}$	1,74	*1,53*
NpF_4°	26,81	*28,24*			

ANNEXE I-19 : CONSTANTES DE COMPLEXATION DES COMPLEXES INORGANIQUES DU PLUTONIUM

D'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en italique, les calculs de cette étude, (force ionique I = 0).

	β_{Pu}							
	Pu(III)		Pu(IV)			Pu(V)		
Composés	25°C	*90°C*	Composés	25°C	*90°C*	Composés	25°C	*90°C*
$Pu(OH)^{2+}$	-7,97	*-6,26*	$Pu(OH)^{3+}$	-1,64	*1,24*	$PuO_2(OH)^{\circ}$	-0,65	*-7,39*
$Pu(OH)_2^{+}$	-16,06	*-12,11*	$Pu(OH)_2^{2+}$	-3,92	*0,31*	$PuO_2(OH)_2^{-}$	-4,27	*-17,49*
$Pu(OH)_3^{\circ}$	-25,43	*-19,16*	$Pu(OH)_3^{+}$	-7,70	*-1,93*	$PuO_2(OH)_3^{2-}$	-7,87	*-27,15*
$Pu(OH)_4^{-}$	-35,62	*-28,85*	$Pu(OH)_4^{\circ}$	-10,01	*-5,84*	$PuO_2(OH)_4^{3-}$	-11,48	*-37,33*
			$PuOH)_5^{-}$	-13,73	*-10,87*			
$Pu(SO_4)^{+}$	3,17	*4,09*	$Pu(SO_4)^{2+}$	5,13	*6,12*	$PuO_2(SO_4)^{-}$	1,41	*1,78*
$Pu(SO_4)_2^{-}$	4,75	*6,34*	$Pu(SO_4)_2^{\circ}$	8,76	*11,92*	$PuO_2(SO_4)_2^{3-}$	1,23	*2,50*
$Pu(SO_4)_3^{3-}$	4,98	*7,89*	$Pu(SO_4)_3^{2-}$	11,14	*16,98*	$PuO_2(SO_4)_3^{5-}$	-0,30	*2,07*
$Pu(PO_4)^{\circ}$	12,13	*13,55*	$Pu(PO_4)^{+}$	17,48	*20,18*	$PuO_2(PO_4)^{2-}$	8,80	*10,20*
$Pu(PO_4)_2^{3-}$	22,97	*26,21*	$Pu(PO_4)_2^{2-}$	33,39	*38,67*	$PuO_2(PO_4)_2^{5-}$	16,19	*19,29*
$Pu(PO_4)_3^{6-}$	32,78	*38,07*	$Pu(PO_4)_3^{5-}$	48,00	*55,92*	$PuO_2(PO_4)_3^{8-}$	22,42	*27,48*
$Pu(HPO_4)^{+}$	5,84	*6,11*	$Pu(HPO_4)^{2+}$	9,51	*15,88*	$PuO_2(HPO_4)^{-}$	3,06	*3,16*
$Pu(HPO_4)_2^{-}$	10,38	*11,33*	$Pu(HPO_4)_2^{\circ}$	17,44	*27,40*	$PuO_2(HPO_4)_2^{3-}$	4,69	*5,20*
$Pu(HPO_4)_3^{3-}$	13,87	*15,72*	$Pu(HPO_4)_3^{2-}$	24,07	*37,13*	$PuO_2(HPO_4)_3^{5-}$	5,15	*6,32*
$Pu(H_2PO_4)^{2+}$	2,28	*4,75*	$Pu(H_2PO_4)^{3+}$	4,29	*5,78*	$PuO_2(H_2PO_4)^{\circ}$	0,48	*-0,48*
$Pu(H_2PO_4)_2^{+}$	3,18	*2,48*	$Pu(H_2PO_4)_2^{2+}$	6,90	*9,68*	$PuO_2(H_2PO_4)_2^{-}$	-0,53	*-2,14*
$Pu(H_2PO_4)_3^{\circ}$	2,94	*2,34*	$Pu(H_2PO_4)_3^{+}$	8,34	*12,64*	$PuO_2(H_2PO_4)_3^{2-}$	-2,79	*-4,77*
			$Pu(H_2PO_4)_4^{\circ}$	8,46	*14,56*			
$Pu(CO_3)^{+}$	7,45	*7,96*	$Pu(CO_3)^{2+}$	12,15	*10,40*	$PuO_2(CO_3)^{-}$	4,78	*5,16*
$Pu(CO_3)_2^{-}$	13,51	*14,96*	$Pu(CO_3)_2^{\circ}$	23,24	*25,14*	$PuO_2(CO_3)_2^{3-}$	7,29	*9,32*
$Pu(CO_3)_3^{3-}$	18,41	*21,05*	$Pu(CO_3)_3^{2-}$	33,53	*36,37*	$PuO_2(CO_3)_3^{5-}$	9,28	*12,69*
$Pu(HCO_3)^{2+}$	3,77	*3,09*	$Pu(HCO_3)^{3+}$	7,16	*7,41*	$PuO_2(HCO_3)^{\circ}$	1,11	*0,66*
$Pu(HCO_3)_2^{+}$	5,99	*5,09*	$Pu(HCO_3)_2^{2+}$	13,07	*13,27*	$PuO_2(HCO_3)_2^{-}$	0,77	*0,17*
$Pu(HCO_3)_3^{\circ}$	6,92	*6,07*	$Pu(HCO_3)_3^{+}$	17,98	*18,34*	$PuO_2(HCO_3)_3^{2-}$	-0,77	*-1,25*
			$Pu(HCO_3)_4^{\circ}$	21,98	*22,69*			
$PuCl^{2+}$	0,74	*0,95*	$PuCl^{3+}$	1,33	*1,55*	PuO_2Cl°	0,86	*0,52*
$PuCl_2^{+}$	1,09	*1,72*	$PuCl_2^{2+}$	2,33	*3,80*	$PuO_2Cl_2^{-}$	0,15	*0,74*
$PuCl_3^{\circ}$	1,18	*2,29*	$PuCl_3^{+}$	3,14	*5,15*	$PuO_2Cl_3^{2-}$	-0,06	*0,80*
			$PuCl_4^{\circ}$	3,80	*6,37*			
PuF^{2+}	4,55	*4,08*	PuF^{3+}	8,67	*10,15*	PuO_2F°	1,57	*1,64*
PuF_2^{+}	8,26	*7,62*	PuF_2^{2+}	16,18	*16,79*	$PuO_2F_2^{-}$	2,17	*2,51*
PuF_3°	11,25	*10,60*	PuF_3^{+}	22,63	*21,93*	$PuO_2F_3^{2-}$	1,91	*2,71*
			PuF_4°	28,10	*26,77*			

ANNEXE I-20 : CONSTANTES DE COMPLEXATION DES COMPLEXES INORGANIQUES DE L'AMERICIUM

D'après les données de la Thermochemical Data Base (OCDE-AEN, mise à jour 1995), en italique, les calculs de cette étude, (force ionique I = 0).

	β_{Am}	
	Am(III)	
Composés	25°C	*90°C*
$Am(OH)^{2+}$	-7,45	*-6,14*
$Am(OH)_2^+$	-15,81	*-15,57*
$Am(OH)_3^\circ$	-24,94	*-23,90*
$Am(OH)_4^-$	-34,80	*-26,27*
$Am(SO_4)^+$	3,20	*4,99*
$Am(SO_4)_2^-$	4,80	*7,19*
$Am(SO_4)_3^{3-}$	5,04	*8,85*
$Am(PO_4)^\circ$	12,20	*13,76*
$Am(PO_4)_2^{3-}$	23,04	*27,13*
$Am(PO_4)_3^{6-}$	32,77	*39,63*
$Am(HPO_4)^+$	5,89	*6,33*
$Am(HPO_4)_2^-$	10,41	*12,26*
$Am(HPO_4)_3^{3-}$	13,79	*17,01*
$Am(H_2PO_4)^{2+}$	2,31	*1,93*
$Am(H_2PO_4)_2^+$	3,16	*3,39*
$Am(H_2PO_4)_3^\circ$	2,82	*3,92*
$Am(CO_3)^+$	7,52	*7,31*
$Am(CO_3)_2^-$	13,71	*14,92*
$Am(CO_3)_3^{3-}$	18,84	*21,93*
$Am(HCO_3)^{2+}$	3,81	*4,66*
$Am(HCO_3)_2^+$	6,13	*7,50*
$Am(HCO_3)_3^\circ$	7,21	*12,60*
$AmCl^{2+}$	0,75	*0,69*
$AmCl_2^+$	1,13	*0,43*
$AmCl_3^\circ$	1,28	*2,07*
AmF^{2+}	4,61	*4,47*
AmF_2^+	8,29	*7,55*
AmF_3°	11,18	*12,52*

ANNEXE II

Résultats des analyses des lixiviats pour les tests 1, 2, 3, 4 sur le verre inactif type R7T7 et les tests Np et Pu sur les verres dopés α

(Concentrations, Pertes de masse normalisées NL, Vitesses de lixiviation, Facteurs de rétention)

TEST 1 : SOLUTION Na_2HPO_4 10^{-6} M Série 1															
			Concentration en mg.l^{-1}						Concentration en µg.l^{-1}						
jours	heures	pH90°C	ΣPO_4	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	0,09	28,70	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	29	9,19	N.D.	47,57	21,40	8,32	1,53	1,92	730	60	650	232	26	N.D.	N.D.
3	70	8,75	0,29	48,71	23,29	9,73	1,66	2,23	659	N.D.	528	196	86	N.D.	N.D.
4	98	8,74	0,27	50,18	25,02	10,50	N.D.	2,40	706	N.D.	559	489	212	N.D.	N.D.
5	122	8,69	0,33	48,40	23,35	9,28	1,90	2,12	647	44	476	349	318	N.D.	N.D.
6	146	8,83	0,29	49,04	21,95	8,86	1,55	1,96	754	50	620	343	296	N.D.	N.D.
7	170	8,90	0,18	50,97	23,02	9,13	1,77	2,05	899	65	705	460	294	N.D.	N.D.
8	196	8,74	0,23	49,72	22,85	9,21	1,83	2,10	733	50	544	338	249	N.D.	N.D.
10	237	N.D.	0,19	51,65	24,31	9,28	1,72	2,11	701	45	526	255	165	N.D.	N.D.
11	266	N.D.	N.D.	51,10	23,26	9,44	1,79	2,18	640	43	514	189	96	N.D.	N.D.
12	291	N.D.	0,20	50,92	23,42	9,68	1,82	2,25	622	42	489	155	81	N.D.	N.D.
13	314	N.D.	0,21	53,04	24,31	9,62	1,79	2,24	618	42	523	152	63	N.D.	N.D.
14	339	8,91	0,22	52,26	24,11	9,80	1,79	2,23	623	40	507	153	44	N.D.	N.D.
15	363	8,79	0,17	51,77	23,01	9,01	1,78	2,04	808	56	441	134	43	N.D.	N.D.
17	405	8,74	0,14	53,05	23,32	8,95	1,65	2,05	690	47	457	115	53	N.D.	N.D.
18	430	8,65	0,13	52,85	22,17	8,95	1,70	1,95	830	56	428	110	29	N.D.	N.D.
19	454	8,59	0,11	53,37	22,55	8,78	1,64	2,01	763	53	426	106	25	N.D.	N.D.
20	479	8,74	<0,09	53,51	22,90	9,03	1,80	1,97	783	54	409	124	23	N.D.	N.D.
21	502	8,71	<0,09	52,22	22,65	9,25	1,73	2,03	797	54	400	118	N.D.	N.D.	N.D.
22	531	8,80	<0,09	52,93	23,43	9,15	1,64	2,14	708	48	426	147	47	N.D.	N.D.
24	573	8,84	<0,09	53,96	25,68	9,60	1,85	2,35	599	39	431	133	38	N.D.	N.D.
25	599	8,78	<0,09	56,72	25,27	10,10	1,94	2,41	545	36	434	149	72	N.D.	N.D.
26	622	8,81	<0,09	55,76	26,37	10,23	1,93	2,49	574	39	452	171	68	N.D.	N.D.
27	646	N.D.	<0,09	55,51	26,78	10,58	2,08	2,48	587	40	400	142	81	N.D.	N.D.
28	670	8,70	<0,09	54,75	26,38	10,36	1,77	2,46	603	42	414	164	76	N.D.	N.D.
29	699	8,75	<0,09	54,81	27,06	10,44	2,03	2,50	554	40	434	168	59	N.D.	N.D.
31	742	8,75	<0,09	55,25	27,59	10,48	2,13	2,58	544	35	430	131	78	N.D.	N.D.

	Concentration en µg.l^{-1}														
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	13,30	N.D.	N.D.	9,60	N.D.	N.D.	16,70	N.D.	N.D.	64,90	N.D.	N.D.	1,70	N.D.	N.D.
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	13,20	N.D.	N.D.	12,40	N.D.	N.D.	18,40	N.D.	N.D.	73,50	N.D.	N.D.	3,40	N.D.	N.D.
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	2,60	N.D.	N.D.	1,90	N.D.	N.D.	2,80	N.D.	N.D.	72,20	N.D.	N.D.	1,50	N.D.	N.D.
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	5,10	N.D.	N.D.	4,90	N.D.	N.D.	6,50	N.D.	N.D.	60,50	N.D.	N.D.	<1,5	N.D.	N.D.
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	3,50	N.D.	N.D.	3,40	N.D.	N.D.	5,00	N.D.	N.D.	58,80	N.D.	N.D.	<1,5	N.D.	N.D.
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	6,70	N.D.	N.D.	6,60	N.D.	N.D.	9,00	N.D.	N.D.	64,70	N.D.	N.D.	1,90	N.D.	N.D.
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	7,10	N.D.	N.D.	6,90	N.D.	N.D.	10,10	N.D.	N.D.	70,60	N.D.	N.D.	2,30	N.D.	N.D.
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	1,50	N.D.	N.D.	1,50	N.D.	N.D.	1,50	N.D.	N.D.	65,50	N.D.	N.D.	<1,5	N.D.	N.D.

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$									$10^{-2}\ g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
1	0,13	0,42	0,27	0,24	0,24	0,04	0,03	0,04	0,02	0,00					
3	0,29	0,98	0,67	0,56	0,59	0,08	0,07	0,07	0,03	0,01					
4	0,44	1,46	1,01	0,83	0,89	0,11	0,09	0,10	0,07	0,02					
5	0,56	1,88	1,29	1,10	1,14	0,14	0,11	0,13	0,09	0,04	0,7	0,5	0,5	5,4	0,2
6	0,68	2,27	1,56	1,32	1,36	0,17	0,13	0,16	0,11	0,06					
7	0,82	2,69	1,83	1,58	1,60	0,22	0,17	0,19	0,14	0,08					
8	0,96	3,11	2,12	1,85	1,85	0,25	0,19	0,22	0,17	0,10	1,4	1,0	1,0	11,6	0,6
10	1,15	3,69	2,50	2,18	2,18	0,29	0,22	0,26	0,19	0,11					
11	1,30	4,15	2,81	2,46	2,46	0,32	0,24	0,29	0,20	0,12					
12	1,44	4,58	3,11	2,72	2,72	0,35	0,26	0,31	0,21	0,13	1,7	1,4	1,3	18,8	1,0
13	1,59	5,01	3,39	2,97	2,98	0,38	0,28	0,34	0,22	0,13					
14	1,73	5,45	3,69	3,23	3,24	0,41	0,30	0,36	0,23	0,13					
15	1,88	5,86	3,96	3,49	3,48	0,45	0,32	0,39	0,24	0,14	2,0	1,6	1,4	24,3	1,0
17	2,08	6,43	4,33	3,81	3,80	0,49	0,36	0,42	0,25	0,14					
18	2,23	6,83	4,60	4,05	4,03	0,53	0,38	0,44	0,26	0,14	2,1	1,7	1,6	28,3	1,0
19	2,38	7,24	4,87	4,29	4,26	0,56	0,41	0,46	0,27	0,14					
20	2,54	7,66	5,15	4,55	4,50	0,60	0,43	0,48	0,27	0,15					
21	2,68	8,05	5,42	4,79	4,73	0,63	0,46	0,50	0,28	0,15					
22	2,85	8,52	5,73	5,05	5,00	0,67	0,48	0,52	0,29	0,15	2,5	2,1	1,8	35,7	1,2
24	3,06	9,09	6,11	5,41	5,37	0,71	0,51	0,55	0,30	0,15					
25	3,24	9,56	6,43	5,70	5,66	0,73	0,52	0,58	0,31	0,16					
26	3,41	10,03	6,74	5,97	5,95	0,76	0,54	0,60	0,33	0,16	2,9	2,5	2,2	42,3	1,6
27	3,57	10,50	7,05	6,26	6,23	0,78	0,56	0,62	0,33	0,17					
28	3,73	10,97	7,36	6,51	6,51	0,81	0,58	0,64	0,35	0,17					
29	3,91	11,51	7,71	6,84	6,84	0,84	0,60	0,66	0,36	0,18					
31	4,13	12,18	8,14	7,25	7,24	0,87	0,62	0,69	0,37	0,18	3,2	2,7	2,4	50,9	1,7

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$									$10^{-2}\ g.m^{-2}.j^{-1}$					
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
1	0,11	0,35	0,23	0,20	0,20	3,05	2,60	3,02	1,40	0,15					
3	0,10	0,32	0,23	0,18	0,20	2,33	2,00	2,07	1,00	0,43					
4	0,12	0,41	0,29	0,23	0,26	2,96	2,14	2,61	2,95	1,26					
5	0,12	0,42	0,28	0,27	0,25	2,95	2,07	2,41	2,28	2,05	0,13	0,09	0,09	1,07	0,04
6	0,13	0,39	0,27	0,22	0,23	3,44	2,36	3,14	2,25	1,92					
7	0,14	0,41	0,28	0,25	0,24	4,09	3,06	3,57	3,01	1,90					
8	0,12	0,39	0,27	0,25	0,23	3,21	2,26	2,64	2,13	1,55	0,22	0,19	0,17	2,00	0,08
10	0,11	0,34	0,22	0,19	0,19	2,48	1,65	2,07	1,30	0,83					
11	0,13	0,38	0,26	0,23	0,23	2,65	1,84	2,37	1,13	0,56					
12	0,13	0,41	0,29	0,25	0,26	2,77	1,93	2,42	0,99	0,51	0,10	0,08	0,07	1,81	0,08
13	0,15	0,45	0,30	0,26	0,27	2,88	2,03	2,71	1,02	0,42					
14	0,14	0,42	0,29	0,25	0,25	2,77	1,84	2,51	0,98	0,28					
15	0,14	0,42	0,28	0,26	0,24	3,73	2,67	2,26	0,89	0,28	0,07	0,06	0,05	1,86	0,07
17	0,12	0,32	0,21	0,18	0,18	2,41	1,70	1,78	0,58	0,26					
18	0,15	0,39	0,27	0,24	0,22	3,71	2,59	2,13	0,71	0,18	0,06	0,05	0,04	1,44	0,06
19	0,15	0,40	0,27	0,23	0,23	3,47	2,50	2,16	0,69	0,16					
20	0,15	0,40	0,27	0,25	0,22	3,48	2,48	2,02	0,79	0,14					
21	0,15	0,42	0,29	0,25	0,24	3,75	2,63	2,09	0,80	0,23					
22	0,14	0,38	0,25	0,21	0,22	2,91	2,04	1,94	0,87	0,27	0,09	0,09	0,07	1,75	0,06
24	0,12	0,33	0,22	0,20	0,21	2,11	1,42	1,69	0,67	0,19					
25	0,17	0,44	0,29	0,27	0,27	2,38	1,63	2,11	0,94	0,45					
26	0,17	0,48	0,31	0,28	0,29	2,63	1,85	2,30	1,13	0,44	0,11	0,10	0,08	1,74	0,06
27	0,17	0,49	0,32	0,30	0,29	2,72	1,91	2,06	0,94	0,53					
28	0,16	0,48	0,31	0,25	0,29	2,76	1,99	2,11	1,08	0,49					
29	0,15	0,44	0,28	0,26	0,26	2,27	1,69	1,97	0,99	0,34					
31	0,13	0,38	0,24	0,23	0,23	1,91	1,27	1,67	0,66	0,39	0,05	0,05	0,04	1,73	0,06
Moyenne	0,14	0,40	0,27	0,24	0,24	2,91	2,06	2,27	1,23	0,64	0,10	0,09	0,08	1,76	0,06
% incertitude	6	4	4	5	5	8	8	8	23	37	56	51	57	9	14

TEST 1 : SOLUTION Na_2HPO_4 10^{-6} M Série 2															
			Concentration en $mg.l^{-1}$						Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	ΣPO_4	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	0,13	27,80	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	29	9,20	0,34	43,08	15,93	5,80	1,31	1,39	724	45	534	110	72	58	N.D.
3	70	8,74	0,56	46,38	22,92	9,12	1,92	2,21	620	45	619	197	123	162	N.D.
4	98	8,76	0,29	48,05	25,83	10,13	2,06	2,40	1024	81	903	586	446	361	N.D.
5	122	8,74	0,30	50,88	24,08	10,30	1,99	2,46	1164	89	1028	820	637	515	192
6	146	8,85	0,25	50,11	25,43	10,24	1,88	2,40	989	71	847	663	476	490	201
7	170	8,75	0,25	49,25	24,44	9,66	1,79	2,31	1152	85	911	784	583	483	305
8	196	8,76	0,17	49,03	22,84	9,15	1,58	2,14	1161	83	806	669	471	432	180
10	237	N.D.	0,22	47,34	21,74	8,39	1,58	2,05	963	66	626	391	252	301	120
11	266	N.D.	0,19	47,73	22,70	9,16	1,50	2,24	764	54	640	279	171	181	82
12	291	N.D.	0,21	47,96	24,32	9,57	1,81	2,28	702	50	635	256	152	177	58
13	314	N.D.	0,20	48,88	25,61	9,78	1,77	2,33	630	44	599	175	88	140	56
14	339	8,88	0,24	48,69	25,04	9,92	1,78	2,41	626	43	604	157	72	127	52
15	363	8,80	0,21	48,48	24,36	9,52	1,71	2,21	800	56	557	160	71	118	44
17	405	8,74	0,14	49,13	23,07	9,10	1,76	2,13	810	58	558	206	96	144	27
18	430	8,69	0,13	48,52	23,44	9,29	1,72	2,14	823	57	513	129	47	100	26
19	454	8,62	0,11	48,83	24,68	9,18	1,62	2,10	783	55	508	127	48	95	22
20	479	8,78	<0,09	47,92	23,69	9,34	1,66	2,17	780	53	530	134	50	98	27
21	502	8,72	<0,09	51,31	23,94	8,56	1,87	2,22	702	44	510	157	72	N.D.	26
22	531	8,83	<0,09	48,21	23,18	8,95	1,70	2,09	828	61	572	226	114	132	37
24	573	8,87	<0,09	49,42	24,18	9,65	1,84	2,32	710	50	581	205	93	133	19
25	599	8,80	<0,09	50,95	26,60	10,10	1,74	2,44	760	54	641	337	170	205	21
26	622	8,81	<0,09	50,31	25,04	9,98	1,90	2,49	820	59	693	346	185	196	34
27	646	N.D.	<0,09	49,55	27,15	9,80	1,77	2,34	812	59	681	378	196	213	19
28	670	8,69	<0,09	49,01	27,12	9,49	1,73	2,23	933	68	680	398	220	197	28
29	699	8,74	<0,09	50,14	26,01	8,96	1,84	2,14	910	57	590	302	143	176	19
31	742	8,74	<0,09	49,71	25,79	9,23	1,87	2,30	727	51	616	270	120	205	10

Concentration en $\mu g.l^{-1}$															
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	20,30	4,50	-	23,30	5,00	-	31,30	6,60	-	74,90	47,90	-	7,30	<1,5	-
3	22,50	7,60	-	24,50	7,20	-	33,10	11,00	-	71,30	60,20	-	8,20	2,10	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	135,90	35,20	N.D.	151,20	28,60	N.D.	225,00	49,00	N.D.	180,00	86,00	N.D.	52,80	7,40	N.D.
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	95,50	24,20	N.D.	99,00	18,50	N.D.	138,00	29,50	N.D.	106,00	67,40	N.D.	29,80	4,40	N.D.
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	29,40	7,80	N.D.	30,90	6,10	N.D.	42,40	9,30	N.D.	87,90	74,80	N.D.	9,60	1,50	N.D.
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	13,30	2,70	N.D.	13,20	1,80	N.D.	18,60	3,30	N.D.	68,20	61,50	N.D.	4,20	<1,5	N.D.
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	7,65	1,45	N.D.	7,60	1,60	N.D.	6,50	3,53	N.D.	71,00	67,10	N.D.	2,70	0,50	N.D.
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	38,70	11,20	N.D.	39,40	11,50	N.D.	56,30	16,60	N.D.	78,00	63,20	N.D.	13,20	3,30	N.D.
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	61,30	16,20	N.D.	61,90	15,10	N.D.	88,50	22,10	N.D.	98,60	72,20	N.D.	19,80	4,20	N.D.
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	33,40	11,20	N.D.	33,90	10,80	N.D.	50,00	22,00	N.D.	89,00	85,60	N.D.	12,00	3,60	N.D.

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										$10^{-2}\ g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
1	0,10	0,31	0,19	0,20	0,17	0,04	0,02	0,03	0,01	0,01	0,4	0,4	0,3	2,3	0,4
3	0,26	0,86	0,56	0,57	0,52	0,07	0,06	0,07	0,03	0,02	0,9	1,0	0,8	5,1	0,9
4	0,39	1,36	0,89	0,87	0,82	0,12	0,10	0,12	0,07	0,05					
5	0,53	1,79	1,20	1,15	1,10	0,18	0,14	0,17	0,12	0,09	4,7	5,0	4,3	14,1	4,7
6	0,67	2,24	1,51	1,42	1,38	0,22	0,17	0,22	0,16	0,12					
7	0,80	2,68	1,80	1,68	1,65	0,27	0,21	0,26	0,21	0,16					
8	0,94	3,11	2,08	1,91	1,90	0,33	0,25	0,30	0,26	0,19	10,3	10,9	9,1	25,4	9,9
10	1,10	3,63	2,42	2,21	2,22	0,39	0,30	0,35	0,29	0,21					
11	1,23	4,07	2,72	2,45	2,51	0,42	0,32	0,38	0,31	0,22					
12	1,36	4,51	3,02	2,71	2,78	0,46	0,35	0,41	0,33	0,23	13,5	14,0	11,7	34,8	12,5
13	1,49	4,96	3,31	2,96	3,04	0,49	0,37	0,44	0,34	0,24					
14	1,62	5,42	3,61	3,21	3,32	0,51	0,39	0,47	0,35	0,24					
15	1,75	5,85	3,89	3,46	3,58	0,55	0,41	0,50	0,36	0,25	14,4	15,0	12,5	41,2	13,3
17	1,93	6,41	4,27	3,80	3,91	0,60	0,45	0,54	0,38	0,25					
18	2,06	6,84	4,55	4,05	4,16	0,64	0,48	0,57	0,39	0,26	14,8	15,3	12,7	45,9	13,7
19	2,19	7,28	4,83	4,28	4,41	0,67	0,50	0,59	0,40	0,26					
20	2,31	7,72	5,12	4,52	4,66	0,71	0,53	0,62	0,41	0,26					
21	2,45	8,13	5,37	4,78	4,91	0,74	0,55	0,64	0,42	0,27					
22	2,59	8,59	5,67	5,05	5,18	0,78	0,58	0,68	0,43	0,28	16,7	17,2	14,2	54,8	15,4
24	2,77	9,17	6,06	5,40	5,54	0,83	0,61	0,72	0,45	0,29					
25	2,92	9,67	6,37	5,66	5,84	0,86	0,64	0,75	0,47	0,30					
26	3,06	10,11	6,67	5,93	6,12	0,90	0,67	0,78	0,50	0,31	19,8	20,2	16,7	63,6	18,0
27	3,19	10,59	6,96	6,18	6,39	0,94	0,69	0,82	0,52	0,32					
28	3,32	11,08	7,25	6,42	6,65	0,98	0,73	0,85	0,55	0,34					
29	3,47	11,59	7,55	6,71	6,92	1,02	0,76	0,89	0,57	0,35					
31	3,66	12,22	7,92	7,08	7,28	1,07	0,79	0,93	0,59	0,36	23,0	23,4	19,4	75,3	21,0

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$										$10^{-2}\ g.m^{-2}.j^{-1}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
1	0,09	0,26	0,16	0,17	0,15	3,02	1,94	2,48	0,66	0,43	0,32	0,35	0,28	1,97	0,30
3	0,09	0,32	0,21	0,21	0,20	2,18	2,17	2,42	1,00	0,61	0,30	0,31	0,25	1,58	0,29
4	0,12	0,43	0,28	0,26	0,26	4,29	3,22	4,20	3,53	2,65					
5	0,14	0,43	0,31	0,28	0,29	5,29	4,18	5,19	5,36	4,11	1,74	1,87	1,61	4,16	0,93
6	0,14	0,46	0,31	0,27	0,28	4,50	3,34	4,28	4,34	3,07					
7	0,13	0,44	0,29	0,25	0,27	5,23	3,99	4,60	5,12	3,76					
8	0,13	0,39	0,26	0,22	0,24	5,07	3,75	3,91	4,20	2,92	1,84	1,89	1,58	3,68	1,21
10	0,09	0,30	0,20	0,18	0,18	3,40	2,41	2,46	1,99	1,26					
11	0,11	0,37	0,25	0,19	0,24	3,16	2,31	2,94	1,66	1,00					
12	0,12	0,43	0,28	0,25	0,26	3,12	2,30	3,13	1,63	0,96	0,79	0,80	0,65	2,35	1,03
13	0,13	0,47	0,30	0,26	0,28	2,93	2,12	3,10	1,17	0,58					
14	0,13	0,44	0,29	0,25	0,27	2,78	1,97	2,98	1,00	0,45					
15	0,13	0,44	0,29	0,25	0,26	3,68	2,67	2,85	1,06	0,46	0,32	0,32	0,26	2,15	0,88
17	0,10	0,32	0,21	0,19	0,19	2,82	2,09	2,16	1,03	0,47					
18	0,13	0,41	0,27	0,24	0,24	3,67	2,63	2,54	0,83	0,30	0,13	0,13	0,08	1,70	0,76
19	0,13	0,44	0,28	0,23	0,24	3,56	2,58	2,56	0,83	0,31					
20	0,12	0,41	0,27	0,23	0,24	3,46	2,43	2,61	0,85	0,31					
21	0,15	0,44	0,27	0,27	0,27	3,29	2,14	2,66	1,06	0,55					
22	0,11	0,37	0,24	0,22	0,22	3,39	2,59	2,61	1,33	0,66	0,45	0,45	0,36	2,10	0,70
24	0,10	0,34	0,23	0,20	0,21	2,50	1,82	2,27	1,04	0,46					
25	0,14	0,46	0,29	0,24	0,27	3,32	2,44	3,11	2,11	1,05					
26	0,14	0,45	0,30	0,27	0,29	3,75	2,79	3,52	2,27	1,20	0,80	0,79	0,65	2,31	0,70
27	0,14	0,49	0,30	0,26	0,28	3,75	2,82	3,49	2,51	1,28					
28	0,13	0,49	0,29	0,25	0,26	4,26	3,21	3,45	2,61	1,43					
29	0,12	0,42	0,24	0,24	0,22	3,72	2,41	2,68	1,77	0,83					
31	0,10	0,36	0,21	0,21	0,20	2,54	1,84	2,39	1,36	0,59	0,66	0,64	0,54	2,37	0,68
Moyenne	0,12	0,41	0,27	0,24	0,25	3,59	2,65	3,12	2,07	1,25	0,84	0,86	0,72	2,60	0,86
% incertitude	5	5	5	5	5	9	10	10	27	36	73	77	79	32	22

TEST 1 : SOLUTION $NaHCO_3$ 10^{-4} M Série 1															
			Concentration en $mg.l^{-1}$						Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	ΣCO_3	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	5,53	34,90	3,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	29	9,03	14,51	44,33	20,75	6,45	1,40	1,50	625	44	617	163	139	81	49
3	70	8,74	12,86	49,25	27,05	9,67	1,99	2,21	603	41	637	233	167	181	110
4	98	8,76	11,29	52,02	29,75	10,75	2,13	2,57	1256	99	1177	761	720	426	296
5	122	8,76	13,07	52,29	29,45	10,97	2,19	2,55	1090	84	1006	969	740	518	353
6	146	8,85	12,95	52,05	29,15	10,92	2,13	2,55	936	69	892	N.D.	626	519	341
7	170	8,75	12,39	50,67	28,75	10,49	2,05	2,44	1350	109	1220	1122	910	502	340
8	196	8,80	13,54	50,82	27,55	10,13	2,02	2,29	1084	89	994	983	735	429	291
10	237	N.D.	N.D.	50,33	N.D.	9,11	1,98	2,05	974	74	795	792	550	383	242
11	266	N.D.	17,56	52,38	26,15	9,34	1,98	2,13	1151	90	1083	1066	793	355	214
12	291	N.D.	11,38	55,59	28,55	10,18	2,03	2,30	1557	135	1545	1625	1263	563	341
13	314	N.D.	17,92	53,07	28,20	10,17	2,05	2,30	1161	94	1145	1226	869	453	249
14	339	8,88	16,72	54,39	26,95	9,93	2,07	2,29	1082	86	1053	921	636	442	248
15	363	8,79	15,16	52,25	27,25	9,28	1,94	2,09	1034	79	818	606	438	340	179
17	405	8,71	13,73	50,68	24,95	8,39	1,91	1,91	828	56	586	353	194	248	116
18	430	8,66	28,37	49,93	25,50	8,65	1,90	1,94	1142	82	645	370	270	189	77
19	454	8,59	9,65	50,54	24,65	8,20	1,96	1,82	889	58	538	285	152	185	76
20	479	8,73	10,68	47,63	23,65	7,84	2,04	1,80	922	62	515	262	132	155	61
21	502	8,70	8,69	49,14	24,15	8,17	2,08	1,87	885	62	551	329	173	169	63
22	531	8,80	14,97	49,62	24,05	8,25	2,14	1,96	860	60	575	349	182	188	64
24	573	8,83	14,23	50,19	24,50	8,70	2,17	2,04	684	46	512	289	113	191	64
25	599	8,76	19,86	51,08	25,15	9,16	2,19	2,15	830	63	715	553	313	235	88
26	622	8,80	17,77	51,41	26,70	10,05	2,23	2,26	936	0	701	557	311	234	85
27	646	N.D.	20,13	51,07	26,15	9,45	2,23	2,10	903	66	719	568	304	237	83
28	670	8,67	15,30	49,55	24,75	8,46	2,21	1,95	1003	71	664	489	283	196	62
29	699	8,70	13,84	51,03	23,95	8,30	2,18	1,94	892	63	621	404	223	168	46
31	742	8,68	5,33	51,72	23,60	8,24	2,24	1,90	694	47	494	245	80	140	35

	Concentration en $\mu g.l^{-1}$														
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	45,00	6,80	N.D.	49,00	5,80	N.D.	68,40	9,10	N.D.	72,70	57,70	N.D.	16,00	1,60	N.D.
3	N.D.	8,00	N.D.	N.D.	6,20	N.D.	N.D.	11,70	N.D.	N.D.	72,30	N.D.	N.D.	1,50	N.D.
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	132,50	31,60	N.D.	140,00	25,00	N.D.	210,00	42,30	N.D.	210,00	87,00	N.D.	47,80	4,60	N.D.
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	152,00	25,10	N.D.	156,00	19,50	N.D.	225,00	31,90	N.D.	150,00	74,40	N.D.	47,90	4,40	N.D.
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	160,00	22,30	N.D.	160,00	14,20	N.D.	240,00	26,60	N.D.	152,00	87,50	N.D.	47,50	2,60	N.D.
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	67,10	5,45	N.D.	75,50	4,40	N.D.	102,00	8,30	N.D.	113,00	77,70	N.D.	23,10	0,93	N.D.
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	33,50	4,00	N.D.	34,20	1,70	N.D.	52,60	4,20	N.D.	78,20	61,60	N.D.	11,00	<1,5	N.D.
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	87,40	14,00	N.D.	86,60	10,70	N.D.	129,00	18,40	N.D.	114,00	81,10	N.D.	26,20	2,90	N.D.
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	15,80	2,95	N.D.	13,40	2,10	N.D.	22,60	6,60	N.D.	101,00	100,00	N.D.	4,30	<0,5	N.D.

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										$10^{-2}\ g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
1	0,06	0,34	0,21	0,21	0,19	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,8	0,9	0,7	2,2	0,8
3	0,18	0,91	0,59	0,59	0,53	0,07	0,06	0,08	0,03	0,02					
4	0,29	1,42	0,94	0,91	0,84	0,13	0,09	0,14	0,08	0,07					
5	0,40	1,89	1,27	1,22	1,14	0,18	0,13	0,19	0,15	0,12	6,6	6,8	5,9	17,7	6,3
6	0,50	2,35	1,59	1,52	1,43	0,22	0,16	0,23	0,21	0,16					
7	0,60	2,80	1,91	1,81	1,71	0,28	0,22	0,30	0,29	0,22					
8	0,70	3,25	2,22	2,11	1,98	0,33	0,26	0,35	0,35	0,27	14,1	14,3	12,2	32,3	12,8
10	0,83	3,81	2,58	2,48	2,29	0,39	0,30	0,40	0,42	0,31					
11	0,94	4,26	2,89	2,78	2,56	0,45	0,35	0,46	0,50	0,37					
12	1,07	4,72	3,20	3,08	2,83	0,52	0,41	0,54	0,60	0,45					
13	1,18	5,16	3,49	3,36	3,09	0,57	0,46	0,59	0,63	0,51					
14	1,30	5,59	3,80	3,66	3,36	0,62	0,50	0,65	0,74	0,55	26,6	28,4	24,4	55,6	24,5
15	1,41	6,02	4,07	3,93	3,59	0,66	0,53	0,69	0,78	0,58					
17	1,54	6,54	4,41	4,30	3,89	0,71	0,57	0,73	0,81	0,59					
18	1,63	6,95	4,67	4,57	4,11	0,77	0,61	0,76	0,84	0,61	34,1	34,1	29,1	67,6	29,1
19	1,73	7,33	4,92	4,85	4,32	0,81	0,64	0,79	0,86	0,62					
20	1,81	7,70	5,16	5,14	4,53	0,85	0,66	0,81	0,87	0,63	35,6	35,6	30,3	72,6	30,4
21	1,89	8,06	5,39	5,43	4,74	0,89	0,69	0,84	0,89	0,64					
22	1,99	8,48	5,67	5,76	4,99	0,93	0,72	0,87	0,92	0,65					
24	2,12	8,98	6,01	6,17	5,30	0,97	0,75	0,91	0,94	0,66					
25	2,22	9,39	6,30	6,49	5,56	1,01	0,78	0,94	0,98	0,68	40,7	40,5	34,6	85,4	34,5
26	2,32	9,81	6,60	6,81	5,82	1,05	0,78	0,98	1,02	0,70					
27	2,42	10,21	6,87	7,12	6,05	1,09	0,81	1,01	1,05	0,72					
28	2,51	10,59	7,12	7,43	6,28	1,14	0,85	1,05	1,08	0,74					
29	2,62	11,00	7,40	7,77	6,52	1,18	0,88	1,08	1,11	0,75					
31	2,75	11,50	7,73	8,20	6,82	1,22	0,91	1,12	1,13	0,76	44,6	44,1	37,8	101,7	37,6

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$					$10^{-2}\ g.m^{-2}.j^{-1}$									
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
1	0,05	0,29	0,18	0,18	0,16	2,58	1,88	2,83	0,97	0,81	0,70	0,74	0,60	1,89	0,66
3	0,07	0,33	0,22	0,22	0,20	2,10	2,06	2,46	1,16	0,82					
4	0,10	0,44	0,30	0,27	0,27	5,20	3,03	5,42	4,54	4,23					
5	0,11	0,47	0,33	0,31	0,29	4,91	3,91	5,03	6,27	4,72	1,49	1,53	1,32	3,96	1,24
6	0,10	0,46	0,33	0,30	0,29	4,22	3,22	4,47	6,78	4,00					
7	0,10	0,46	0,31	0,29	0,28	6,08	5,07	6,10	7,26	5,81					
8	0,09	0,42	0,29	0,27	0,25	4,68	3,98	4,77	6,11	4,51	2,43	2,43	2,07	4,75	1,57
10	0,07	0,33	0,21	0,22	0,18	3,40	2,67	3,08	3,97	2,72					
11	0,10	0,37	0,25	0,25	0,22	4,71	3,81	4,92	6,27	4,60					
12	0,12	0,44	0,30	0,28	0,26	6,84	6,14	7,55	10,27	7,88					
13	0,11	0,46	0,31	0,30	0,27	5,36	4,49	5,87	8,13	5,69					
14	0,12	0,41	0,29	0,29	0,26	4,76	3,91	5,14	5,82	3,97	2,42	2,36	2,03	3,91	1,95
15	0,11	0,43	0,28	0,28	0,24	4,72	3,73	4,15	3,97	2,83					
17	0,07	0,30	0,19	0,21	0,17	2,85	1,99	2,24	1,75	0,95					
18	0,09	0,39	0,25	0,26	0,22	5,05	3,75	3,17	2,35	1,69	1,47	1,50	1,25	3,17	1,63
19	0,10	0,38	0,24	0,28	0,21	4,00	2,70	2,69	1,84	0,97					
20	0,08	0,36	0,23	0,28	0,20	4,05	2,81	2,51	1,65	0,82	0,70	0,72	0,61	2,43	1,52
21	0,09	0,39	0,25	0,30	0,22	4,11	2,98	2,85	2,20	1,04					
22	0,08	0,34	0,22	0,27	0,20	3,49	2,52	2,59	2,03	1,05					
24	0,07	0,29	0,20	0,24	0,18	2,38	1,65	1,98	1,44	0,56					
25	0,09	0,38	0,26	0,30	0,24	3,59	2,82	3,43	3,44	1,92	1,03	0,99	0,86	2,56	1,39
26	0,10	0,42	0,30	0,32	0,26	4,24	0,00	3,53	3,63	2,00					
27	0,10	0,42	0,29	0,32	0,25	4,13	3,12	3,65	3,73	1,97					
28	0,09	0,39	0,25	0,31	0,22	4,54	3,32	3,34	3,18	1,82					
29	0,09	0,33	0,22	0,28	0,20	3,60	2,63	2,79	2,35	1,28					
31	0,08	0,28	0,19	0,24	0,17	2,39	1,68	1,89	1,22	0,39	0,65	0,60	0,54	2,74	0,51
Moyenne	0,09	0,39	0,26	0,28	0,23	4,22	3,12	3,82	4,05	2,73	1,46	1,45	1,24	3,36	1,40
% incertitude	6	6	7	5	7	11	16	15	24	30	44	44	43	22	28

TEST 1 : SOLUTION $NaHCO_3$ 10^{-4} M Série 2															
			Concentration en $mg.l^{-1}$						Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	ΣCO_3	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	5,35	36,00	3,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	29	9,19	20,90	47,25	20,95	6,40	1,40	1,53	473	30	507	66	33	N.D.	N.D.
3	70	8,76	10,99	51,66	27,95	10,23	1,91	2,43	573	38	619	201	141	N.D.	N.D.
4	98	8,75	11,42	51,87	29,30	10,36	2,01	2,58	1039	79	1003	665	578	N.D.	N.D.
5	122	8,77	22,75	51,40	30,05	10,85	2,08	2,68	1833	151	1798	2030	1823	N.D.	N.D.
6	146	8,88	21,96	51,95	29,45	10,78	2,01	2,52	1757	143	1662	1879	1604	N.D.	N.D.
7	170	8,75	18,69	52,11	28,55	10,37	1,95	2,32	2007	164	1813	1906	1672	N.D.	N.D.
8	196	8,75	14,14	51,11	26,75	9,67	1,92	2,14	1501	122	1455	1395	1198	N.D.	N.D.
10	237	N.D.	18,60	51,69	27,65	9,97	1,77	2,30	1425	113	1346	1304	1032	N.D.	N.D.
11	266	N.D.	12,95	50,97	27,50	9,49	1,82	2,20	1050	78	1048	910	653	N.D.	N.D.
12	291	N.D.	15,48	48,96	26,40	8,91	1,89	2,11	870	60	817	490	372	N.D.	N.D.
13	314	N.D.	17,55	49,24	27,05	9,09	1,92	2,25	791	53	721	369	261	N.D.	N.D.
14	339	8,92	10,67	48,25	27,70	9,27	1,95	2,22	788	53	732	383	256	N.D.	N.D.
15	363	8,80	24,92	47,15	26,60	8,37	1,85	2,00	981	70	604	355	220	N.D.	N.D.
17	405	8,74	13,99	45,82	24,65	7,74	1,78	1,83	833	57	578	283	157	N.D.	N.D.
18	430	8,70	30,83	45,92	24,85	7,84	1,78	1,88	922	63	600	325	184	N.D.	N.D.
19	454	8,60	9,37	45,76	24,55	7,65	1,83	1,85	962	62	600	363	197	N.D.	N.D.
20	479	8,75	10,53	46,03	23,65	7,25	1,86	1,77	1022	69	636	487	266	N.D.	N.D.
21	502	8,71	11,27	47,89	23,75	7,16	1,89	1,78	928	64	590	394	190	N.D.	N.D.
22	531	8,80	11,64	47,67	23,45	7,35	1,88	1,79	946	65	587	369	186	N.D.	N.D.
24	573	8,84	14,04	47,65	23,90	8,34	1,92	1,89	781	53	625	431	186	N.D.	N.D.
25	599	8,78	17,30	48,71	24,85	8,83	1,95	2,02	1064	77	942	932	525	N.D.	N.D.
26	622	8,80	15,12	49,87	25,45	8,90	1,96	2,07	1196	89	1035	973	595	N.D.	N.D.
27	646	N.D.	14,38	48,93	25,15	8,59	1,97	1,97	1094	74	798	712	376	N.D.	N.D.
28	670	8,70	21,18	48,17	24,70	8,36	1,93	2,02	1268	96	1001	982	581	N.D.	N.D.
29	699	8,72	13,44	48,59	24,45	8,53	1,86	1,96	1057	76	875	888	472	N.D.	N.D.
31	742	8,72	5,96	47,26	23,70	8,28	1,85	1,89	755	52	616	513	220	N.D.	N.D.

	Concentration en $\mu g.l^{-1}$														
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	4,50	N.D.	N.D.	4,40	N.D.	N.D.	6,60	N.D.	N.D.	56,80	N.D.	N.D.	1,50	N.D.	N.D.
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	123,00	N.D.	N.D.	130,00	N.D.	N.D.	195,00	N.D.	N.D.	140,00	N.D.	N.D.	40,40	N.D.	N.D.
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	280,00	N.D.	N.D.	305,00	N.D.	N.D.	420,00	N.D.	N.D.	220,00	N.D.	N.D.	90,80	N.D.	N.D.
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	52,00	N.D.	N.D.	54,00	N.D.	N.D.	75,50	N.D.	N.D.	102,00	N.D.	N.D.	17,30	N.D.	N.D.
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	37,40	N.D.	N.D.	35,70	N.D.	N.D.	54,00	N.D.	N.D.	82,30	N.D.	N.D.	10,60	N.D.	N.D.
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	39,10	N.D.	N.D.	33,00	N.D.	N.D.	54,40	N.D.	N.D.	78,30	N.D.	N.D.	9,20	N.D.	N.D.
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	104,00	N.D.	N.D.	101,00	N.D.	N.D.	152,00	N.D.	N.D.	113,00	N.D.	N.D.	29,60	N.D.	N.D.
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	48,40	N.D.	N.D.	36,30	N.D.	N.D.	62,50	N.D.	N.D.	84,20	N.D.	N.D.	9,00	N.D.	N.D.

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										$10^{-2}\ g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
1	0,08	0,35	0,21	0,22	0,19	0,02	0,02	0,03	0,00	0,00	0,1	0,1	0,1	1,8	0,1
3	0,21	0,95	0,62	0,58	0,57	0,06	0,06	0,07	0,02	0,01					
4	0,31	1,46	0,96	0,89	0,89	0,11	0,12	0,12	0,07	0,05	3,8	3,9	3,4	9,9	3,3
5	0,41	1,94	1,29	1,19	1,20	0,19	0,19	0,22	0,20	0,17					
6	0,50	2,42	1,61	1,47	1,49	0,27	0,25	0,30	0,33	0,28					
7	0,60	2,88	1,93	1,75	1,76	0,36	0,33	0,39	0,46	0,38					
8	0,70	3,32	2,23	2,04	2,02	0,43	0,39	0,47	0,55	0,46	19,1	19,9	16,5	31,9	16,4
10	0,83	3,89	2,63	2,37	2,38	0,52	0,46	0,56	0,66	0,55					
11	0,93	4,38	2,94	2,66	2,66	0,57	0,50	0,62	0,73	0,60					
12	1,01	4,80	3,22	2,93	2,91	0,61	0,53	0,66	0,76	0,62					
13	1,09	5,23	3,48	3,20	3,16	0,65	0,56	0,69	0,78	0,64	30,1	31,4	25,7	50,9	25,9
14	1,17	5,68	3,77	3,49	3,42	0,69	0,58	0,73	0,81	0,66					
15	1,24	6,10	4,02	3,75	3,65	0,73	0,61	0,76	0,83	0,67					
17	1,32	6,63	4,34	4,09	3,94	0,78	0,65	0,80	0,86	0,68					
18	1,38	7,02	4,58	4,35	4,16	0,82	0,68	0,83	0,88	0,70	33,3	34,4	28,3	62,2	29,5
19	1,44	7,41	4,81	4,61	4,38	0,87	0,71	0,86	0,90	0,71					
20	1,51	7,79	5,03	4,88	4,59	0,92	0,74	0,90	0,94	0,73					
21	1,58	8,15	5,24	5,14	4,79	0,96	0,77	0,92	0,96	0,74					
22	1,66	8,56	5,49	5,44	5,02	1,00	0,81	0,96	0,99	0,75	36,0	36,7	30,4	71,5	31,3
24	1,75	9,06	5,82	5,81	5,31	1,05	0,84	1,00	1,03	0,77					
25	1,84	9,47	6,10	6,10	5,55	1,10	0,88	1,05	1,09	0,81					
26	1,92	9,87	6,37	6,37	5,79	1,16	0,92	1,10	1,15	0,84					
27	2,00	10,26	6,62	6,65	6,02	1,20	0,95	1,14	1,20	0,87	41,8	42,0	35,2	83,9	35,6
28	2,08	10,65	6,87	6,93	6,25	1,26	1,00	1,19	1,26	0,90					
29	2,16	11,07	7,16	7,22	6,50	1,32	1,04	1,24	1,33	0,94					
31	2,26	11,58	7,50	7,58	6,80	1,36	1,07	1,28	1,37	0,96	45,66	45,21	38,14	93,10	37,93

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$										$10^{-2}\ g.m^{-2}.j^{-1}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
1	0,06	0,30	0,18	0,18	0,16	1,98	1,30	2,35	0,40	0,20	0,07	0,07	0,06	1,49	0,06
3	0,07	0,35	0,24	0,21	0,22	2,02	2,56	2,42	1,02	0,71					
4	0,09	0,43	0,29	0,26	0,28	4,35	4,80	4,67	4,00	3,44	1,29	1,31	1,15	2,80	0,81
5	0,10	0,49	0,33	0,30	0,31	8,34	7,10	9,09	13,27	11,76					
6	0,10	0,48	0,33	0,29	0,29	8,00	6,74	8,41	12,89	10,36					
7	0,10	0,46	0,31	0,28	0,27	9,13	7,71	9,16	12,46	10,79					
8	0,09	0,41	0,28	0,26	0,24	6,56	5,51	7,06	8,76	7,42	3,75	3,93	3,21	5,40	2,02
10	0,08	0,34	0,23	0,20	0,21	5,04	4,13	5,29	6,63	5,18					
11	0,08	0,40	0,26	0,24	0,23	4,34	3,34	4,82	5,41	3,83					
12	0,08	0,41	0,26	0,26	0,24	3,87	2,76	4,03	3,13	2,34					
13	0,08	0,44	0,28	0,28	0,27	3,69	2,56	3,73	2,47	1,73	2,23	2,33	1,87	3,87	1,98
14	0,07	0,43	0,27	0,27	0,25	3,50	2,44	3,61	2,44	1,61					
15	0,07	0,43	0,26	0,27	0,24	4,52	3,34	3,09	2,35	1,44					
17	0,05	0,30	0,18	0,19	0,16	2,91	2,06	2,24	1,42	0,78					
18	0,06	0,38	0,23	0,25	0,21	4,12	2,91	2,98	2,09	1,17	0,66	0,64	0,54	2,33	1,65
19	0,06	0,39	0,23	0,26	0,21	4,37	2,92	3,03	2,38	1,27					
20	0,06	0,36	0,21	0,26	0,20	4,53	3,17	3,14	3,11	1,67					
21	0,08	0,38	0,22	0,28	0,21	4,36	3,11	3,08	2,66	1,51					
22	0,07	0,33	0,20	0,24	0,19	3,88	2,76	2,68	2,18	1,08	0,64	0,55	0,51	2,22	1,42
24	0,06	0,29	0,19	0,21	0,17	2,75	1,93	2,45	2,18	0,93					
25	0,08	0,38	0,26	0,27	0,22	4,65	3,48	4,57	5,85	3,25					
26	0,09	0,40	0,27	0,28	0,24	5,47	4,21	5,26	6,40	3,86					
27	0,08	0,40	0,26	0,29	0,23	5,05	3,54	4,10	4,73	2,46	1,21	1,11	0,99	2,59	1,32
28	0,08	0,39	0,25	0,28	0,23	5,80	4,54	5,09	6,45	3,77					
29	0,07	0,35	0,23	0,24	0,20	4,32	3,21	3,97	5,22	2,74					
31	0,05	0,29	0,19	0,20	0,17	2,64	1,88	2,39	2,58	1,09	0,97	0,80	0,75	2,31	1,23
Moyenne	0,08	0,39	0,25	0,25	0,23	4,73	3,71	4,41	4,88	3,45	1,54	1,52	1,29	3,07	1,49
% incertitude	8	6	6	5	7	15	17	19	30	38	62	69	64	33	25

TEST 1 : SOLUTION Na_2SO_4 10^{-4} M Série 1															
			Concentration en $mg.l^{-1}$						Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	ΣSO_4	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	9,58	26,60	5,78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	29	9,24	9,32	45,07	25,20	7,63	1,40	1,47	599	42	551	86	77	69	56
3	70	8,76	9,22	50,90	30,35	10,68	1,99	2,23	607	42	565	129	78	120	70
4	98	8,76	9,37	52,36	32,25	12,14	2,13	2,44	674	48	558	236	172	221	142
5	122	8,75	9,64	52,50	32,65	12,09	2,19	2,53	760	53	623	394	281	337	237
6	146	8,85	9,57	52,93	32,20	12,24	2,13	2,44	778	54	612	385	281	343	245
7	170	8,77	8,96	51,94	31,30	12,00	2,05	2,29	865	64	635	483	353	386	250
8	196	8,76	8,95	51,83	30,90	11,44	2,02	2,21	846	59	622	418	297	331	218
10	237	N.D.	9,01	51,28	30,05	11,19	1,98	2,16	737	51	553	272	172	234	140
11	266	N.D.	8,92	52,21	30,15	11,31	1,98	2,24	681	45	540	164	92	148	81
12	291	N.D.	9,16	52,23	31,90	11,49	2,03	2,30	694	45	547	122	59	113	58
13	314	N.D.	9,23	53,86	30,40	11,61	2,05	2,34	665	44	535	98	43	94	41
14	339	8,88	9,47	54,11	30,75	11,71	2,07	2,30	642	44	531	89	43	85	27
15	363	8,78	8,95	51,60	28,55	11,02	1,94	2,10	879	59	459	90	31	79	22
17	405	8,74	8,74	54,21	28,85	10,59	1,91	2,10	752	50	465	77	22	74	14
18	430	8,68	9,13	51,83	29,40	10,88	1,90	2,11	899	61	426	101	29	78	19
19	454	8,61	N.D.	52,31	30,05	10,85	1,96	2,18	810	54	420	118	38	89	20
20	479	8,74	8,98	53,33	30,30	11,53	2,04	2,26	728	49	454	126	40	74	19
21	502	8,71	9,54	53,11	30,80	11,63	2,08	2,33	756	51	465	161	61	86	22
22	531	8,81	N.D.	54,33	31,20	11,66	2,14	2,40	680	46	477	215	41	86	19
24	573	8,83	N.D.	55,20	31,60	11,88	2,17	2,52	636	44	475	115	30	74	16
25	599	8,76	N.D.	55,75	31,60	11,98	2,19	2,48	620	40	465	148	31	76	13
26	622	8,78	N.D.	55,52	31,65	12,26	2,23	2,56	613	41	480	128	48	77	<10
27	646	N.D.	N.D.	56,36	24,60	12,23	2,23	2,54	608	40	474	116	36	80	<10
28	670	8,68	N.D.	55,74	31,95	11,97	2,21	2,49	738	50	482	139	73	92	<10
29	699	8,71	N.D.	55,38	31,45	11,65	2,18	2,50	674	42	463	168	44	97	<10
31	742	8,73	N.D.	56,88	31,85	11,79	2,24	2,59	585	39	482	123	24	88	<10

	Concentration en $\mu g.l^{-1}$														
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	14,70	3,30	N.D.	16,90	3,20	N.D.	22,50	4,50	N.D.	53,50	46,40	N.D.	5,70	<1,5	N.D.
3	6,00	2,10	N.D.	6,20	1,70	N.D.	8,90	2,90	N.D.	61,80	58,80	N.D.	2,00	<1,5	N.D.
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	26,10	11,00	N.D.	25,00	5,90	N.D.	32,30	16,70	N.D.	70,80	77,00	N.D.	8,20	<0,5	N.D.
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	35,10	10,50	N.D.	29,10	6,60	N.D.	47,20	12,30	N.D.	75,20	66,60	N.D.	7,30	<1,5	N.D.
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	3,20	2,10	N.D.	2,40	<1,5	N.D.	3,70	2,40	N.D.	65,70	69,10	N.D.	1,50	<1,5	N.D.
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	2,90	<1,5	N.D.	2,00	<1,5	N.D.	3,30	<1,5	N.D.	54,50	55,40	N.D.	<1,5	<1,5	N.D.
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	3,40	<0,2	N.D.	4,20	0,50	N.D.	8,00	0,50	N.D.	64,20	66,20	N.D.	1,10	<0,5	N.D.
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	8,20	<1,5	N.D.	7,50	<1,5	N.D.	11,20	2,10	N.D.	65,40	63,70	N.D.	1,70	<1,5	N.D.
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	11,80	<1,5	N.D.	10,80	<1,5	N.D.	16,50	<1,5	N.D.	73,00	67,90	N.D.	3,10	<1,5	N.D.
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	4,20	<0,2	N.D.	3,90	0,80	N.D.	6,60	3,30	N.D.	85,30	77,30	N.D.	<0,5	<0,5	N.D.

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										$10^{-2}\ g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
1	0,12	0,38	0,25	0,22	0,18	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,3	0,3	0,2	1,7	0,3
3	0,32	0,97	0,68	0,60	0,53	0,07	0,05	0,07	0,02	0,01	0,4	0,4	0,3	4,0	0,4
4	0,50	1,48	1,07	0,92	0,84	0,10	0,08	0,10	0,03	0,02					
5	0,66	1,96	1,44	1,23	1,13	0,13	0,10	0,13	0,06	0,04	1,2	1,1	0,9	8,1	1,0
6	0,82	2,43	1,81	1,53	1,41	0,17	0,13	0,16	0,08	0,06					
7	0,97	2,89	2,17	1,83	1,67	0,21	0,16	0,19	0,12	0,08					
8	1,14	3,36	2,53	2,13	1,94	0,25	0,18	0,23	0,14	0,10	2,8	2,5	2,1	14,5	2,1
10	1,34	3,94	2,97	2,50	2,27	0,29	0,22	0,26	0,17	0,12					
11	1,51	4,42	3,35	2,81	2,56	0,33	0,24	0,29	0,18	0,12					
12	1,67	4,90	3,70	3,11	2,83	0,36	0,26	0,32	0,19	0,13	3,7	3,2	2,8	21,3	2,6
13	1,84	5,33	4,04	3,39	3,09	0,39	0,28	0,35	0,19	0,13					
14	2,01	5,78	4,40	3,69	3,37	0,42	0,30	0,37	0,20	0,13					
15	2,16	6,19	4,73	3,97	3,61	0,46	0,33	0,40	0,21	0,14	3,8	3,3	2,9	26,3	2,7
17	2,39	6,75	5,16	4,34	3,94	0,50	0,36	0,43	0,21	0,14					
18	2,55	7,18	5,50	4,61	4,18	0,55	0,39	0,45	0,22	0,14	4,0	3,5	3,0	30,5	2,8
19	2,71	7,62	5,82	4,89	4,44	0,58	0,42	0,47	0,23	0,14					
20	2,88	8,07	6,18	5,19	4,70	0,62	0,44	0,50	0,24	0,14					
21	3,04	8,50	6,52	5,48	4,97	0,65	0,46	0,52	0,25	0,15					
22	3,23	9,00	6,91	5,82	5,27	0,68	0,49	0,55	0,26	0,15	4,4	3,9	3,4	38,1	3,1
24	3,46	9,63	7,39	6,23	5,66	0,72	0,51	0,58	0,27	0,15					
25	3,65	10,11	7,76	6,55	5,96	0,75	0,53	0,60	0,28	0,15					
26	3,83	10,57	8,13	6,87	6,26	0,78	0,55	0,63	0,29	0,16	5,0	4,4	3,9	44,9	3,4
27	4,01	10,90	8,49	7,18	6,55	0,81	0,57	0,65	0,30	0,16					
28	4,19	11,37	8,85	7,50	6,83	0,84	0,59	0,67	0,31	0,16					
29	4,38	11,88	9,24	7,84	7,15	0,87	0,62	0,70	0,32	0,17					
31	4,64	12,51	9,72	8,27	7,56	0,91	0,64	0,73	0,33	0,17	5,55	4,87	4,30	55,18	3,66

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$					$10^{-2}\ g.m^{-2}.j^{-1}$									
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
1	0,10	0,32	0,21	0,18	0,16	2,50	1,81	2,55	0,51	0,46	0,23	0,26	0,20	1,41	0,24
3	0,12	0,34	0,25	0,22	0,20	2,14	1,66	2,21	0,65	0,39	0,08	0,08	0,07	1,37	0,07
4	0,15	0,44	0,34	0,27	0,26	2,82	2,13	2,59	1,42	1,02					
5	0,16	0,48	0,36	0,31	0,29	3,45	2,49	3,14	2,57	1,81	0,34	0,32	0,24	1,87	0,20
6	0,16	0,47	0,37	0,30	0,28	3,54	2,54	3,09	2,52	1,81					
7	0,16	0,46	0,36	0,29	0,26	3,93	3,00	3,20	3,15	2,27					
8	0,15	0,43	0,33	0,28	0,25	3,69	2,66	3,01	2,62	1,84	0,54	0,45	0,40	2,08	0,25
10	0,12	0,34	0,26	0,22	0,19	2,60	1,86	2,17	1,38	0,86					
11	0,14	0,40	0,31	0,26	0,24	2,81	1,92	2,48	0,97	0,54					
12	0,15	0,46	0,34	0,28	0,26	3,08	2,06	2,70	0,78	0,37	0,22	0,17	0,16	1,72	0,22
13	0,17	0,45	0,36	0,30	0,28	3,09	2,12	2,77	0,66	0,28					
14	0,17	0,44	0,34	0,29	0,26	2,85	2,02	2,62	0,57	0,27					
15	0,16	0,41	0,34	0,28	0,25	4,04	2,81	2,35	0,60	0,20	0,05	0,04	0,03	1,67	0,18
17	0,13	0,32	0,24	0,21	0,19	2,62	1,80	1,80	0,38	0,11					
18	0,15	0,42	0,32	0,27	0,24	4,01	2,81	2,11	0,64	0,18	0,05	0,05	0,05	1,49	0,16
19	0,16	0,43	0,33	0,28	0,25	3,68	2,54	2,12	0,77	0,24					
20	0,16	0,43	0,34	0,28	0,26	3,22	2,24	2,23	0,80	0,25					
21	0,17	0,46	0,36	0,31	0,28	3,54	2,47	2,42	1,09	0,27					
22	0,15	0,41	0,32	0,27	0,25	2,78	1,95	2,17	1,27	0,24	0,11	0,10	0,09	1,81	0,14
24	0,14	0,36	0,28	0,24	0,23	2,23	1,60	1,85	0,58	0,15					
25	0,17	0,44	0,35	0,30	0,28	2,70	1,80	2,25	0,93	0,19					
26	0,18	0,47	0,37	0,32	0,30	2,80	1,94	2,44	0,84	0,31	0,16	0,14	0,12	1,78	0,13
27	0,19	0,34	0,37	0,32	0,30	2,80	1,91	2,43	0,77	0,24					
28	0,18	0,47	0,36	0,32	0,29	3,37	2,36	2,44	0,91	0,47					
29	0,16	0,41	0,32	0,28	0,26	2,75	1,77	2,10	0,99	0,25					
31	0,14	0,36	0,27	0,25	0,23	2,04	1,41	1,87	0,62	0,12	0,10	0,09	0,09	2,08	0,12
Moyenne	0,16	0,42	0,33	0,28	0,25	3,06	2,16	2,42	1,14	0,59	0,20	0,17	0,15	1,81	0,22
% incertitude	5	5	5	5	5	7	8	7	27	44	75	73	70	10	31

TEST 1 : SOLUTION Na_2SO_4 10^{-4} M Série 2															
			Concentration en $mg.l^{-1}$						Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	ΣSO_4	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	9,94	23,60	5,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	29	9,15	10,09	44,30	25,05	7,19	1,40	1,43	726	52	593	123	110	N.D.	N.D.
3	70	8,68	9,48	48,08	29,85	9,36	1,91	2,11	772	58	695	229	182	N.D.	N.D.
4	98	8,70	9,58	47,92	30,75	10,02	2,01	2,28	1108	89	948	533	501	N.D.	N.D.
5	122	8,71	9,50	49,25	31,55	11,09	2,08	2,34	1296	104	1169	868	813	N.D.	N.D.
6	146	8,82	9,46	48,29	30,60	11,04	2,01	2,24	1138	86	951	725	647	N.D.	N.D.
7	170	8,73	8,85	48,21	30,30	10,51	1,95	2,15	1082	88	918	703	606	N.D.	N.D.
8	196	8,77	8,87	47,33	29,35	10,44	1,92	2,08	1011	81	857	610	499	N.D.	N.D.
10	237	N.D.	8,91	45,89	35,35	9,87	1,77	1,93	1041	79	697	462	363	N.D.	N.D.
11	266	N.D.	8,93	46,21	26,70	9,86	1,82	2,02	976	74	753	426	324	N.D.	N.D.
12	291	N.D.	9,17	46,52	28,85	10,43	1,89	2,14	888	62	700	340	239	N.D.	N.D.
13	314	N.D.	9,23	48,08	29,15	10,29	1,92	2,14	850	62	741	332	248	N.D.	N.D.
14	339	8,92	9,24	48,74	29,95	10,68	1,95	2,18	781	56	691	241	164	N.D.	N.D.
15	363	8,74	8,86	46,37	28,10	10,00	1,85	2,00	925	67	590	197	119	N.D.	N.D.
17	405	8,69	8,78	46,28	27,95	9,58	1,78	1,94	916	68	636	237	154	N.D.	N.D.
18	430	8,68	9,18	45,19	27,90	9,60	1,78	1,94	1178	85	720	334	260	N.D.	N.D.
19	454	8,61	N.D.	46,68	28,55	9,62	1,83	2,06	1008	75	701	354	267	N.D.	N.D.
20	479	8,76	N.D.	45,95	28,50	9,76	1,86	2,05	862	63	639	278	186	N.D.	N.D.
21	502	8,72	N.D.	47,99	28,50	9,20	1,89	2,09	897	64	696	407	195	N.D.	N.D.
22	531	8,80	N.D.	47,61	28,95	9,78	1,88	2,08	845	60	587	574	138	N.D.	N.D.
24	573	8,86	N.D.	48,97	29,35	10,44	1,92	2,12	765	48	562	497	88	N.D.	N.D.
25	599	8,77	N.D.	47,49	28,00	10,10	1,95	2,24	892	66	727	466	264	N.D.	N.D.
26	622	8,78	N.D.	47,79	29,35	10,25	1,96	2,30	993	76	803	468	297	N.D.	N.D.
27	646	N.D.	N.D.	46,68	29,45	10,33	1,97	2,29	1027	74	822	190	330	N.D.	N.D.
28	670	8,70	N.D.	46,89	29,50	10,01	1,93	2,24	1191	84	823	244	373	N.D.	N.D.
29	699	8,70	N.D.	46,02	28,80	9,73	1,86	2,00	1011	68	695	332	234	N.D.	N.D.
31	742	8,73	N.D.	46,24	28,40	9,60	1,85	2,11	836	58	652	319	151	N.D.	N.D.

Concentration en $\mu g.l^{-1}$															
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	30,70	N.D.	N.D.	34,40	N.D.	N.D.	47,80	N.D.	N.D.	61,30	N.D.	N.D.	11,10	N.D.	N.D.
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	180,00	N.D.	N.D.	190,00	N.D.	N.D.	280,00	N.D.	N.D.	160,00	N.D.	N.D.	60,00	N.D.	N.D.
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	102,00	N.D.	N.D.	104,00	N.D.	N.D.	150,00	N.D.	N.D.	113,00	N.D.	N.D.	32,20	N.D.	N.D.
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	47,80	N.D.	N.D.	48,00	N.D.	N.D.	70,00	N.D.	N.D.	87,20	N.D.	N.D.	14,70	N.D.	N.D.
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	22,50	N.D.	N.D.	25,30	N.D.	N.D.	34,00	N.D.	N.D.	69,80	N.D.	N.D.	7,70	N.D.	N.D.
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	74,90	N.D.	N.D.	83,60	N.D.	N.D.	116,00	N.D.	N.D.	100,00	N.D.	N.D.	27,70	N.D.	N.D.
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	31,20	N.D.	N.D.	31,30	N.D.	N.D.	44,20	N.D.	N.D.	78,10	N.D.	N.D.	10,00	N.D.	N.D.
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	93,10	N.D.	N.D.	98,10	N.D.	N.D.	135,00	N.D.	N.D.	114,00	N.D.	N.D.	31,80	N.D.	N.D.
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	46,60	N.D.	N.D.	48,70	N.D.	N.D.	67,20	N.D.	N.D.	88,60	N.D.	N.D.	15,70	N.D.	N.D.

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										$10^{-2}\ g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
1	0,14	0,38	0,24	0,22	0,18	0,04	0,03	0,03	0,01	0,01	0,6	0,6	0,5	1,9	0,5
3	0,34	0,96	0,62	0,59	0,51	0,08	0,07	0,08	0,03	0,02					
4	0,51	1,45	0,95	0,90	0,80	0,14	0,11	0,13	0,07	0,06					
5	0,67	1,92	1,28	1,19	1,07	0,20	0,16	0,19	0,12	0,11	7,9	8,2	7,0	14,1	7,1
6	0,82	2,36	1,62	1,48	1,33	0,25	0,20	0,24	0,17	0,15					
7	0,97	2,81	1,93	1,76	1,58	0,30	0,25	0,29	0,22	0,19					
8	1,12	3,25	2,26	2,05	1,83	0,35	0,29	0,33	0,26	0,23	14,6	14,9	12,6	25,3	12,8
10	1,31	3,96	2,66	2,38	2,13	0,41	0,34	0,38	0,30	0,26					
11	1,46	4,38	2,99	2,67	2,39	0,46	0,37	0,42	0,33	0,28					
12	1,61	4,81	3,31	2,95	2,64	0,50	0,40	0,46	0,35	0,30	18,6	18,8	15,9	34,9	16,1
13	1,76	5,22	3,62	3,22	2,89	0,54	0,43	0,49	0,37	0,31					
14	1,92	5,67	3,95	3,50	3,14	0,57	0,46	0,53	0,39	0,32					
15	2,06	6,06	4,25	3,76	3,37	0,62	0,49	0,56	0,40	0,33	20,2	20,4	17,3	41,4	17,5
17	2,25	6,61	4,64	4,11	3,68	0,67	0,53	0,60	0,42	0,34					
18	2,38	7,02	4,94	4,37	3,91	0,73	0,58	0,64	0,45	0,36	22,6	23,0	19,4	47,7	19,9
19	2,53	7,43	5,23	4,63	4,15	0,77	0,61	0,68	0,47	0,38					
20	2,67	7,85	5,53	4,91	4,40	0,81	0,64	0,71	0,49	0,39					
21	2,82	8,25	5,80	5,17	4,63	0,85	0,67	0,74	0,51	0,40					
22	2,98	8,71	6,13	5,47	4,90	0,90	0,70	0,78	0,56	0,41	26,0	26,5	22,2	57,8	22,9
24	3,19	9,29	6,55	5,84	5,23	0,94	0,73	0,82	0,60	0,42					
25	3,35	9,70	6,87	6,13	5,50	0,99	0,76	0,85	0,63	0,44					
26	3,49	10,13	7,18	6,40	5,77	1,03	0,80	0,89	0,66	0,46	30,1	30,6	25,5	67,6	26,6
27	3,64	10,55	7,49	6,68	6,03	1,08	0,84	0,93	0,67	0,48					
28	3,78	10,98	7,79	6,96	6,29	1,13	0,87	0,98	0,69	0,50					
29	3,93	11,44	8,12	7,25	6,55	1,18	0,91	1,02	0,72	0,52					
31	4,13	11,99	8,51	7,62	6,88	1,24	0,95	1,06	0,74	0,53	34,8	35,5	29,4	80,1	30,9

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$										$10^{-2}\ g.m^{-2}.j^{-1}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
1	0,12	0,32	0,20	0,18	0,15	3,05	2,26	2,77	0,74	0,66	0,48	0,53	0,43	1,62	0,46
3	0,12	0,34	0,22	0,21	0,19	2,74	2,54	2,74	1,17	0,92					
4	0,14	0,42	0,28	0,26	0,24	4,67	3,77	4,44	3,23	2,99					
5	0,16	0,47	0,34	0,30	0,27	5,92	4,91	5,93	5,70	5,27	1,89	1,94	1,65	3,13	1,40
6	0,15	0,45	0,33	0,29	0,26	5,21	4,07	4,89	4,77	4,20					
7	0,15	0,44	0,32	0,28	0,25	4,94	4,16	4,66	4,62	3,93					
8	0,14	0,41	0,30	0,26	0,23	4,44	3,68	4,18	3,85	3,11	2,16	2,17	1,84	3,65	1,57
10	0,11	0,42	0,23	0,20	0,17	3,70	2,91	2,76	2,36	1,83					
11	0,13	0,34	0,27	0,24	0,21	4,06	3,18	3,48	2,55	1,91					
12	0,14	0,41	0,31	0,27	0,24	3,96	2,86	3,47	2,18	1,51	1,01	0,99	0,84	2,42	1,33
13	0,16	0,43	0,32	0,28	0,26	3,98	3,00	3,85	2,23	1,65					
14	0,15	0,43	0,32	0,27	0,25	3,49	2,58	3,43	1,55	1,04					
15	0,14	0,41	0,31	0,27	0,24	4,28	3,21	3,04	1,31	0,78	0,53	0,55	0,45	2,18	1,16
17	0,11	0,31	0,22	0,20	0,17	3,22	2,47	2,48	1,19	0,77					
18	0,13	0,39	0,29	0,25	0,22	5,28	3,94	3,59	2,15	1,65	0,87	0,94	0,76	2,23	1,11
19	0,14	0,41	0,29	0,26	0,24	4,60	3,54	3,56	2,32	1,73					
20	0,14	0,40	0,29	0,26	0,23	3,84	2,90	3,16	1,78	1,18					
21	0,16	0,42	0,29	0,28	0,25	4,23	3,12	3,65	2,76	1,08					
22	0,13	0,38	0,27	0,24	0,22	3,48	2,56	2,69	3,40	0,81	0,79	0,82	0,66	2,41	1,04
24	0,12	0,33	0,25	0,21	0,19	2,71	1,76	2,21	2,53	0,44					
25	0,14	0,39	0,29	0,27	0,25	3,91	3,00	3,54	2,94	1,64					
26	0,15	0,43	0,31	0,28	0,27	4,56	3,61	4,10	3,09	1,94	1,07	1,08	0,87	2,57	1,03
27	0,15	0,43	0,32	0,29	0,27	4,77	3,55	4,24	1,27	2,17					
28	0,15	0,43	0,30	0,28	0,26	5,47	3,99	4,20	1,61	2,43					
29	0,13	0,37	0,27	0,24	0,21	4,15	2,89	3,17	1,96	1,36					
31	0,11	0,32	0,22	0,20	0,19	2,94	2,11	2,55	1,61	0,75	0,96	0,98	0,78	2,51	1,00
Moyenne	0,14	0,40	0,29	0,26	0,23	4,18	3,21	3,60	2,57	1,68	1,16	1,18	0,98	2,64	1,43
% incertitude	5	4	5	5	5	8	9	10	19	26	42	41	43	16	21

TEST 2 : SOLUTION Na_2HPO_4 10^{-6} M														
			Concentration en $mg.l^{-1}$					Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	27,2	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-		
2	43	8,77	45,8	12,9	7,9	1,7	1,9	640	31	590	250	140	200	120
7	204	8,72	46,8	14,1	8,8	1,8	2,1	760	33	540	150	100	150	210
10	440	8,70	46,7	14,0	8,9	1,8	2,2	680	35	650	150	110	130	100
15	793	8,77	46,0	13,8	8,8	1,8	2,1	600	27	530	60	30	70	60
23	1336	8,79	47,8	16,7	10,5	2,2	2,6	600	25	460	100	30	70	30
30	2048	8,81	49,2	17,0	10,7	2,2	2,6	580	28	490	80	20	70	40
38	2958	8,78	49,0	16,9	10,8	2,2	2,7	690	30	520	80	50	80	20
45	4030	8,79	50,0	18,1	11,4	2,4	2,9	590	30	510	60	30	50	40
59	5439	8,72	48,4	16,2	10,4	2,1	2,6	670	30	460	70	160	50	60

Concentration en $\mu g.l^{-1}$															
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	18,13	7,16	0,97	16,21	3,78	0,54	28,11	11,46	22,34	69,44	58,94	48,90	5,30	0,83	0,12
7	5,56	10,11	0,40	2,99	1,48	0,30	9,42	11,02	0,96	67,38	64,59	53,58	0,62	0,26	0,47
10	9,95	7,28	0,61	6,57	7,07	0,60	13,33	11,26	0,96	72,67	69,37	57,73	2,92	2,34	0,66
15	2,68	2,65	3,37	0,76	0,55	3,15	4,63	1,65	7,80	67,71	65,08	57,67	0,11	0,11	0,88
23	4,07	1,23	0,49	2,18	0,68	0,35	5,46	15,65	0,63	70,99	66,04	66,15	0,55	0,08	0,81
30	3,20	6,62	1,28	0,61	0,64	0,28	2,95	5,92	2,27	71,40	66,25	67,14	0,09	0,11	0,10
38	1,15	7,20	0,50	0,79	1,67	0,16	1,58	9,75	11,99	69,22	69,88	56,65	0,30	0,46	0,03
45	1,96	0,82	0,52	1,38	0,55	0,18	2,55	2,99	1,38	67,75	62,66	62,58	0,39	0,15	0,03
59	1,44	0,79	0,50	0,97	0,56	0,33	1,80	2,23	0,76	62,70	58,24	47,84	0,17	0,20	0,09

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										10^{-2} $g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
2	0,17	0,34	0,35	0,36	0,32	0,04	0,02	0,04	0,02	0,01	0,5	0,4	0,4	2,9	0,4
7	0,54	1,12	1,17	1,15	1,08	0,15	0,07	0,13	0,05	0,03	0,8	0,5	0,7	8,9	0,4
10	0,81	1,67	1,76	1,72	1,64	0,22	0,11	0,20	0,08	0,05	1,1	0,8	1,0	13,5	0,7
15	1,16	2,43	2,57	2,50	2,38	0,30	0,14	0,28	0,09	0,05	1,3	0,8	1,1	19,4	0,7
23	1,76	3,84	4,06	3,98	3,80	0,43	0,20	0,39	0,12	0,06	1,6	1,0	1,3	29,0	0,9
30	2,33	5,12	5,42	5,30	5,07	0,54	0,26	0,50	0,14	0,07	1,8	1,0	1,5	37,6	0,9
38	2,99	6,59	7,00	6,82	6,58	0,69	0,32	0,62	0,17	0,08	1,9	1,1	1,5	47,2	0,9
45	3,56	7,91	8,39	8,22	7,95	0,80	0,38	0,73	0,18	0,09	2,1	1,2	1,6	55,1	1,0
59	4,59	10,20	10,87	10,59	10,33	1,04	0,49	0,91	0,22	0,17	2,2	1,3	1,8	69,3	1,1

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$										10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
2	0,09	0,19	0,20	0,20	0,18	2,39	1,20	2,45	1,34	0,74	0,25	0,22	0,22	1,63	0,20
7	0,08	0,16	0,17	0,16	0,15	2,18	0,98	1,72	0,62	0,41	0,06	0,03	0,06	1,22	0,02
10	0,08	0,17	0,19	0,18	0,18	2,14	1,14	2,27	0,68	0,49	0,12	0,08	0,09	1,44	0,09
15	0,07	0,16	0,17	0,16	0,15	1,73	0,80	1,70	0,25	0,12	0,03	0,01	0,03	1,23	0,00
23	0,08	0,18	0,19	0,19	0,18	1,61	0,69	1,37	0,39	0,11	0,04	0,02	0,03	1,20	0,01
30	0,08	0,18	0,19	0,19	0,18	1,58	0,79	1,48	0,31	0,08	0,03	0,01	0,02	1,23	0,00
38	0,08	0,18	0,19	0,18	0,18	1,85	0,83	1,55	0,31	0,19	0,01	0,01	0,01	1,17	0,01
45	0,08	0,20	0,21	0,21	0,20	1,62	0,85	1,55	0,24	0,12	0,02	0,01	0,01	1,17	0,01
59	0,07	0,16	0,18	0,17	0,17	1,71	0,79	1,30	0,26	0,58	0,01	0,01	0,01	1,01	0,00
Moyenne	0,08	0,17	0,18	0,18	0,17	1,80	0,86	1,62	0,38	0,26	0,04	0,02	0,03	1,21	0,02
% incertitude	4	6	6	7	7	10	13	15	36	59	67	85	68	8	122

TEST 2 : SOLUTION $NaHCO_3$ 10^{-4} M															
			Concentration en mg.l^{-1}					Concentration en µg.l^{-1}							
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45	
0	0	-	28,1	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-			
2	43	8,77	47,9	19,4	9,3	2,0	2,2	770	38	540	290	150	270	120	
7	161	8,74	48,2	20,4	10,2	2,1	2,5	710	38	560	160	90	140	100	
10	237	8,75	47,8	20,7	10,3	2,1	2,5	620	32	520	120	80	110	100	
15	352	8,73	48,8	21,7	10,3	2,3	2,7	540	32	520	80	30	80	40	
23	544	8,81	50,0	22,6	11,4	2,4	2,7	640	35	560	80	420	60	30	
30	712	8,83	51,4	23,2	12,0	2,5	2,9	640	34	640	80	30	50	30	
38	910	8,80	52,3	23,7	12,3	2,5	3,0	770	33	650	80	60	50	40	
45	1072	8,84	51,1	22,6	11,8	2,4	2,9	570	30	640	70	30	50	40	
59	1410	8,78	50,0	23,3	11,3	2,4	2,8	800	35	540	80	60	70	70	

Concentration en µg.l^{-1}															
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	8,14	4,45	3,86	3,21	1,78	0,62	17,29	15,60	2,85	64,05	64,18	49,34	1,26	0,59	0,10
7	4,36	6,95	2,19	1,73	1,52	0,20	14,61	11,06	1,43	69,70	69,23	52,43	0,38	0,24	0,03
10	6,76	1,85	0,73	1,03	0,95	0,38	8,05	2,69	5,59	70,35	67,31	66,36	0,16	0,12	0,03
15	2,01	1,49	0,74	0,75	0,73	0,23	4,58	3,81	1,06	68,80	69,18	54,10	0,15	0,17	0,05
23	2,46	0,89	3,68	0,70	0,55	0,55	12,03	7,12	4,24	71,09	68,21	62,06	0,19	0,07	0,21
30	1,95	2,54	3,21	0,34	0,35	0,40	5,78	1,57	3,57	69,34	65,89	57,04	0,04	0,06	0,03
38	10,00	1,58	0,60	0,79	0,48	0,18	9,57	4,69	0,59	68,89	63,00	52,81	0,11	0,07	0,09
45	1,14	1,97	0,56	0,40	0,88	0,16	5,08	5,19	1,89	65,37	62,15	57,02	0,07	0,26	0,02
59	0,95	0,85	0,69	0,31	0,36	0,24	2,92	1,43	1,87	62,36	60,27	50,19	0,06	0,07	0,06

Pertes de masses normalisées															
	g.m^{-2}										10^{-2} g.m^{-2}				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
2	0,17	0,44	0,39	0,40	0,36	0,05	0,03	0,04	0,03	0,01	0,2	0,1	0,2	2,6	0,1
7	0,54	1,40	1,30	1,28	1,21	0,14	0,08	0,12	0,06	0,03	0,4	0,2	0,6	8,4	0,1
10	0,79	2,09	1,94	1,90	1,81	0,20	0,11	0,18	0,07	0,04	0,7	0,2	0,8	12,6	0,1
15	1,16	3,11	2,89	2,85	2,71	0,27	0,15	0,25	0,09	0,05	0,8	0,2	0,9	18,3	0,2
23	1,75	4,73	4,41	4,36	4,09	0,40	0,22	0,38	0,11	0,17	0,9	0,3	1,4	27,3	0,2
30	2,32	6,23	5,84	5,77	5,42	0,52	0,29	0,50	0,13	0,17	1,1	0,3	1,7	35,1	0,2
38	3,00	8,00	7,53	7,40	7,01	0,68	0,36	0,65	0,16	0,19	1,9	0,4	2,1	44,1	0,2
45	3,55	9,40	8,89	8,71	8,29	0,78	0,41	0,78	0,17	0,20	1,9	0,4	2,3	51,3	0,2
59	4,55	12,22	11,41	11,25	10,69	1,04	0,53	0,98	0,21	0,23	2,0	0,4	2,5	64,5	0,3

Vitesses de lixiviation															
	g.m^{-2}.j^{-1}										10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
2	0,10	0,24	0,22	0,22	0,20	2,75	1,40	2,14	1,49	0,76	0,109	0,042	0,131	1,441	0,045
7	0,07	0,20	0,18	0,18	0,17	1,93	1,07	1,69	0,62	0,35	0,044	0,017	0,084	1,190	0,010
10	0,08	0,22	0,20	0,20	0,19	1,85	0,99	1,73	0,52	0,34	0,076	0,011	0,051	1,324	0,005
15	0,08	0,21	0,20	0,20	0,19	1,47	0,90	1,57	0,31	0,12	0,021	0,007	0,026	1,179	0,004
23	0,08	0,20	0,19	0,19	0,17	1,61	0,91	1,57	0,29	1,50	0,023	0,006	0,064	1,130	0,005
30	0,08	0,21	0,20	0,20	0,19	1,64	0,90	1,82	0,29	0,11	0,019	0,003	0,031	1,120	0,001
38	0,08	0,21	0,20	0,20	0,19	1,93	0,86	1,81	0,29	0,21	0,095	0,007	0,051	1,090	0,003
45	0,08	0,21	0,20	0,19	0,19	1,47	0,80	1,83	0,26	0,11	0,011	0,004	0,028	1,062	0,002
59	0,07	0,20	0,18	0,18	0,17	1,91	0,87	1,43	0,27	0,20	0,009	0,003	0,015	0,939	0,001
Moyenne	0,08	0,21	0,20	0,19	0,18	1,73	0,91	1,68	0,36	0,37	0,037	0,007	0,044	1,129	0,004
% incertitude	4	3	4	3	4	9	7	7	30	100	67	51	41	8	60

TEST 2 : SOLUTION Na_2SO_4 10^{-4} M														
			Concentration en mg.l^{-1}					Concentration en µg.l^{-1}						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	31,8	4,6	-	-	-	-	-	-	-	-		
2	43	8,79	49,7	18,7	10,0	2,1	2,4	1500	63	510	290	160	210	110
7	204	8,74	46,8	17,2	9,6	2,0	2,3	690	36	440	140	70	220	200
10	440	8,74	47,8	17,8	9,9	2,1	2,4	750	35	440	110	80	60	40
15	793	8,76	48,3	17,8	10,1	2,1	2,5	630	34	470	80	20	90	120
23	1336	8,80	49,3	19,7	11,3	2,3	2,9	850	54	540	170	130	100	220
30	2048	8,82	49,5	19,4	11,0	2,3	2,7	620	29	440	80	30	60	30
38	2958	8,80	49,5	19,3	11,1	2,3	2,8	690	26	460	70	20	70	30
45	4030	8,88	49,8	19,6	11,3	2,3	2,8	560	28	460	60	20	50	20
59	5439	8,74	48,9	19,6	11,0	2,3	2,7	840	37	480	60	30	50	30

Concentration en µg.l^{-1}															
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	17,90	6,16	3,37	9,20	4,27	0,33	19,21	12,89	7,33	60,29	53,16	51,92	2,67	0,42	0,08
7	4,55	3,55	0,67	2,58	2,65	0,33	13,72	4,85	1,95	77,58	83,68	68,39	0,67	0,60	0,06
10	3,07	6,37	2,03	0,99	1,38	0,19	4,11	5,37	2,91	78,07	130,67	72,37	0,15	0,18	0,02
15	2,58	3,67	2,76	2,26	0,74	0,53	5,23	2,19	2,74	78,56	84,57	63,56	0,64	1,25	0,16
23	2,77	3,53	1,95	2,14	0,93	0,15	23,15	21,77	4,43	81,18	83,01	74,23	0,57	0,20	0,02
30	1,48	1,21	3,12	0,48	0,69	1,06	1,91	5,21	2,75	79,70	80,23	75,68	0,07	0,10	0,35
38	1,20	1,99	0,63	0,76	0,49	0,14	2,24	2,64	1,61	78,92	77,76	69,31	0,12	0,09	0,02
45	7,39	0,94	0,27	1,62	0,50	0,13	10,43	3,68	0,45	78,53	80,43	75,47	0,28	0,09	0,08
59	1,64	1,09	1,55	0,75	0,46	0,76	5,13	2,29	4,49	71,07	73,37	67,16	0,13	0,09	0,23

Pertes de masses normalisées															
	g.m^{-2}										10^{-2} g.m^{-2}				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
2	0,15	0,35	0,41	0,41	0,38	0,09	0,04	0,04	0,03	0,01	0,4	0,2	0,3	2,4	0,2
7	0,42	0,99	1,24	1,22	1,14	0,18	0,09	0,10	0,05	0,03	0,6	0,3	0,6	8,7	0,3
10	0,62	1,47	1,84	1,83	1,70	0,25	0,12	0,14	0,07	0,04	0,7	0,4	0,7	13,2	0,3
15	0,90	2,13	2,70	2,67	2,51	0,33	0,17	0,21	0,08	0,04	0,9	0,5	0,9	19,5	0,3
23	1,36	3,30	4,16	4,08	3,95	0,50	0,28	0,33	0,13	0,08	1,1	0,6	1,8	29,5	0,5
30	1,78	4,32	5,43	5,34	5,16	0,61	0,33	0,41	0,15	0,08	1,2	0,7	1,9	38,3	0,5
38	2,27	5,48	6,91	6,79	6,59	0,74	0,38	0,52	0,17	0,09	1,3	0,7	2,0	48,2	0,5
45	2,68	6,48	8,17	8,01	7,79	0,84	0,43	0,60	0,18	0,09	1,7	0,8	2,3	56,6	0,5
59	3,43	8,41	10,55	10,36	10,03	1,11	0,56	0,77	0,21	0,11	1,9	0,9	2,7	71,2	0,6

Vitesses de lixiviation															
	g.m^{-2}.j^{-1}					10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}									
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
2	0,08	0,19	0,23	0,23	0,21	5,24	2,28	1,98	1,46	0,79	0,235	0,117	0,142	1,328	0,093
7	0,05	0,13	0,17	0,17	0,15	1,82	0,98	1,29	0,53	0,26	0,045	0,025	0,077	1,287	0,018
10	0,06	0,15	0,19	0,19	0,18	2,18	1,05	1,42	0,46	0,33	0,034	0,010	0,025	1,431	0,004
15	0,06	0,14	0,18	0,17	0,17	1,67	0,93	1,38	0,30	0,08	0,026	0,022	0,029	1,308	0,017
23	0,06	0,15	0,18	0,18	0,18	2,08	1,37	1,47	0,60	0,45	0,025	0,019	0,120	1,251	0,014
30	0,06	0,15	0,18	0,18	0,17	1,54	0,75	1,22	0,29	0,11	0,014	0,004	0,010	1,248	0,002
38	0,06	0,14	0,18	0,18	0,17	1,68	0,65	1,24	0,25	0,07	0,011	0,007	0,012	1,211	0,003
45	0,06	0,15	0,19	0,18	0,18	1,40	0,72	1,28	0,22	0,07	0,070	0,015	0,055	1,237	0,007
59	0,05	0,14	0,17	0,17	0,16	1,94	0,89	1,23	0,20	0,10	0,014	0,006	0,025	1,036	0,003
Moyenne	0,06	0,14	0,18	0,18	0,17	1,79	0,92	1,32	0,35	0,18	0,030	0,014	0,044	1,251	0,008
% incertitude	4	4	4	4	4	12	19	6	34	63	52	45	67	7	62

TEST 3 : SOLUTION NaF 5.10^{-3} M														
			Concentration en $mg.l^{-1}$					Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	33,7	N.D.	-	-	-	-	-	-	-	-		
2	53	8,69	42,1	N.D.	6,5	1,7	1,6	501	34	416	116	212	104	184
5	123	8,60	44,7	N.D.	7,6	1,8	1,8	551	40	441	97	43	82	26
8	194	8,61	45,5	N.D.	7,6	1,8	1,8	651	46	480	131	63	92	26
15	366	8,64	47,0	N.D.	8,0	1,9	2,0	790	54	545	164	102	56	15
22	528	8,27	43,8	N.D.	4,9	1,3	1,1	794	52	399	109	21	82	11
29	699	8,45	46,1	N.D.	6,3	1,6	1,5	755	52	455	126	51	88	23
33	791	8,51	45,1	N.D.	6,0	1,5	1,5	680	45	415	60	10	52	<10

Concentration en $\mu g.l^{-1}$															
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	2,01	1,62	N.D.	1,59	1,15	N.D.	2,87	2,22	N.D.	46,72	16,65	N.D.	0,46	0,28	N.D.
5	0,97	0,61	N.D.	0,95	0,57	N.D.	1,55	1,01	N.D.	56,94	57,32	N.D.	0,44	0,38	N.D.
8	14,09	3,56	N.D.	14,73	2,56	N.D.	22,33	4,76	N.D.	69,79	64,93	N.D.	5,82	0,77	N.D.
15	37,19	2,85	N.D.	39,59	2,58	N.D.	60,53	4,28	N.D.	87,77	69,39	N.D.	16,25	0,96	N.D.
22	4,49	1,83	N.D.	3,76	0,86	N.D.	6,44	2,19	N.D.	67,59	66,05	N.D.	1,51	0,22	N.D.
29	11,69	4,47	N.D.	11,15	3,36	N.D.	18,01	6,32	N.D.	75,19	71,33	N.D.	4,47	1,29	N.D.
33	2,47	1,76	N.D.	1,41	0,69	N.D.	3,17	2,03	N.D.	64,52	63,46	N.D.	0,42	0,12	N.D.

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										10^{-2} $g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
2	0,08	N.D.	0,32	0,39	0,30	0,04	0,03	0,03	0,01	0,02	0,1	0,0	0,0	2,2	0,0
5	0,22	N.D.	0,78	0,91	0,72	0,09	0,06	0,08	0,03	0,03	0,1	0,1	0,1	5,5	0,1
8	0,37	N.D.	1,24	1,44	1,15	0,15	0,11	0,13	0,04	0,04	0,6	0,6	0,5	9,5	0,6
15	0,71	N.D.	2,24	2,58	2,11	0,30	0,21	0,24	0,09	0,06	3,2	3,3	2,9	20,0	3,7
22	0,95	N.D.	2,83	3,31	2,61	0,44	0,31	0,32	0,12	0,07	3,5	3,5	3,2	27,6	3,9
29	1,27	N.D.	3,61	4,24	3,33	0,58	0,41	0,42	0,15	0,08	4,4	4,3	3,9	36,5	4,8
33	1,44	N.D.	4,06	4,76	3,75	0,66	0,46	0,47	0,16	0,08	4,5	4,4	4,0	41,1	4,8

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$					10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$									
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
2	0,04	N.D.	0,15	0,18	0,14	1,71	1,20	1,57	0,57	1,02	0,03	0,02	0,02	1,00	0,02
5	0,05	N.D.	0,16	0,18	0,14	1,72	1,29	1,53	0,44	0,19	0,01	0,01	0,01	1,12	0,01
8	0,05	N.D.	0,16	0,18	0,15	2,03	1,48	1,66	0,59	0,28	0,17	0,17	0,15	1,37	0,18
15	0,05	N.D.	0,14	0,16	0,13	2,08	1,47	1,60	0,62	0,38	0,37	0,38	0,34	1,46	0,43
22	0,04	N.D.	0,09	0,11	0,07	2,11	1,43	1,18	0,42	0,08	0,04	0,04	0,04	1,13	0,04
29	0,04	N.D.	0,11	0,13	0,10	1,99	1,42	1,33	0,48	0,19	0,12	0,11	0,10	1,25	0,12
33	0,05	N.D.	0,12	0,14	0,11	1,99	1,36	1,35	0,25	0,04	0,03	0,02	0,02	1,19	0,01
Moyenne	0,04	-	0,13	0,15	0,12	1,99	1,41	1,44	0,47	0,19	0,11	0,11	0,10	1,22	0,12
% incertitude	10	-	21	18	23	7	5	12	27	62	104	113	109	9	116

TEST 3 : SOLUTION NaCl 5.10^{-3} M														
			Concentration en $mg.l^{-1}$					Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	29,0	N.D.	-	-	-	-	-	-	-	-		
2	54	8,65	40,5	N.D.	6,4	1,7	1,6	499	35	425	102	150	93	145
5	124	8,66	42,5	N.D.	7,9	1,9	1,9	563	41	440	69	24	55	17
8	195	8,68	43,3	N.D.	8,0	2,0	1,9	600	44	446	43	<10	30	<10
15	367	8,70	45,2	N.D.	9,2	2,2	2,3	620	44	448	34	<10	25	<10
22	528	8,55	42,9	N.D.	6,9	1,7	1,6	740	52	443	77	<10	42	<10
29	699	8,65	44,2	N.D.	8,8	2,1	2,2	616	46	446	38	<10	25	<10
33	792	8,66	45,1	N.D.	8,8	2,1	2,2	631	46	453	25	<10	17	<10

Concentration en $\mu g.l^{-1}$															
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	2,04	1,91	N.D.	1,72	1,52	N.D.	2,98	2,78	N.D.	45,04	43,49	N.D.	0,53	0,40	N.D.
5	0,59	0,37	N.D.	0,67	0,42	N.D.	1,02	0,64	N.D.	52,82	53,16	N.D.	0,34	0,19	N.D.
8	1,48	0,50	N.D.	1,59	0,47	N.D.	2,39	0,82	N.D.	56,99	56,40	N.D.	0,61	0,16	N.D.
15	1,03	0,68	N.D.	0,53	0,29	N.D.	1,26	0,77	N.D.	62,32	63,45	N.D.	0,10	0,04	N.D.
22	1,34	0,94	N.D.	0,83	0,55	N.D.	1,73	1,15	N.D.	66,60	67,63	N.D.	0,20	0,10	N.D.
29	0,68	0,44	N.D.	0,31	0,16	N.D.	0,83	0,51	N.D.	67,82	69,54	N.D.	0,05	0,01	N.D.
33	0,82	0,52	N.D.	0,40	0,21	N.D.	1,05	0,62	N.D.	62,00	64,40	N.D.	0,05	0,02	N.D.

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										10^{-2} $g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
2	0,12	N.D.	0,32	0,40	0,30	0,04	0,03	0,04	0,01	0,02	0,1	0,0	0,0	2,1	0,0
5	0,26	N.D.	0,80	0,95	0,75	0,09	0,07	0,08	0,02	0,02	0,1	0,1	0,1	5,2	0,1
8	0,47	N.D.	1,29	1,52	1,21	0,14	0,11	0,13	0,03	0,02	0,1	0,1	0,1	8,5	0,1
15	0,89	N.D.	2,45	2,83	2,31	0,26	0,19	0,22	0,04	0,02	0,2	0,2	0,2	15,9	0,1
22	1,23	N.D.	3,27	3,80	3,04	0,39	0,29	0,31	0,05	0,03	0,3	0,2	0,2	23,5	0,2
29	1,62	N.D.	4,37	5,06	4,09	0,51	0,38	0,40	0,07	0,03	0,3	0,2	0,3	31,5	0,2
33	1,86	N.D.	5,02	5,79	4,73	0,58	0,43	0,46	0,07	0,03	0,4	0,3	0,3	35,9	0,2

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$					10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$									
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
2	0,05	N.D.	0,15	0,18	0,14	1,70	1,23	1,61	0,50	0,73	0,026	0,021	0,022	0,968	0,018
5	0,06	N.D.	0,16	0,19	0,16	1,76	1,33	1,53	0,31	0,11	0,007	0,008	0,007	1,042	0,011
8	0,06	N.D.	0,17	0,19	0,15	1,88	1,42	1,55	0,19	0,04	0,017	0,018	0,016	1,122	0,019
15	0,06	N.D.	0,16	0,18	0,15	1,64	1,20	1,31	0,13	0,04	0,010	0,005	0,007	1,037	0,003
22	0,05	N.D.	0,12	0,14	0,11	1,97	1,43	1,31	0,30	0,04	0,013	0,008	0,010	1,118	0,005
29	0,05	N.D.	0,15	0,18	0,15	1,63	1,26	1,31	0,14	0,04	0,007	0,003	0,005	1,129	0,001
33	0,06	N.D.	0,17	0,19	0,17	1,85	1,40	1,48	0,11	0,04	0,009	0,004	0,007	1,147	0,001
Moyenne	0,06	-	0,16	0,18	0,15	1,79	1,34	1,42	0,20	0,05	0,013	0,010	0,010	1,081	0,008
% incertitude	8	-	11	10	13	7	7	8	43	52	27	48	33	4	70

TEST 3 : SOLUTION NaCl 3.10^{-2} M														
			Concentration en mg.l^{-1}					Concentration en µg.l^{-1}						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	34,3	N.D.	-	-	-	-	-	-	-	-		
2	55	8,60	41,6	N.D.	6,4	1,7	1,6	685	48	333	116	287	59	192
5	125	8,56	44,0	N.D.	7,0	1,8	1,8	760	53	340	85	40	33	<10
8	196	8,61	44,4	N.D.	7,0	1,7	1,8	780	56	322	61	16	24	<10
15	367	8,22	45,5	N.D.	6,9	1,7	1,7	860	63	378	108	52	25	<10
22	530	8,44	43,4	N.D.	4,4	1,2	0,9	953	73	382	140	62	50	<10
29	701	8,70	44,9	N.D.	5,8	1,5	1,3	956	67	420	280	136	161	49

Concentration en µg.l^{-1}															
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	2,77	1,70	N.D.	2,34	1,22	N.D.	4,03	2,28	N.D.	39,05	37,76	N.D.	0,63	0,16	N.D.
5	0,80	0,32	N.D.	0,89	0,37	N.D.	1,36	0,53	N.D.	45,20	44,58	N.D.	0,37	0,12	N.D.
8	1,01	0,45	N.D.	0,77	0,34	N.D.	1,38	0,61	N.D.	48,88	47,74	N.D.	0,27	0,11	N.D.
15	19,14	1,87	N.D.	19,82	1,60	N.D.	30,24	2,77	N.D.	62,46	51,52	N.D.	7,91	0,46	N.D.
22	14,57	2,36	N.D.	13,75	1,26	N.D.	21,96	2,88	N.D.	59,23	52,73	N.D.	5,33	0,38	N.D.
29	22,28	11,23	N.D.	15,36	5,14	N.D.	29,61	13,20	N.D.	66,69	59,40	N.D.	4,91	0,91	N.D.

Pertes de masses normalisées															
	g.m^{-2}										10^{-2} g.m^{-2}				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
2	0,08	N.D.	0,33	0,42	0,32	0,05	0,04	0,03	0,01	0,03	0,1	0,1	0,1	1,9	0,0
5	0,20	N.D.	0,77	0,94	0,74	0,12	0,09	0,06	0,02	0,04	0,1	0,1	0,1	4,6	0,1
8	0,33	N.D.	1,20	1,46	1,16	0,20	0,14	0,10	0,03	0,04	0,1	0,1	0,1	7,5	0,1
15	0,63	N.D.	2,10	2,53	2,03	0,37	0,27	0,18	0,06	0,04	1,6	1,5	1,4	15,2	1,6
22	0,85	N.D.	2,64	3,22	2,47	0,54	0,41	0,26	0,10	0,04	2,6	2,5	2,2	22,1	2,6
29	1,13	N.D.	3,38	4,11	3,12	0,73	0,55	0,35	0,18	0,05	4,2	3,5	3,5	30,3	3,6

Vitesses de lixiviation															
	g.m^{-2}.j^{-1}										10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
2	0,03	N.D.	0,15	0,19	0,14	2,38	1,72	1,28	0,58	1,41	0,036	0,030	0,030	0,853	0,022
5	0,04	N.D	0,15	0,18	0,15	2,45	1,77	1,22	0,39	0,18	0,010	0,010	0,009	0,917	0,012
8	0,04	N.D.	0,15	0,18	0,14	2,51	1,86	1,15	0,28	0,05	0,012	0,009	0,009	0,989	0,009
15	0,04	N.D.	0,13	0,15	0,12	2,35	1,78	1,15	0,42	0,04	0,196	0,197	0,175	1,073	0,215
22	0,03	N.D.	0,08	0,10	0,07	2,62	2,08	1,17	0,55	0,04	0,151	0,137	0,128	1,026	0,146
29	0,04	N.D.	0,10	0,13	0,09	2,61	1,89	1,27	1,10	0,04	0,229	0,152	0,171	1,147	0,133
Moyenne	0,04	-	0,12	0,15	0,11	2,51	1,87	1,19	0,55	0,11	0,106	0,089	0,087	1,001	0,089
% incertitude	11	-	27	25	34	5	7	5	65	62	105	105	104	12	82

TEST 4 : SOLUTION Na_2HPO_4 5.10^{-3} M															
			Concentration en mg.l^{-1}						Concentration en µg.l^{-1}						
jours	heures	pH90°C	ΣPO_4	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-		30,99	144,70	-	-	-	-	-	-	-	-		
3	75	8,78	293	52,88	163,90	13,09	2,96	3,04	296	17	569	68	13	23	<10
7	162	8,67	278	51,45	160,90	9,85	2,34	2,33	338	18	589	71	<10	19	<10
10	240	8,62	299	50,14	158,30	7,95	1,98	1,87	318	16	616	49	<10	41	<10
14	335	8,55	322	49,27	158,10	6,63	1,75	1,52	342	17	667	102	19	26	<10
17	407	8,50	326	48,33	158,60	5,87	1,57	1,33	336	17	679	47	<10	14	<10
21	506	8,48	306	47,53	159,60	5,75	1,51	1,25	345	17	681	43	<10	15	<10
29	696	8,35	303	45,85	158,60	4,13	1,18	0,85	369	19	638	40	<10	13	<10
35	839	8,38	309	45,05	156,60	3,29	0,96	0,53	365	18	773	42	<10	12	<10
41	983	8,40	299	44,64	153,70	3,64	1,05	0,71	325	17	748	40	<10	11	<10
49	1175	8,40	326	45,51	157,80	3,88	1,11	0,76	294	16	704	49	<10	13	<10
56	1339	8,34	293	45,31	154,00	4,17	1,13	0,78	233	14	636	38	<10	8	<10
62	1488	8,35	315	45,55	153,40	4,30	1,17	0,86	177	13	616	31	<10	5	<10

Concentration en µg.l^{-1}															
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0															
3	1,06	0,53	23,50	0,88	0,41	22,03	1,48	0,74	35,01	28,70	27,76	49,71	0,08	<0,02	6,25
7															
10	0,09	6,36		0,12	6,43		0,16	9,78		31,96	34,70		0,02	<0,02	
14															
17	0,15	0,06		0,18	0,07		0,26	0,10		36,47	36,09		<0,02	<0,02	
21															
29	0,11	0,07	6,20	0,13	0,09	5,30	0,19	0,13	9,42	27,71	27,71	30,06	<0,02	<0,02	1,00
35	0,25	0,08		0,25	0,08		0,39	0,13		23,35	23,13		<0,02	<0,02	
41															
49	0,53	0,18		0,52	0,20		0,81	0,32		16,07	15,61		<0,02	<0,02	
56															
62	0,21	0,11	0,10	0,22	0,12	0,09	0,34	0,19	0,15	8,98	8,47	11,73	<0,02	<0,02	<0,02

Pertes de masses normalisées															
	g.cm^{-2}										10^{-2} g.cm^{-2}				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
3	0,27	0,69	0,79	0,84	0,70	0,03	0,02	0,06	0,01	0,00	0,04	0,03	0,03	2	0,01
7	0,55	1,33	1,45	1,58	1,30	0,06	0,03	0,12	0,02	0,00					
10	0,79	1,84	1,94	2,17	1,75	0,09	0,05	0,19	0,03	0,00	0,06	0,05	0,05	5	0,01
14	1,06	2,41	2,41	2,76	2,16	0,13	0,07	0,27	0,04	0,01					
17	1,27	2,89	2,76	3,19	2,46	0,16	0,08	0,33	0,05	0,01	0,07	0,06	0,06	10	0,01
21	1,52	3,54	3,18	3,72	2,82	0,20	0,10	0,42	0,05	0,01					
29	1,91	4,60	3,71	4,43	3,23	0,27	0,14	0,55	0,07	0,01	0,08	0,08	0,07	15	0,01
35	2,20	5,31	4,04	4,89	3,44	0,32	0,17	0,68	0,07	0,02	0,10	0,09	0,08	18	0,01
41	2,48	5,85	4,40	5,39	3,71	0,37	0,20	0,81	0,08	0,02					
49	2,86	6,85	4,90	6,07	4,08	0,43	0,23	0,96	0,10	0,02	0,16	0,15	0,14	21	0,01
56	3,19	7,48	5,37	6,67	4,42	0,47	0,25	1,08	0,11	0,02					
62	3,50	8,01	5,82	7,24	4,76	0,50	0,27	1,19	0,11	0,02	0,20	0,19	0,17	24	0,01

Vitesses de lixiviation															
	g.m^{-2}.j^{-1}										10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
3	0,09	0,22	0,25	0,27	0,22	0,86	0,51	1,83	0,28	0,05	0,012	0,009	0,009	0,52	0,002
7	0,08	0,18	0,18	0,21	0,17	0,94	0,52	1,83	0,28	0,04					
10	0,07	0,15	0,15	0,18	0,14	0,91	0,47	1,96	0,20	0,04	0,004	0,003	0,003	0,55	0,001
14	0,07	0,14	0,12	0,15	0,11	0,94	0,48	2,03	0,40	0,07					
17	0,07	0,16	0,11	0,14	0,10	0,99	0,52	2,22	0,20	0,04	0,001	0,002	0,001	0,63	0,000
21	0,06	0,16	0,10	0,13	0,09	0,94	0,48	2,05	0,17	0,04					
29	0,05	0,13	0,07	0,09	0,05	0,90	0,48	1,72	0,14	0,03	0,001	0,001	0,001	0,47	0,000
35	0,05	0,12	0,06	0,08	0,03	0,92	0,47	2,17	0,15	0,04	0,002	0,002	0,002	0,37	0,000
41	0,05	0,09	0,06	0,08	0,05	0,82	0,44	2,10	0,14	0,04					
49	0,05	0,13	0,06	0,08	0,05	0,71	0,40	1,90	0,17	0,03	0,004	0,004	0,004	0,27	0,000
56	0,05	0,09	0,07	0,09	0,05	0,58	0,36	1,75	0,14	0,04					
62	0,05	0,09	0,07	0,09	0,06	0,45	0,34	1,72	0,11	0,04	0,003	0,003	0,002	0,17	0,000
Moyenne	0,06	0,13	0,07	0,09	0,05	0,83	0,45	1,95	0,19	0,04	0,004	0,004	0,003	0,427	0,001
% incertitude	13	16	20	17	28	14	9	6	28	18	78	66	72	33	-

TEST 4 : SOLUTION $NaHCO_3$ 5.10^{-3} M														
			Concentration en $mg.l^{-1}$					Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0		36,80	107,90	-	-	-	-	-	-	-	-		
3	79	8,86	55,70	127,00	9,47	2,39	2,21	735	42	430	149	114	39	34
7	169	8,81	55,16	125,90	6,83	1,74	1,60	888	50	420	96	35	41	14
10	244	8,76	55,34	126,90	6,08	1,53	1,43	918	54	434	96	29	39	11
14	339	8,77	54,24	124,80	5,69	1,47	1,34	886	53	422	108	37	27	<10
17	406	8,75	53,73	123,10	5,21	1,38	1,26	870	50	430	91	22	30	<10
21	503	8,70	51,89	120,10	4,98	1,30	1,19	852	51	406	92	23	20	<10
28	677	8,79	53,01	124,30	5,44	1,41	1,33	906	52	375	52	<10	7	<10
35	839	8,79	53,98	123,60	5,46	1,42	1,35	843	48	394	78	<10	14	<10
41	983	8,78	52,63	119,90	5,28	1,37	1,28	815	47	394	73	<10	11	<10
49	1175	8,80	54,47	123,10	5,46	1,42	1,39	827	46	411	44	<10	11	<10
55	1327	8,79	53,52	119,10	5,79	1,46	1,45	814	46	399	39	<10	8	<10
62	1487	8,80	55,06	123,10	5,83	1,46	1,42	852	47	410	40	<10	7	<10

Concentration en $\mu g.l^{-1}$															
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0															
3	15,06	6,41	14,88	12,68	4,67	15,12	22,58	9,02	22,93	425,79	389,79	437,62	3,88	0,61	6,07
7															
10	9,14	5,71		6,83	4,19		12,53	8,31		389,90	346,01		1,96	1,07	
14															
17	7,09	3,50		5,05	2,60		9,67	4,99		360,77	329,89		1,55	0,64	
21															
29	1,46	0,60	0,30	1,18	0,46	0,36	2,05	0,96	0,51	356,62	319,16	345,41	0,21	0,05	0,06
35	2,99	1,10		1,62	0,60		3,52	1,43		336,48	311,81		0,39	0,10	
41															
49	0,97	0,40		0,88	0,39		1,40	0,67		323,38	300,36		0,29	0,06	
56															
62	0,80	0,31	0,08	0,78	0,35	0,09	1,18	0,57	0,18	314,76	298,48	292,04	0,26	0,08	0,00

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										10^{-2} $g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
3	0,23	0,68	0,57	0,68	0,51	0,07	0,04	0,04	0,02	0,01	0,51	0,42	0,43	24	0,35
7	0,48	1,39	1,02	1,22	0,92	0,16	0,09	0,09	0,03	0,02					
10	0,72	2,09	1,40	1,67	1,26	0,24	0,14	0,13	0,05	0,02	1,29	1,00	1,05	73	0,82
14	0,97	2,81	1,80	2,17	1,63	0,34	0,20	0,19	0,06	0,03					
17	1,17	3,33	2,10	2,55	1,90	0,41	0,25	0,23	0,07	0,03	1,85	1,39	1,48	118	1,14
21	1,40	3,87	2,47	3,00	2,24	0,51	0,31	0,28	0,09	0,04					
29	1,82	5,10	3,16	3,85	2,89	0,68	0,41	0,36	0,10	0,04	2,13	1,60	1,70	186	1,28
35	2,17	6,03	3,70	4,51	3,41	0,81	0,48	0,42	0,12	0,04	2,30	1,69	1,82	218	1,34
41	2,49	6,75	4,23	5,16	3,90	0,93	0,56	0,49	0,14	0,04					
49	2,96	7,91	4,93	6,02	4,56	1,09	0,65	0,58	0,15	0,05	2,48	1,82	1,95	289	1,44
56	3,34	8,65	5,58	6,80	5,21	1,23	0,73	0,65	0,16	0,05					
62	3,72	9,58	6,17	7,50	5,77	1,36	0,80	0,72	0,17	0,05	2,59	1,92	2,04	353	1,53

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$					10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$									
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
3	0,07	0,22	0,18	0,22	0,16	2,12	1,25	1,38	0,62	0,47	0,163	0,133	0,138	7,738	0,111
7	0,07	0,20	0,13	0,15	0,11	2,47	1,44	1,30	0,38	0,14					
10	0,07	0,21	0,11	0,14	0,10	2,62	1,59	1,37	0,39	0,12	0,113	0,085	0,090	7,070	0,069
14	0,06	0,18	0,10	0,13	0,09	2,41	1,49	1,28	0,42	0,14					
17	0,07	0,18	0,10	0,13	0,09	2,54	1,51	1,40	0,38	0,09	0,081	0,057	0,062	6,523	0,046
21	0,06	0,13	0,09	0,11	0,08	2,30	1,42	1,22	0,36	0,09					
29	0,05	0,16	0,09	0,11	0,08	2,19	1,30	1,01	0,18	0,03	0,024	0,017	0,018	5,653	0,011
35	0,06	0,16	0,09	0,11	0,09	2,12	1,25	1,10	0,28	0,04	0,028	0,015	0,019	5,329	0,010
41	0,05	0,12	0,09	0,11	0,08	2,05	1,22	1,10	0,26	0,04					
49	0,06	0,14	0,09	0,11	0,09	1,99	1,15	1,10	0,15	0,03	0,013	0,009	0,010	5,044	0,008
56	0,06	0,11	0,09	0,11	0,09	2,00	1,17	1,09	0,14	0,03					
62	0,06	0,15	0,10	0,11	0,09	2,13	1,22	1,14	0,14	0,04	0,008	0,007	0,007	4,953	0,007
Moyenne	0,06	0,16	0,10	0,12	0,09	2,26	1,34	1,19	0,28	0,12	0,044	0,032	0,034	5,762	0,025
% incertitude	7	13	8	8	7	6	7	7	26	21	92	96	95	14	100

TEST 4 : SOLUTION Na_2SO_4 5.10^{-3} M														
			Concentration en $mg.l^{-1}$					Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0		34,20	142,70	-	-	-	-	-	-	-	-		
3	79	8,73	47,99	158,70	6,91	1,84	1,71	994	67	330	129	593	57	497
7	171	8,68	49,57	158,50	7,19	1,81	1,76	1168	80	350	81	33	12	<10
10	262	8,71	50,33	160,50	6,88	1,75	1,71	1220	85	387	60	<10	8	<10
14	342	8,68	49,42	158,10	6,69	1,74	1,73	1162	81	353	51	<10	8	<10
17	413	8,63	49,74	160,50	6,87	1,77	1,77	1200	85	365	46	<10	8	<10
21	511	8,63	49,17	158,80	6,66	1,71	1,69	1196	85	366	86	<10	8	<10
29	702	8,67	49,43	160,10	6,25	1,62	1,64	1188	83	323	43	<10	7	<10
35	845	8,68	49,48	158,20	6,48	1,69	1,73	1155	81	326	46	<10	5	<10
41	988	8,71	50,10	158,10	6,83	1,78	1,82	1243	87	390	308	91	30	<10
49	1181	8,68	48,95	156,70	6,50	1,65	1,66	1118	78	330	40	<10	6	<10
56	1345	8,69	49,99	160,20	6,55	1,70	1,75	1179	82	312	36	<10	7	<10
62	1493	8,64	48,64	156,50	6,87	1,63	1,69	1194	83	294	37	<10	5	<10

Concentration en $\mu g.l^{-1}$														
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0															
3	6,07	5,39	0,13	4,32	3,79	0,12	7,26	6,53	0,18	51,41	49,42	41,17	0,58	0,38	<0,05
7															
10	0,41	0,18		0,52	0,28		0,62	0,32		58,01	57,73		0,39	0,17	
14															
17	0,65	0,27		0,58	0,29		0,91	0,40		57,04	56,99		0,21	0,10	
21															
29	0,52	0,17	1,24	0,38	0,18	1,27	0,66	0,27	1,93	56,65	57,18	51,11	0,09	0,10	0,39
35	0,55	0,05		0,38	0,06		0,69	0,02		57,81	34,33		0,08	<0,05	
41															
49	0,28	0,11		0,32	0,18		0,44	0,21		57,69	57,16		0,14	0,08	
56															
62	0,28	0,11	0,06	0,32	0,21	0,08	0,43	0,22	0,11	53,34	53,73	46,82	0,14	0,11	<0,05

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										10^{-2} $g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
3	0,17	0,58	0,42	0,53	0,40	0,09	0,06	0,03	0,02	0,08	0,21	0,14	0,14	3	0,05
7	0,39	1,22	0,91	1,11	0,86	0,21	0,15	0,07	0,03	0,08					
10	0,59	1,88	1,34	1,63	1,27	0,33	0,23	0,11	0,04	0,08	0,35	0,25	0,24	10	0,14
14	0,82	2,55	1,83	2,23	1,75	0,45	0,32	0,16	0,05	0,08					
17	1,01	3,17	2,23	2,72	2,15	0,56	0,40	0,19	0,05	0,09	0,39	0,29	0,27	17	0,19
21	1,24	3,89	2,73	3,33	2,64	0,70	0,50	0,24	0,06	0,09					
29	1,64	5,23	3,54	4,32	3,45	0,93	0,67	0,31	0,08	0,09	0,46	0,34	0,32	28	0,22
35	1,96	6,17	4,20	5,14	4,13	1,10	0,80	0,36	0,09	0,09	0,49	0,36	0,34	34	0,24
41	2,29	7,11	4,90	6,00	4,84	1,30	0,94	0,43	0,16	0,11					
49	2,69	8,20	5,75	7,02	5,68	1,52	1,09	0,50	0,17	0,12	0,53	0,40	0,38	46	0,28
56	3,06	9,39	6,49	7,94	6,44	1,72	1,24	0,56	0,18	0,12					
62	3,36	10,24	7,21	8,74	7,12	1,91	1,38	0,61	0,18	0,12	0,57	0,44	0,41	58	0,32

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$					10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$									
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
3	0,06	0,19	0,13	0,17	0,13	2,92	2,03	1,08	0,54	2,47	0,067	0,046	0,045	0,95	0,017
7	0,06	0,18	0,13	0,16	0,13	3,30	2,34	1,10	0,33	0,13					
10	0,06	0,20	0,13	0,16	0,13	3,54	2,55	1,25	0,25	0,04	0,020	0,016	0,014	1,02	0,013
14	0,06	0,17	0,12	0,15	0,12	3,22	2,32	1,09	0,20	0,04					
17	0,06	0,21	0,14	0,17	0,13	3,57	2,61	1,21	0,20	0,04	0,006	0,006	0,005	1,03	0,007
21	0,06	0,17	0,12	0,15	0,12	3,29	2,42	1,12	0,34	0,04					
29	0,05	0,17	0,10	0,13	0,10	2,93	2,12	0,89	0,15	0,03	0,005	0,004	0,004	0,92	0,003
35	0,05	0,16	0,11	0,14	0,11	2,96	2,15	0,93	0,17	0,04	0,005	0,004	0,004	0,93	0,002
41	0,06	0,16	0,12	0,14	0,12	3,19	2,31	1,11	1,14	0,33					
49	0,05	0,14	0,11	0,13	0,10	2,75	1,99	0,90	0,14	0,03	0,003	0,003	0,003	0,91	0,003
56	0,05	0,17	0,11	0,13	0,11	2,96	2,13	0,87	0,13	0,04					
62	0,05	0,14	0,12	0,13	0,11	3,05	2,19	0,83	0,14	0,04	0,003	0,003	0,002	0,87	0,003
Moyenne	0,06	0,17	0,12	0,14	0,12	3,16	2,28	1,03	0,29	0,09	0,007	0,006	0,005	0,946	0,005
% incertitude	6	19	6	6	5	5	5	9	64	67	88	81	81	6	74

TEST 4 : SOLUTION Na_2HPO_4 10^{-5} M															
			Concentration en $mg.l^{-1}$						Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	ΣPO_4	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	1,05	32,40	0,71	-	-	-	-	-	-	-	-		
4	88	8,87	N.D.	49,84	23,11	8,83	2,07	2,04	582	26	567	92	26	51	17
7	167	8,85	N.D.	49,77	18,48	6,97	1,63	1,82	660	32	489	53	<10	21	<10
11	262	8,84	N.D.	49,42	18,63	6,97	1,72	1,76	665	32	466	40	<10	16	<10
14	333	8,79	N.D.	50,34	19,28	7,20	1,69	1,84	658	34	475	40	<10	12	<10
18	431	8,78	N.D.	48,88	18,50	7,16	1,71	1,75	757	32	451	35	<10	11	<10
26	621	8,81	N.D.	50,45	19,71	7,41	1,71	1,94	623	31	419	36	<10	10	<10
32	765	8,84	N.D.	50,88	19,40	7,40	1,74	1,85	689	38	482	200	58	116	32
38	908	8,79	N.D.	48,77	17,05	6,29	1,40	1,65	561	32	407	49	<10	21	<10
46	1101	8,78	N.D.	48,92	17,87	6,26	0,78	1,60	346	33	385	37	<10	13	<10
53	1265	8,76	N.D.	49,38	19,11	6,79	1,01	1,79	322	35	393	45	<10	12	<10
59	1413	8,70	N.D.	48,42	18,60	6,33	0,91	1,61	416	42	460	120	40	48	12

Concentration en $\mu g.l^{-1}$														
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0															
4	3,50	1,35	37,06	3,52	1,29	34,57	5,36	1,93	55,39	70,77	65,91	84,68	1,48	0,63	12,04
7	1,46	0,52		1,47	0,62		2,23	0,77		57,71	54,66		0,44	0,22	
11															
14	0,64	0,31		0,56	0,34		0,85	0,46		58,56	56,04		0,04	0,02	
18															
26	0,30	0,28		0,29	0,28		0,40	0,40		51,19	49,78		<0,02	<0,02	
32	27,55	12,18	0,17	19,84	8,33	0,16	35,68	15,80	0,27	68,42	61,97	43,11	5,59	2,01	<0,02
38															
46	0,48	0,33		0,41	0,33		0,62	0,43		55,71	54,26		0,03	<0,02	
53															
59	26,06	9,96	0,72	25,26	11,41	0,08	38,68	16,25	1,20	72,51	65,44	57,95	9,13	4,35	0,31

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										10^{-2} $g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
4	0,25	0,93	0,62	0,68	0,55	0,06	0,03	0,07	0,01	0,00	0,14	0,14	0,12	5	0,16
7	0,48	1,61	1,07	1,18	1,00	0,13	0,06	0,12	0,02	0,01	0,19	0,19	0,17	8	0,20
11	0,74	2,40	1,58	1,78	1,50	0,20	0,10	0,18	0,03	0,01					
14	0,95	3,06	2,01	2,26	1,92	0,26	0,13	0,22	0,03	0,01	0,26	0,25	0,22	16	0,23
18	1,21	3,86	2,55	2,87	2,43	0,35	0,17	0,28	0,04	0,01					
26	1,70	5,36	3,53	3,94	3,42	0,47	0,23	0,37	0,05	0,01	0,30	0,28	0,25	26	0,23
32	2,09	6,51	4,30	4,80	4,16	0,58	0,29	0,46	0,09	0,03	1,92	1,41	1,43	33	1,10
38	2,44	7,52	4,95	5,49	4,81	0,66	0,34	0,53	0,10	0,03					
46	2,89	8,89	5,79	5,98	5,63	0,73	0,41	0,62	0,12	0,03	2,78	2,02	2,06	46	1,54
53	3,30	10,16	6,58	6,54	6,43	0,79	0,48	0,69	0,13	0,03					
59	3,65	11,30	7,26	7,00	7,09	0,86	0,55	0,77	0,15	0,04	5,23	4,32	4,11	60	3,80

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$					10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$									
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
4	0,07	0,25	0,17	0,19	0,15	1,67	0,77	1,81	0,38	0,11	0,038	0,037	0,033	1,28	0,042
7	0,07	0,21	0,14	0,15	0,14	1,95	0,98	1,60	0,22	0,04	0,016	0,016	0,014	1,07	0,013
11	0,07	0,20	0,13	0,15	0,13	1,88	0,94	1,46	0,16	0,04					
14	0,07	0,22	0,14	0,16	0,14	2,00	1,07	1,60	0,18	0,04	0,009	0,009	0,008	1,07	0,004
18	0,06	0,20	0,13	0,15	0,13	2,12	0,93	1,40	0,14	0,04					
26	0,06	0,19	0,12	0,13	0,12	1,57	0,81	1,17	0,13	0,04	0,004	0,003	0,003	0,86	0,000
32	0,07	0,19	0,13	0,14	0,12	1,80	1,03	1,40	0,75	0,22	0,271	0,189	0,198	1,13	0,146
38	0,06	0,17	0,11	0,12	0,11	1,47	0,87	1,18	0,19	0,04					
46	0,06	0,17	0,10	0,06	0,10	0,87	0,86	1,08	0,13	0,04	0,061	0,043	0,045	0,94	0,032
53	0,06	0,19	0,12	0,08	0,12	0,83	0,93	1,12	0,16	0,04					
59	0,06	0,18	0,11	0,07	0,11	1,08	1,13	1,33	0,45	0,15	0,188	0,176	0,157	1,11	0,174
Moyenne	0,06	0,19	0,12	0,12	0,12	1,56	0,95	1,34	0,25	0,07	0,092	0,073	0,071	1,031	0,061
% incertitude	6	6	7	20	7	21	7	10	54	63	97	94	96	11	99

TEST 4 : SOLUTION $NaHCO_3$ 10^{-5} M														
			Concentration en $mg.l^{-1}$					Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	32,30	0,58	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-	-		
3	*80*	*8,85*	*50,40*	*13,30*	*9,02*	*2,07*	*2,21*	*609*	*26*	*476*	*118*	*50*	87	45
7	172	8,81	50,99	22,34	8,63	1,70	2,07	472	32	505	116	44	76	32
11	263	8,80	49,87	18,99	7,74	1,52	1,89	440	35	442	78	17	54	15
14	343	8,75	50,20	20,14	7,84	1,59	1,86	539	34	478	79	17	47	<10
18	434	8,71	49,05	19,54	7,20	1,78	1,78	685	36	441	61	<10	34	<10
21	512	8,71	49,18	19,41	7,68	1,63	1,82	677	35	427	61	<10	33	<10
29	703	8,76	49,64	20,06	7,88	1,72	1,91	672	38	466	167	49	77	13
35	846	8,87	51,35	24,91	9,62	2,04	2,44	515	34	471	138	14	110	<10
41	98!	8,86	51,20	26,08	10,15	1,99	2,44	422	33	489	159	29	92	12
49	*1176*	*8,86*	*50,94*	*25,73*	*10,28*	*2,24*	*2,43*	*488*	*29*	*468*	*79*	*<10*	50	<10
55	1327	8,84	50,69	26,03	10,09	2,35	2,50	609	30	496	88	14	37	<10
62	1489	8,84	51,97	26,97	10,31	2,23	2,52	777	36	516	185	46	89	<10

Concentration en $\mu g.l^{-1}$															
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0															
3	2,30	1,10	8,26	2,58	1,16	8,26	3,71	1,88	12,69	68,68	64,62	63,77	1,09	0,36	2,84
7															
10	2,44	2,22		2,06	1,64		3,38	2,97		67,38	63,65		0,74	0,30	
14															
17	1,53	1,05		1,07	0,68		1,97	1,14		61,03	61,01		0,25	0,04	
21															
29	17,34	4,98	0,35	14,45	3,42	0,28	24,11	6,51	0,51	68,39	63,67	50,65	4,71	0,84	0,01
35	3,25	2,02		2,35	1,12		4,35	2,51		68,99	69,61		0,64	0,12	
41															
49	0,95	0,56		0,76	0,42		1,31	0,77		64,93	68,58		0,20	0,04	
56															
62	18,50	4,36	0,25	17,64	3,95	0,23	27,22	6,26	0,38	75,47	72,54	62,77	6,42	1,33	0,03

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										10^{-2} $g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
3	0,23	0,47	0,55	0,60	0,52	0,06	0,02	0,05	0,02	0,01	0,08	0,09	0,07	4	0,10
7	0,49	1,36	1,15	1,16	1,07	0,11	0,06	0,11	0,03	0,01					
10	0,72	2,05	1,64	1,61	1,53	0,15	0,09	0,15	0,04	0,02	0,26	0,25	0,22	13	0,26
14	0,99	2,91	2,22	2,17	2,06	0,21	0,13	0,21	0,06	0,02					
17	1,19	3,58	2,65	2,67	2,46	0,27	0,17	0,26	0,06	0,02	0,39	0,34	0,32	20	0,34
21	1,46	4,44	3,23	3,26	3,00	0,35	0,21	0,31	0,07	0,02					
29	1,92	5,96	4,27	4,32	3,96	0,48	0,29	0,41	0,12	0,03	2,09	1,71	1,65	34	1,55
35	2,33	7,45	5,26	5,32	4,92	0,56	0,34	0,50	0,15	0,04	2,28	1,84	1,79	40	1,65
41	2,73	9,02	6,31	6,29	5,89	0,63	0,39	0,58	0,19	0,04					
49	3,23	11,01	7,67	7,70	7,13	0,72	0,45	0,68	0,21	0,05	2,48	1,99	1,94	55	1,76
56	3,67	12,76	8,84	8,99	8,24	0,83	0,51	0,78	0,23	0,05					
62	4,10	14,43	9,93	10,11	9,27	0,95	0,57	0,87	0,28	0,06	4,23	3,60	3,39	71	3,36

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$										10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
3	0,07	0,15	0,18	0,19	0,17	1,81	0,80	1,57	0,50	0,21	0,026	0,028	0,023	1,29	0,032
7	0,07	0,25	0,16	0,15	0,15	1,35	0,95	1,61	0,48	0,18					
10	0,07	0,21	0,15	0,14	0,14	1,29	1,06	1,44	0,33	0,07	0,026	0,023	0,021	1,24	0,024
14	0,07	0,22	0,15	0,14	0,13	1,51	0,99	1,49	0,32	0,07					
17	0,07	0,23	0,14	0,17	0,14	2,06	1,12	1,47	0,26	0,04	0,019	0,014	0,014	1,15	0,011
21	0,06	0,21	0,14	0,14	0,13	1,88	1,01	1,32	0,24	0,04					
29	0,06	0,19	0,13	0,13	0,12	1,68	0,98	1,30	0,60	0,17	0,141	0,113	0,110	1,10	0,101
35	0,07	0,25	0,17	0,17	0,16	1,34	0,91	1,36	0,52	0,05	0,032	0,022	0,024	1,13	0,017
41	0,07	0,26	0,18	0,16	0,16	1,10	0,89	1,41	0,59	0,11					
49	0,06	0,25	0,17	0,18	0,15	1,22	0,75	1,30	0,28	0,04	0,014	0,010	0,011	1,05	0,007
56	0,06	0,26	0,17	0,19	0,16	1,55	0,79	1,41	0,32	0,05					
62	0,07	0,27	0,18	0,18	0,17	2,01	0,96	1,48	0,69	0,17	0,134	0,124	0,111	1,18	0,123
Moyenne	0,07	0,24	0,16	0,16	0,15	1,55	0,95	1,42	0,42	0,12	0,061	0,051	0,049	1,140	0,047
% incertitude	4	15	6	7	7	14	7	4	24	30	94	98	95	5	103

TEST 4 : SOLUTION Na_2SO_4 10^{-5} M														
			Concentration en $mg.l^{-1}$					Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0		33,40	0,67	-	-	-	-	-	-	-	-		
3	80	8,84	48,52	13,10	8,03	1,89	2,06		26	502	114	57	84	53
7	172	8,87	52,10	27,14	9,76	2,15	2,47	469	37	595	363	205	317	183
11	263	8,85	51,26	26,16	9,60	2,04	2,31	556	40	591	359	201	292	150
14	343	8,83	49,51	24,59	9,27	1,91	2,15	520	34	531	150	64	102	39
18	434	8,75	48,75	23,42	8,63	1,83	2,07	573	39	561	226	102	137	49
21	512	8,80	51,06	27,16	10,02	2,20	2,41	586	43	593	309	119	202	63
29	703	8,86	50,95	28,18	10,93	2,14	2,65	618	40	605	359	124	228	56
35	846	8,88	49,51	26,43	9,82	2,16	2,42	580	37	534	286	80	181	35
41	989	8,82	47,54	22,47	8,08	1,88	2,01	697	43	572	296	101	159	39
49	1183	8,85	48,33	23,15	8,59	1,96	2,20	750	39	535	236	65	133	23
56	1350	8,77	47,03	22,40	8,06	1,91	2,18	812	40	591	270	102	128	26
63	1511	8,77	46,52	20,35	7,70	1,61	1,99	729	39	543	280	93	118	23

Concentration en $\mu g.l^{-1}$															
jours	La	La 0,45µ	La 18Å	Ce	Ce 0,45µ	Ce 18Å	Nd	Nd 0,45µ	Nd 18Å	U	U 0,45µ	U 18Å	Th	Th 0,45µ	Th 18Å
0															
3	1,96	1,07	0,06	2,18	1,15	0,07	3,22	1,75	0,10	65,55	65,54	48,21	0,93	0,49	0,02
7															
10	27,60	13,76		26,26	11,12		41,63	19,48		87,98	79,96		10,14	3,68	
14															
17	28,83	13,53		26,78	11,73		42,46	19,90		85,07	76,21		10,55	4,14	
21															
29	42,73	16,78	5,50	39,80	14,14	5,83	63,93	24,27	8,60	96,85	81,70	63,77	16,16	4,86	2,56
35	24,32	7,92		20,14	5,13		34,40	10,28		86,68	77,15		7,43	1,48	
41															
49	25,60	8,95		22,44	6,87		36,74	12,34		83,04	71,24		8,37	2,32	
56															
62	42,54	11,60	0,75	37,58	9,25	0,68	60,81	16,37	1,05	87,82	68,84	52,97	14,63	3,15	0,19

Pertes de masses normalisées															
	$g.m^{-2}$										10^{-2} $g.m^{-2}$				
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
3	0,19	0,46	0,50	0,56	0,49	0,00	0,03	0,05	0,02	0,01	0,07	0,07	0,06	4	0,09
7	0,46	1,56	1,18	1,27	1,15	0,05	0,07	0,12	0,07	0,04					
10	0,69	2,53	1,80	1,89	1,72	0,10	0,11	0,19	0,12	0,07	1,66	1,54	1,42	14	1,64
14	0,94	3,59	2,49	2,56	2,34	0,16	0,14	0,25	0,14	0,08					
17	1,13	4,41	3,00	3,08	2,81	0,21	0,18	0,31	0,17	0,09	3,84	3,51	3,23	25	3,75
21	1,41	5,62	3,78	3,88	3,53	0,28	0,23	0,38	0,23	0,11					
29	1,89	7,80	5,23	5,23	4,88	0,41	0,32	0,52	0,33	0,14	8,62	7,82	7,26	44	8,52
35	2,23	9,40	6,25	6,30	5,85	0,50	0,38	0,61	0,39	0,16	10,06	8,97	8,40	53	9,69
41	2,53	10,76	7,10	7,23	6,66	0,61	0,45	0,71	0,46	0,18					
49	2,94	12,55	8,26	8,48	7,79	0,76	0,53	0,83	0,53	0,20	13,50	11,85	11,17	72	12,62
56	3,27	14,07	9,20	9,54	8,78	0,90	0,60	0,95	0,60	0,23					
62	3,56	15,33	10,03	10,36	9,60	1,02	0,67	1,05	0,66	0,25	18,36	15,99	15,08	90	17,00

Vitesses de lixiviation															
	$g.m^{-2}.j^{-1}$					10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$									
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	La	Ce	Nd	U	Th
3	0,06	0,15	0,16	0,18	0,16	0,00	0,81	1,68	0,49	0,24	0,022	0,024	0,021	1,24	0,028
7	0,07	0,30	0,19	0,20	0,18	1,36	1,11	1,92	1,51	0,84					
10	0,07	0,30	0,19	0,19	0,17	1,65	1,23	1,95	1,53	0,85	0,231	0,213	0,197	1,52	0,226
14	0,06	0,27	0,17	0,17	0,16	1,48	1,00	1,68	0,61	0,26					
17	0,06	0,27	0,17	0,17	0,16	1,74	1,23	1,90	0,99	0,44	0,314	0,284	0,262	1,58	0,304
21	0,07	0,29	0,19	0,19	0,17	1,65	1,25	1,86	1,25	0,48					
29	0,06	0,28	0,18	0,17	0,17	1,57	1,05	1,70	1,31	0,45	0,398	0,358	0,334	1,57	0,396
35	0,06	0,27	0,17	0,18	0,16	1,53	1,01	1,56	1,08	0,30	0,241	0,193	0,192	1,44	0,195
41	0,05	0,23	0,14	0,16	0,13	1,83	1,17	1,67	1,12	0,38					
49	0,05	0,22	0,14	0,16	0,14	1,90	1,02	1,50	0,86	0,23	0,245	0,205	0,198	1,36	0,209
56	0,05	0,22	0,14	0,15	0,14	2,10	1,07	1,70	1,00	0,37					
62	0,05	0,20	0,13	0,13	0,13	1,91	1,06	1,58	1,06	0,35	0,373	0,318	0,300	1,42	0,337
Moyenne	0,06	0,26	0,17	0,17	0,16	1,70	1,11	1,73	1,12	0,84	0,300	0,262	0,247	1,481	0,278
% incertitude	10	19	8	7	7	8	5	6	16	16	23	25	24	6	28

TEST ^{237}Np : SOLUTION Na_2HPO_4 5.10^{-3} M														
			Concentration en $mg.l^{-1}$					Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	34,4	282	-	-	-	-	-	-	-	-		
1	24	8,48	49,4	282	8,7	2,0	1,0	920	50	500	270	160	110	30
6	145	8,43	51,8	278	7,4	1,7	1,7	850	40	530	240	60	250	60
9	216	8,40	50,3	284	7,0	1,7	1,6	680	30	510	170	50	50	30
14	336	8,35	48,9	277	5,7	1,4	1,3	700	40	580	210	70	160	80
17	408	8,31	51,9	282	5,4	1,2	1,2	680	30	610	150	70	40	<30
20	480	8,22	48,8	271	4,5	1,1	1,1	660	30	630	150	60	140	30
24	576	8,24	50,3	281	4,5	1,1	1,0	690	40	700	180	80	40	30
27	648	8,31	53,4	275	6,4	1,4	1,5	1050	40	840	280	140	80	50

Activité		
$Bq.ml^{-1}$		
Np	Np 0,45 µ	Np 18Å
1,7	0,5	0,5
1,8	1,3	1
1,8	1,4	1,1
2,9	1,7	1,3
2,8	2	1,6
3	2,4	1,6
3,6	2,4	1,7
3,9	2,4	1,4

Pertes de masses normalisées											
$g.m^{-2}$											
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Np
1	0,07	-	0,20	0,22	0,09	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
6	0,37	-	0,82	0,91	0,64	0,14	0,07	0,09	0,06	0,02	0,04
9	0,54	-	1,19	1,33	0,97	0,19	0,10	0,14	0,08	0,02	0,06
14	0,79	-	1,67	1,87	1,37	0,28	0,15	0,22	0,12	0,04	0,10
17	0,99	-	1,96	2,19	1,62	0,34	0,17	0,28	0,13	0,04	0,13
20	1,14	-	2,20	2,46	1,84	0,39	0,20	0,33	0,15	0,05	0,16
24	1,37	-	2,51	2,80	2,12	0,46	0,24	0,41	0,18	0,06	0,21
27	1,57	-	2,85	3,16	2,42	0,55	0,27	0,49	0,21	0,08	0,25

Vitesses de lixiviation											
	$g.m^{-2}.j^{-1}$					10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$					
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Np
1	0,07	-	0,20	0,22	0,09	3,20	1,80	1,94	1,35	0,79	0,76
6	0,06	-	0,12	0,14	0,11	2,15	1,05	1,49	0,87	0,22	0,58
9	0,06	-	0,12	0,14	0,11	1,83	0,84	1,53	0,66	0,19	0,62
14	0,05	-	0,10	0,11	0,08	1,77	1,05	1,63	0,76	0,25	0,94
17	0,06	-	0,10	0,10	0,08	1,83	0,83	1,82	0,58	0,27	0,96
20	0,05	-	0,08	0,09	0,07	1,77	0,83	1,88	0,58	0,23	1,03
24	0,06	-	0,08	0,09	0,07	1,79	1,07	2,01	0,67	0,29	1,19
27	0,07	-	0,11	0,12	0,10	2,82	1,11	2,51	1,08	0,53	1,34
Moyenne	0,06	-	0,10	0,11	0,09	1,99	0,97	1,84	0,74	0,28	0,95
% incertitude	9	-	15	15	15	15	10	15	19	32	20

TEST ^{237}Np : SOLUTION $NaHCO_3$ 5.10^{-3} M														
			Concentration en $mg.l^{-1}$					Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	31,1	128	-	-	-	-	-	-	-	-		
1	24	-	50,6	137	6,9	1,6	1,6	1130	80	840	480	390	160	60
6	145	9,10	44,6	129	5,2	1,1	1,2	1020	80	690	140	90	70	<30
9	216	9,12	42,4	127	5,0	1,2	1,2	1030	80	680	80	70	40	40
14	336	9,10	41,0	124	4,8	1,1	1,1	980	70	660	70	50	<40	30
17	408	9,11	42,0	125	4,9	1,1	1,2	1030	80	740	90	60	<40	40
20	480	9,09	43,5	127	5,0	1,1	1,2	1010	70	660	60	30	<40	<30
24	576	9,10	43,5	126	4,9	1,1	1,1	970	70	660	60	30	<40	<30
27	648	9,11	43,4	125	4,9	1,1	1,1	960	70	630	50	<30	<40	<30

Activité		
$Bq.ml^{-1}$		
Np	Np 0,45 µ	Np 18Å
16	17	15
15	16	13
16	15	14
14	15	13
16	16	15
13	13	14
15	14	14
13	15	13

Pertes de masses normalisées											
$g.m^{-2}$											
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Np
1	0,09	-	0,16	0,17	0,14	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,07
6	0,32	-	0,59	0,62	0,51	0,17	0,13	0,13	0,05	0,04	0,31
9	0,44	-	0,85	0,90	0,74	0,25	0,20	0,19	0,06	0,04	0,47
14	0,61	-	1,24	1,34	1,09	0,37	0,29	0,28	0,07	0,05	0,70
17	0,73	-	1,50	1,62	1,33	0,45	0,35	0,35	0,08	0,06	0,86
20	0,86	-	1,77	1,90	1,56	0,53	0,41	0,40	0,09	0,06	0,99
24	1,03	-	2,10	2,26	1,86	0,63	0,49	0,48	0,10	0,07	1,19
27	1,17	-	2,36	2,53	2,08	0,71	0,54	0,53	0,10	0,07	1,32

Vitesses de lixiviation											
	$g.m^{-2}.j^{-1}$					10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$					
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Np
1	0,09	-	0,16	0,17	0,14	3,90	2,86	3,22	2,38	1,91	7,05
6	0,05	-	0,09	0,09	0,07	2,55	2,06	1,91	0,50	0,32	4,78
9	0,04	-	0,09	0,10	0,08	2,74	2,20	2,01	0,31	0,26	5,44
14	0,03	-	0,08	0,09	0,07	2,45	1,81	1,83	0,25	0,18	4,47
17	0,04	-	0,09	0,09	0,08	2,73	2,20	2,18	0,34	0,23	5,43
20	0,04	-	0,09	0,10	0,08	2,68	1,92	1,95	0,23	0,11	4,41
24	0,04	-	0,08	0,09	0,07	2,48	1,65	1,87	0,22	0,11	4,90
27	0,04	-	0,09	0,09	0,08	2,55	1,92	1,86	0,19	0,04	4,41
Moyenne	0,04	-	0,09	0,09	0,08	2,60	2,00	1,95	0,29	0,18	4,83
% incertitude	8	-	3	3	3	4	6	5	28	43	13

TEST ^{237}Np : SOLUTION Na_2SO_4 5.10^{-3} M														
			Concentration en mg.l^{-1}					Concentration en µg.l^{-1}						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	28,6	290	-	-	-	-	-	-	-	-		
1	24	8,74	42,4	280	5,7	1,3	1,3	1720	130	670	390	290	<40	<30
6	145	8,77	41,4	274	5,0	1,2	1,1	1690	130	620	310	230	<40	<30
9	216	8,76	41,7	274	5,2	1,2	1,2	1720	130	580	250	170	90	<30
14	336	8,76	41,5	282	5,2	1,2	1,3	1770	130	570	160	90	<40	<30
17	408	8,76	40,6	275	5,0	1,2	1,2	1610	120	530	130	60	<40	<30
20	480	8,80	41,5	281	5,2	1,2	1,1	1650	130	590	150	70	<40	<30
24	576	8,87	40,5	272	5,0	1,2	1,0	1590	120	500	120	40	<40	<30
27	648	8,83	41,8	272	6,0	1,4	1,5	1610	120	470	120	30	<40	<30

Activité		
Bq.ml^{-1}		
Np	Np 0,45 µ	Np 18Å
8,8	7,7	8,3
9,6	8,4	7,8
9	8,7	7,6
8,9	8,6	7,7
8,5	8,5	8
8,5	8,7	7,1
8,9	8,3	7,4
7,5	7,9	7,2

Pertes de masses normalisées											
g.m^{-2}											
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Np
1	0,07	-	0,13	0,15	0,12	0,06	0,05	0,03	0,02	0,01	0,04
6	0,29	-	0,56	0,61	0,49	0,28	0,22	0,11	0,08	0,06	0,20
9	0,43	-	0,83	0,91	0,73	0,41	0,33	0,17	0,11	0,08	0,29
14	0,65	-	1,27	1,40	1,14	0,64	0,50	0,25	0,13	0,09	0,43
17	0,79	-	1,54	1,70	1,39	0,77	0,60	0,29	0,15	0,10	0,52
20	0,93	-	1,82	2,01	1,61	0,90	0,71	0,35	0,17	0,11	0,61
24	1,10	-	2,17	2,39	1,88	1,07	0,84	0,41	0,19	0,11	0,73
27	1,24	-	2,49	2,74	2,19	1,20	0,94	0,45	0,20	0,12	0,81

Vitesses de lixiviation											
	g.m^{-2}.j^{-1}					10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}					
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Np
1	0,07	-	0,13	0,15	0,12	6,02	4,70	2,60	1,96	1,44	3,93
6	0,04	-	0,08	0,09	0,07	4,30	3,42	1,75	1,13	0,83	3,12
9	0,05	-	0,09	0,10	0,08	4,66	3,64	1,75	0,97	0,65	3,11
14	0,04	-	0,09	0,10	0,08	4,51	3,42	1,61	0,59	0,32	2,89
17	0,04	-	0,09	0,10	0,08	4,35	3,36	1,59	0,51	0,23	2,94
20	0,05	-	0,09	0,10	0,07	4,46	3,64	1,77	0,58	0,27	2,94
24	0,04	-	0,09	0,10	0,07	4,14	3,23	1,45	0,45	0,15	2,96
27	0,05	-	0,11	0,12	0,10	4,35	3,36	1,41	0,47	0,12	2,59
Moyenne	0,05	-	0,09	0,10	0,08	4,40	3,44	1,62	0,67	0,37	2,94
% incertitude	4	-	6	6	10	3	3	7	31	57	10

TEST ^{239}Pu : SOLUTION Na_2HPO_4 5.10^{-3} M														
			Concentration en $mg.l^{-1}$					Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	30,0	261	-	-	-	-	-	-	-	-		
3	68	8,43	46,6	261	7,5	1,7	1,6	640	40	600	220	110	170	110
7	158	8,32	46,7	264	6,5	1,4	1,4	560	30	700	120	60	110	60
8	200	8,32	45,6	260	5,8	1,3	1,2	670	30	670	160	70	150	70
14	339	8,28	52,4	259	5,1	1,1	1,1	710	30	790	560	80	160	50
16	382	8,29	46,2	255	5,0	1,1	1,1	530	30	740	120	50	60	30
20	471	8,28	45,7	256	5,0	1,1	1,1	770	50	890	320	180	120	60
23	561	8,33	46,4	256	5,1	1,1	1,1	1130	80	1080	620	370	160	90
26	628	8,32	48,8	255	7,0	1,5	1,6	970	70	1040	520	320	180	90

Activité		
$Bq.ml^{-1}$		
Pu	Pu 0,45 µ	Pu 18Å
355	53,4	0,88
75	9,6	0,4
105	9,5	1,5
28	11,9	3,6
44	10,5	0,65
3530	29,6	0,99
12405	87,9	1,01
5370	66,9	1,02

Pertes de masses normalisées											
$g.m^{-2}$											
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Pu
3	0,17	-	0,38	0,41	0,31	0,05	0,03	0,05	0,02	0,01	0,02
7	0,40	-	0,81	0,85	0,65	0,10	0,06	0,13	0,04	0,02	0,03
8	0,51	-	1,01	1,06	0,81	0,14	0,08	0,17	0,05	0,03	0,03
14	0,95	-	1,50	1,57	1,23	0,24	0,12	0,29	0,17	0,04	0,04
16	1,07	-	1,67	1,75	1,39	0,27	0,14	0,34	0,18	0,05	0,04
20	1,28	-	2,00	2,08	1,66	0,35	0,19	0,43	0,22	0,07	0,32
23	1,50	-	2,33	2,44	1,94	0,46	0,27	0,55	0,31	0,12	1,31
26	1,69	-	2,68	2,80	2,24	0,53	0,33	0,64	0,37	0,16	1,64

Vitesses de lixiviation											
	$g.m^{-2}.j^{-1}$					10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$					
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Pu
3	0,06	-	0,14	0,14	0,11	1,74	1,13	1,82	0,86	0,43	0,79
7	0,06	-	0,11	0,12	0,09	1,47	0,81	2,04	0,45	0,22	0,16
8	0,06	-	0,11	0,12	0,09	1,99	0,92	2,22	0,68	0,30	0,25
14	0,08	-	0,08	0,09	0,07	1,78	0,78	2,20	2,02	0,28	0,06
16	0,07	-	0,10	0,10	0,08	1,58	0,92	2,44	0,51	0,21	0,11
20	0,06	-	0,09	0,09	0,07	2,02	1,36	2,59	1,21	0,67	7,53
23	0,06	-	0,09	0,09	0,08	2,96	2,17	3,14	2,34	1,38	26,44
26	0,07	-	0,13	0,13	0,11	2,65	1,98	3,16	2,04	1,24	11,93
Moyenne	0,06	-	0,10	0,11	0,09	2,06	1,28	2,54	1,32	0,61	0,14
% incertitude	9	-	13	12	11	21	35	14	47	63	80

TEST ^{239}Pu : SOLUTION $NaHCO_3$ 5.10^{-3} M														
			Concentration en $mg.l^{-1}$					Concentration en $\mu g.l^{-1}$						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	27,9	163	-	-	-	-	-	-	-	-		
3	68	9,15	39,7	176	3,9	0,8	0,9	1430	80	720	340	220	190	100
7	158	9,20	43,4	177	5,3	1,1	1,3	2090	170	1480	780	710	100	70
8	200	9,19	40,0	174	4,0	0,9	0,9	1370	80	700	180	100	270	50
14	339	9,24	40,4	175	4,1	0,9	1,0	1180	70	640	80	<30	70	<30
16	382	9,28	40,3	172	4,1	0,9	1,0	1280	80	680	140	60	50	<30
20	471	9,30	40,2	173	4,1	0,9	1,0	1190	70	650	80	80	70	<30
23	561	9,15	39,5	169	4,1	0,9	1,0	1130	70	610	60	60	40	<30
26	628	9,25	39,3	170	4,0	0,9	0,9	1150	70	600	70	<30	<40	<30

Activité		
$Bq.ml^{-1}$		
Pu	Pu 0,45 µ	Pu 18Å
1120	44,1	30,2
14400	25,1	17,7
580	21,7	17,4
435	19,1	19,5
280	16,6	16,3
100	17,5	16,1
105	16,1	14,4
195	15	6,2

Pertes de masses normalisées											
$g.m^{-2}$											
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Pu
3	0,12	-	0,20	0,20	0,18	0,11	0,06	0,06	0,04	0,02	0,06
7	0,33	-	0,54	0,54	0,49	0,31	0,23	0,22	0,15	0,12	1,01
8	0,41	-	0,68	0,68	0,62	0,39	0,28	0,26	0,16	0,13	1,03
14	0,66	-	1,07	1,08	0,97	0,55	0,38	0,36	0,18	0,14	1,07
16	0,75	-	1,21	1,22	1,10	0,62	0,43	0,40	0,19	0,14	1,08
20	0,91	-	1,48	1,49	1,34	0,74	0,50	0,47	0,20	0,15	1,09
23	1,06	-	1,74	1,75	1,58	0,85	0,57	0,54	0,21	0,16	1,09
26	1,18	-	1,94	1,96	1,76	0,93	0,62	0,59	0,21	0,16	1,10

Vitesses de lixiviation											
	$g.m^{-2}.j^{-1}$					10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$					
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Pu
3	0,04	-	0,07	0,07	0,06	3,87	2,24	2,17	1,32	0,85	2,05
7	0,05	-	0,09	0,09	0,08	5,44	4,58	4,28	2,92	2,62	25,33
8	0,05	-	0,08	0,08	0,07	4,05	2,45	2,30	0,77	0,42	1,16
14	0,04	-	0,07	0,07	0,06	2,94	1,80	1,77	0,29	0,11	0,73
16	0,05	-	0,08	0,08	0,07	3,78	2,44	2,23	0,59	0,25	0,56
20	0,04	-	0,07	0,07	0,06	3,10	1,89	1,88	0,30	0,30	0,18
23	0,04	-	0,07	0,07	0,06	2,94	1,88	1,76	0,22	0,22	0,18
26	0,04	-	0,07	0,07	0,07	3,12	1,97	1,81	0,27	0,12	0,36
Moyenne	0,05	-	0,08	0,08	0,07	3,63	2,43	2,29	0,77	0,58	0,40
% incertitude	9	-	8	8	9	19	31	31	98	122	86

TEST ^{239}Pu : SOLUTION Na_2SO_4 5.10^{-3} M														
			Concentration en mg.l^{-1}					Concentration en µg.l^{-1}						
jours	heures	pH90°C	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Zn 0,45	Fe 0,45
0	0	-	29,6	263	-	-	-	-	-	-	-	-		
3	68	8,73	39,6	262	4,3	0,9	1,0	1690	120	480	400	240	80	40
7	158	8,78	39,4	264	4,2	0,9	1,0	1370	100	370	<40	<30	<40	<30
8	200	8,75	44,5	263	4,5	1,0	1,1	2410	180	1130	2170	1260	170	120
14	339	8,78	42,9	269	4,8	1,1	1,1	1830	140	600	270	180	90	50
16	381	8,82	41,8	266	4,9	1,1	1,1	1770	130	560	250	140	40	<30
20	470	8,76	39,6	258	4,6	1,0	1,0	1670	120	490	120	60	<40	<30
23	560	8,74	41,2	263	4,8	1,1	1,1	1730	130	490	120	50	<40	<30
26	626	8,72	41,0	259	4,7	1,1	1,1	1730	130	490	120	40	<40	<30

Activité		
Bq.ml^{-1}		
Pu	Pu 0,45 µ	Pu 18Å
395	15,2	6,7
55	5,1	4,2
12675	36,2	4,6
985	45,9	5,3
680	9,3	4,5
225	4,7	4,1
115	4,1	3,7
190	4,3	3,8

Pertes de masses normalisées											
g.cm^{-2}											
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Pu
3	0,11	-	0,22	0,23	0,20	0,13	0,10	0,04	0,05	0,03	0,02
7	0,24	-	0,51	0,53	0,46	0,27	0,20	0,08	0,05	0,03	0,02
8	0,35	-	0,67	0,70	0,60	0,40	0,30	0,15	0,22	0,13	0,49
14	0,62	-	1,15	1,20	1,03	0,68	0,52	0,25	0,28	0,13	0,59
16	0,71	-	1,32	1,39	1,19	0,77	0,59	0,29	0,30	0,15	0,61
20	0,85	-	1,63	1,71	1,45	0,94	0,72	0,34	0,32	0,15	0,63
23	1,01	-	1,95	2,06	1,74	1,12	0,86	0,40	0,33	0,16	0,64
26	1,13	-	2,20	2,33	1,95	1,25	0,96	0,44	0,35	0,16	0,65

Vitesses de lixiviation											
	g.m^{-2}.j^{-1}					10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}					
jours	Si	Na	B	Li	Mo	Ca	Sr	Al	Zn	Fe	Pu
3	0,04	-	0,08	0,08	0,07	4,75	3,49	1,50	1,62	0,96	0,75
7	0,04	-	0,08	0,08	0,07	3,71	2,80	1,11	0,16	0,12	0,10
8	0,06	-	0,09	0,10	0,08	7,38	5,70	3,84	9,55	5,47	26,22
14	0,05	-	0,08	0,09	0,07	4,75	3,76	1,73	1,01	0,11	1,73
16	0,05	-	0,10	0,10	0,09	5,41	4,11	1,90	1,10	0,61	1,40
20	0,04	-	0,08	0,09	0,07	4,52	3,36	1,47	0,47	0,23	0,41
23	0,04	-	0,09	0,09	0,08	4,68	3,64	1,47	0,47	0,19	0,21
26	0,04	-	0,09	0,10	0,08	4,87	3,79	1,53	0,49	0,12	0,36
Moyenne	0,05	-	0,09	0,09	0,08	5,04	3,88	1,87	0,76	0,33	0,71
% incertitude	15	-	7	6	7	18	18	38	51	76	76

ANNEXE III

Résultats des microanalyses semi-quantitative S.T.E.M. réalisées sur les pellicules d'altération à la surface du verre inactif type R7T7 lixivié

(les résultats sont exprimés en pourcentage de poids d'oxyde, N.D. signifie non déterminé, la mesure étant comprise dans le bruit de fond)

Pastille lixiviée $NaHCO_3$ 10^{-4} mol.l^{-1}											
Al_2O_3	SiO_2	CaO	Ce_2O_3	Nd_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	NiO	ZnO	UO_2	ZrO_2	MoO
Zone externe cristallisée (moyenne des 5 mesures en gras)											
6,4	39,2	2,0	1,3	1,3	3,6	12,2	7,6	20,0	2,5	2,6	1,3
3,5	33,9	7,2	2,0	10,4	2,0	8,1	5,5	16,8	4,8	3,0	2,8
4,9	41,6	2,1	4,3	2,5	4,3	9,1	5,7	19,6	2,2	1,4	2,2
5,8	44,0	2,5	0,4	0,4	4,0	11,2	8,1	21,2	N.D.	1,2	1,4
6,6	38,3	3,8	1,2	2,3	2,2	11,1	7,0	22,8	2,2	1,0	1,3
5,4	39,4	3,5	1,9	3,4	3,2	10,3	6,8	20,1	2,3	1,8	1,8
Zone interne amorphe, centre (moyenne des 5 mesures en gras)											
6,6	57,2	3,8	3,3	4,8	1,137	5,1	0,5	1,6	3,5	10,9	1,6
6,6	60,9	4,9	3,7	5,3	0,585	3,7	N.D.	3,1	2,1	6,5	2,5
6,9	59,0	4,8	3,2	4,0	N.D.	4,8	N.D.	1,7	3,3	8,7	3,5
7,7	60,1	4,5	1,9	4,9	N.D.	4,7	0,3	0,5	5,5	7,2	2,8
8,6	54,2	5,2	3,3	3,7	1,353	5,7	1,2	2,9	4,7	7,0	2,2
7,3	58,3	4,6	3,1	4,5	0,615	4,8	0,4	2,0	3,8	8,0	2,5
Zone interne amorphe, bord du verre sain (moyenne des 5 mesures en gras)											
6,9	61,0	5,8	1,0	5,1	0,9	4,6	N.D.	1,9	2,8	7,1	2,7
8,6	59,2	5,1	3,4	2,8	N.D.	4,6	N.D.	1,3	4,4	7,6	3,1
7,9	61,6	5,5	3,4	4,3	0,7	4,8	N.D.	0,6	3,4	7,8	1,1
8,2	56,5	6,4	4,2	3,6	1,1	4,3	N.D.	2,1	4,2	5,7	3,6
6,3	58,5	5,0	4,2	5,4	1,9	3,0	N.D.	1,1	3,9	7,9	3,0
7,6	59,4	5,6	3,3	4,2	0,9	4,2		1,4	3,7	7,2	2,7

Pastille lixiviée Na_2HPO_4 10^{-6} mol.l^{-1}											
Al_2O_3	SiO_2	CaO	Ce_2O_3	Nd_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	NiO	ZnO	UO_2	ZrO_2	MoO
Zone externe cristallisée (moyenne des 5 mesures en gras)											
6,3	42,1	1,4	N.D.	N.D.	3,6	9,7	10,4	21,7	1,8	1,6	1,3
6,2	45,6	1,0	N.D.	N.D.	3,1	7,7	9,1	22,4	2,1	1,3	1,6
5,7	42,9	1,9	1,5	N.D.	3,1	9,7	8,7	20,7	2,8	1,6	1,4
6,8	43,1	1,4	2,0	3,9	2,7	7,4	7,0	18,6	3,5	1,6	2,0
6,9	42,1	1,3	0,5	0,8	3,5	8,8	8,6	22,0	1,7	2,3	1,5
6,4	43,2	1,4	0,8	0,9	3,2	8,6	8,7	21,1	2,4	1,7	1,6
Zone interne amorphe, centre (moyenne des 5 mesures en gras)											
7,8	59,8	4,9	3,5	3,3	1,0	4,6	N.D.	1,1	3,8	7,7	2,5
8,7	63,7	5,0	1,4	4,0	N.D.	3,5	0,5	1,1	3,2	7,0	2,1
7,3	62,9	3,0	1,8	3,9	1,3	4,2	0,3	2,4	3,0	6,2	3,6
7,7	64,7	5,0	3,9	2,5	0,4	3,3	0,6	1,3	N.D.	7,9	2,7
6,5	59,7	4,0	3,0	3,5	0,7	4,9	N.D.	1,4	4,4	9,8	2,7
7,6	62,2	4,4	2,7	3,4	0,7	4,1	0,3	1,5	2,9	7,6	2,7
Zone interne amorphe, bord du verre sain (moyenne des 5 mesures en gras)											
8,2	63,7	5,3	1,4	4,0	1,0	5,3	N.D.	2,2	2,5	5,6	0,8
7,0	64,1	3,9	1,4	4,4	0,9	3,7	N.D.	1,0	3,4	8,7	1,5
8,4	65,2	4,2	0,8	3,8	N.D.	4,3	N.D.	0,7	3,5	6,4	2,7
8,2	63,3	3,9	2,7	4,6	1,1	4,2	N.D.	1,1	1,9	6,3	2,7
8,8	63,7	3,8	1,4	4,4	1,1	4,1	0,5	1,3	1,9	6,6	2,5
8,1	64,0	4,2	1,5	4,2	0,8	4,3	0,1	1,3	2,6	6,7	2,0

Pastille lixiviée Na_2SO_4 10^{-4} mol.l^{-1}											
Al_2O_3	SiO_2	CaO	Ce_2O_3	Nd_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	NiO	ZnO	UO_2	ZrO_2	MoO
Zone externe cristallisée (moyenne des 5 mesures en gras)											
6,1	43,7	1,0	1,8	1,3	2,4	11,4	8,1	18,8	3,0	1,0	1,4
7,2	44,1	N.D.	N.D.	N.D.	2,8	10,9	9,6	20,4	2,7	1,5	0,8
6,7	39,6	1,0	1,8	1,3	4,0	10,3	9,9	20,2	3,3	1,8	0,8
6,1	39,9	0,8	2,0	1,8	3,6	10,2	8,4	20,2	3,8	1,8	1,4
6,9	41,6	1,0	N.D.	0,8	3,2	10,7	9,1	20,0	2,6	2,4	1,9
6,6	41,8	0,8	1,1	1,0	3,2	10,7	9,0	19,9	3,1	1,6	1,3
Zone interne amorphe, centre (moyenne des 5 mesures en gras)											
7,7	54,2	3,1	4,6	8,3	2,5	5,0	0,9	1,9	4,0	6,8	1,0
9,2	58,4	2,5	3,1	4,8	1,1	3,8	0,4	1,9	4,2	7,9	2,7
6,0	59,8	2,3	3,9	7,3	2,5	5,2	N.D.	N.D.	2,4	6,5	3,7
7,3	60,9	3,3	1,7	4,4	1,0	5,0	0,5	1,4	3,9	8,4	2,1
7,8	57,4	3,5	4,8	4,5	1,2	5,1	N.D.	1,0	3,7	9,0	1,9
7,6	58,2	3,0	3,6	5,9	1,7	4,8	0,4	1,2	3,7	7,7	2,3
Zone interne amorphe, bord du verre sain (moyenne des 5 mesures en gras)											
2,4	58,1	3,7	7,5	8,0	1,6	4,0	0,9	2,3	4,0	6,3	1,2
9,0	61,5	1,9	4,6	2,8	1,1	4,0	0,3	N.D.	3,9	7,6	3,4
9,1	65,8	2,9	3,6	3,3	1,5	3,8	N.D.	N.D.	N.D.	7,7	2,3
9,4	66,2	3,4	1,3	3,0	0,3	4,7	N.D.	0,8	2,7	5,9	2,2
8,7	64,4	3,7	2,5	2,0	0,9	4,8	N.D.	1,8	2,5	6,1	2,5
7,7	63,2	3,1	3,9	3,8	1,1	4,3	0,2	1,0	2,6	6,7	2,3

Pastille lixiviée $NaHCO_3$ 5.10^{-3} mol.l^{-1}											
Al_2O_3	SiO_2	CaO	Ce_2O_3	Nd_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	NiO	ZnO	UO_2	ZrO_2	MoO
Zone externe cristallisée (moyenne des 5 mesures en gras)											
6,1	40,7	0,7	2,1	3,0	3,8	7,9	10,9	20,7	1,0	1,6	1,5
7,5	36,9	1,7	3,0	2,4	4,2	9,2	11,5	21,2	0,4	0,9	0,9
6,3	39,3	1,5	2,9	1,8	4,4	9,8	11,0	20,0	2,0	0,7	0,2
7,5	41,9	2,2	N.D.	N.D.	4,5	7,2	8,5	23,0	2,5	1,9	0,7
7,3	42,6	1,1	N.D.	N.D.	3,5	8,3	11,2	20,3	1,6	2,5	1,4
6,9	**40,3**	**1,5**	**1,6**	**1,5**	**4,1**	**8,5**	**10,7**	**21,0**	**1,5**	**1,5**	**0,9**
Zone interne amorphe, bord zone cristallisée (moyenne des 5 mesures en gras)											
7,4	54,7	3,1	3,8	2,9	1,3	7,9	2,4	3,5	2,7	6,6	3,7
5,4	49,2	3,6	5,1	9,3	2,3	6,9	1,8	3,1	4,2	6,4	2,7
7,1	49,9	2,5	6,5	6,1	2,6	7,0	1,7	3,7	2,4	7,7	2,8
6,0	49,9	3,8	7,0	8,5	3,0	6,9	1,3	3,6	1,7	6,1	2,1
6,3	49,8	2,2	6,7	10,4	2,2	5,9	1,7	4,7	1,4	6,1	2,6
6,4	**50,7**	**3,0**	**5,8**	**7,5**	**2,3**	**6,9**	**1,8**	**3,7**	**2,5**	**6,6**	**2,8**
Zone interne amorphe, bord du verre sain (moyenne des 5 mesures en gras)											
7,1	55,9	2,9	4,4	4,7	0,6	8,2	N.D.	3,0	1,8	9,4	2,0
6,0	52,2	2,0	6,2	7,1	2,9	7,3	1,2	3,0	3,9	6,2	2,0
3,5	57,5	2,4	6,5	6,4	2,2	6,0	1,1	3,6	1,8	7,7	1,3
5,9	55,7	4,0	5,4	3,6	0,7	6,3	N.D.	2,2	3,9	9,6	2,8
5,5	49,7	3,8	8,9	6,9	3,2	5,5	1,5	4,1	0,8	8,8	1,2
5,6	**54,2**	**3,0**	**6,3**	**5,7**	**1,9**	**6,7**	**0,8**	**3,2**	**2,4**	**8,3**	**1,9**

Pastille lixiviée Na_2HPO_4 5.10^{-3} mol.l^{-1}												
Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	Ce_2O_3	Nd_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	NiO	ZnO	UO_2	ZrO_2	MoO
Zone externe cristallisée (moyenne des 5 mesures en gras)												
9,4	35,4	1,4	0 3	0,6	N.D.	2,4	10,5	14,0	21,4	1,9	1,5	1,4
8,1	35,9	2,8	0,6	0,5	1,0	2,6	10,8	13,3	19,4	2,6	1,5	1,1
7,1	32,1	6,9	3,4	1,5	1,0	3,1	9,8	11,7	15,5	3,6	2,6	1,6
5,5	29,9	10,4	4,5	3,0	2,5	3,0	10,6	8,2	14,1	2,7	3,5	2,0
5,8	27,8	8,4	5,7	3,4	3,6	3,4	9,0	8,7	12,0	3,8	5,8	2,8
7,2	**32,2**	**6,0**	**2,9**	**1,8**	**1,6**	**2,9**	**10,1**	**11,2**	**16,5**	**2,9**	**3,0**	**1,8**
Zone interne amorphe, bord zone cristallisée (moyenne des 5 mesures en gras)												
3,8	24,0	18,8	7,6	6,1	5,1	3,2	6,1	2,6	5,8	3,5	9,7	3,8
4,5	25,7	21,8	6,5	6,6	5,3	2,4	6,8	0,9	6,1	3,7	6,3	3,4
5,4	27,5	12,7	7,9	5,3	8,1	3,4	5,2	N.D.	6,3	4,7	9,4	4,1
4,1	27,1	18,8	8,0	6,0	4,9	2,4	6,8	N.D.	6,1	3,9	8,7	3,2
5,3	21,4	23,1	5,4	4,9	11,5	2,0	6,2	1,7	3,8	3,3	7,4	4,0
4,6	**25,2**	**19,1**	**7,1**	**5,7**	**7,0**	**2,7**	**6,2**	**1,0**	**5,6**	**3,8**	**8,3**	**3,7**
Zone interne amorphe, bord du verre sain (moyenne des 5 mesures en gras)												
3,6	45,9	13,7	4,7	1,9	3,1	1,6	7,8	1,1	3,4	5,1	5,5	2,6
3,9	23,2	22,7	6,5	5,3	8,3	2,9	7,3	1,0	5,2	4,5	7,2	1,9
4,3	24,5	20,2	8,6	1,4	6,7	2,3	9,0	N.D.	2,9	5,1	10,7	4,4
4,1	19,5	22,6	7,9	5,8	5,9	2,7	8,6	1,8	6,6	5,0	8,2	1,3
4,0	**28,3**	**19,8**	**6,9**	**3,6**	**6,0**	**2,4**	**8,2**	**1,0**	**4,5**	**4,9**	**7,9**	**2,5**

Pastille lixiviée Na_2SO_4 5.10^{-3} $mol.l^{-1}$											
Al_2O_3	SiO_2	CaO	Ce_2O_3	Nd_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	NiO	ZnO	UO_2	ZrO_2	MoO
Zone externe cristallisée (moyenne des 5 mesures en gras)											
6,9	40,1	1,4	2,3	1,7	4,5	6,0	9,4	24,9	0,8	0,9	1,1
6,7	38,4	2,0	2,8	2,4	4,9	6,6	11,3	21,1	1,0	1,6	1,4
6,3	39,6	1,6	2,2	1,6	4,3	6,2	11,5	23,3	1,4	1,0	1,0
6,0	43,0	2,2	1,9	2,2	3,0	4,3	7,9	24,9	2,4	1,1	1,1
6,4	37,8	0,6	2,4	1,9	4,4	7,8	12,1	21,8	2,7	1,1	1,0
6,4	**39,8**	**1,6**	**2,3**	**1,9**	**4,2**	**6,2**	**10,4**	**23,2**	**1,7**	**1,1**	**1,1**
Zone interne amorphe, bord zone cristallisée (moyenne des 5 mesures en gras)											
7,3	50,1	2,5	4,8	8,3	3,1	5,9	1,5	2,4	7,0	6,7	0,5
7,4	42,9	3,5	7,0	9,5	2,9	5,9	1,8	4,0	6,7	4,8	3,5
7,4	43,7	4,0	7,5	8,9	2,9	5,8	0,8	1,6	8,1	6,0	3,3
5,9	49,1	3,7	6,6	11,1	3,8	5,3	0,9	2,8	3,9	5,4	1,4
6,1	50,1	4,2	6,4	8,3	2,3	6,2	1,5	1,5	5,6	6,0	1,8
6,8	**47,2**	**3,6**	**6,5**	**9,2**	**3,0**	**5,8**	**1,3**	**2,5**	**6,3**	**5,8**	**2,1**
Zone interne amorphe, bord du verre sain (moyenne des 5 mesures en gras)											
7,7	48,5	5,4	6,8	11,1	3,7	6,0	2,0	2,7	1,9	2,1	2,1
5,8	47,3	5,2	7,0	11,6	2,9	9,1	0,8	1,4	2,7	4,0	2,0
6,6	49,8	4,4	4,4	10,2	2,3	6,3	1,0	2,4	4,1	7,4	1,2
7,6	54,6	3,6	1,9	8,2	3,6	6,0	0,8	2,4	2,8	6,4	2,1
7,5	46,9	4,0	7,1	7,8	1,8	6,6	0,9	1,2	3,4	9,1	3,7
7,0	**49,4**	**4,6**	**5,5**	**9,8**	**2,9**	**6,8**	**1,1**	**2,0**	**3,0**	**5,8**	**2,2**

ANNEXE IV

Description de la technique d'analyse des anions et des cations par Electrophorèse à Capillaire (C.I.A.) de Millipore Société

Electrophorèse à Capillaire

C'est une technique qui permet de séparer des espèces ioniques de faible poids moléculaire par le principe électrophorèse dans un capillaire.

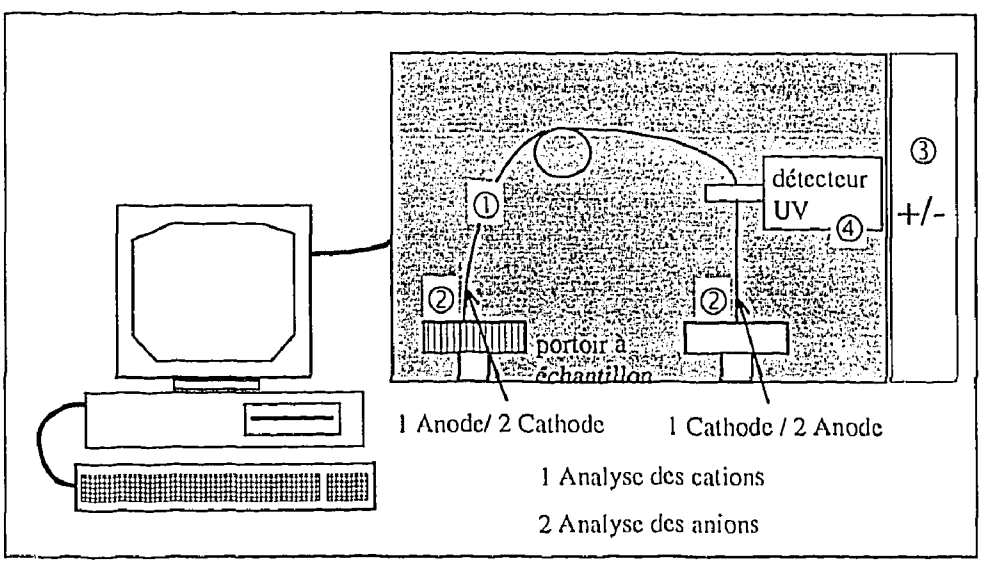
Le système utilisé pour la séparation est composé d'un capillaire en silice rempli de l'électrolyte approprié ①, de deux flacons de tampon ②, d'un générateur de haute tension avec deux électrodes de platine ③, et d'un détecteur UV haute sensibilité ④. Le tout est couplé à une unité centrale qui va permettre de traiter les spectres obtenus ⑤.

Lors d'une analyse, un système d'injection automatique introduit l'échantillon dans le capillaire. Deux types d'injection peuvent être pratiqués :

- le mode hydrostatique. L'échantillon est aspiré par siphon, le volume injecté est de l'ordre de 10 nl. Ce mode présente l'avantage d'injecter un volume représentatif de l'échantillon d'origine.
- le mode électromigration. Les ions migrent dans le capillaire grâce au potentiel appliqué. Ce mode est utilisé pour des échantillons complexes ou pour un enrichissement de traces.

Dans les deux cas, le flacon d'échantillon est remplacé par le flacon d'électrolyte. La différence de potentiel allant jusqu'à 30 kV est alors appliquée entre les deux extrémités du capillaire. Sous l'effet du champ électrique, les espèces ioniques vont migrer. Les ions sont séparés selon leur mobilité intrinsèque qui est proportionnelle à leur conductivité dans l'électrolyte.

La méthode d'analyse détermine plus d'une trentaine d'anions organiques et inorganiques et 7 cations inorganiques (K^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Li^+) mais l'analyse peut être développée pour d'autres cations si on possède l'électrolyte adéquat. Les limites de détection théoriques de l'appareil pour les différents éléments sont inférieures au ppb .



Capillaire : silice fondue 75 µm x 60 cm
Courant : 7 µA
Détection UV : 185 nm (cations), 254 nm (anions)
Température : 25°C ou ambiant
Quantité d'échantillon : moins de 1,5 ml

PLANCHES

Photographies Microscope Electronique à Transmission des coupes ultramicrotomiques

Clichés de diffraction électronique des phases cristallisées

Photo A : *Vue M.E.T. d'une coupe ultramicrotomique de la pellicule d'altération formée à 90°C au cours de la corrosion aqueuse du verre type R7T7 en système dynamique après 30 jours. Solution altérante : Na_2HPO_4 à 10^{-6} mol.l^{-1}.*
Trois domaines peuvent être différenciés :
- une zone externe fibreuse,
- une zone interne granuleuse amorphe de structure proche d'un gel,
- le verre sain.

Photo B : *Idem. Détail de la zone fibreuse cristallisée composée d'argiles hydratées.*

Photo C : *Vue M.E.T. d'une coupe ultramicrotomique de la pellicule d'altération formée à 90°C au cours de la corrosion aqueuse du verre type R7T7 en système dynamique après 30 jours. Solution altérante : $NaHCO_3$ à 10^{-4} mol.l^{-1}.*

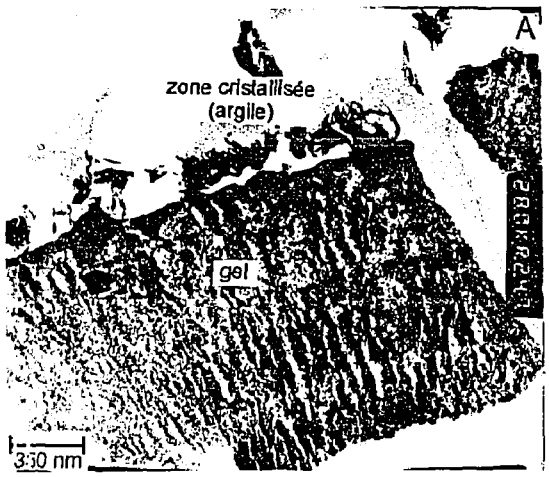
Photo D : *Idem. Détail de la zone fibreuse cristallisée composée d'argiles hydratées.*

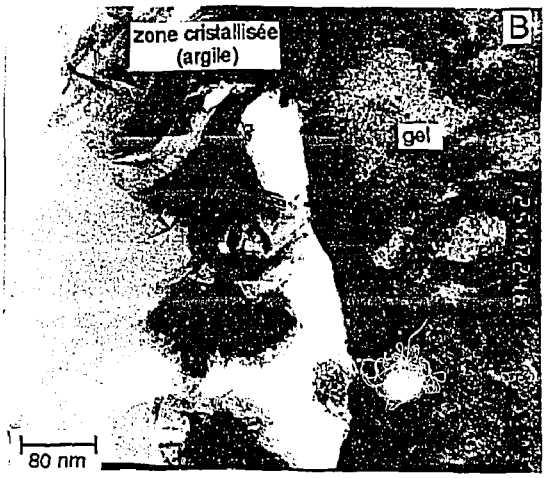
Photo E : *Vue M.E.T. d'une coupe ultramicrotomique de la pellicule d'altération formée à 90°C au cours de la corrosion aqueuse du verre type R7T7 en système dynamique après 30 jours. Solution altérante : Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.l^{-1}.*

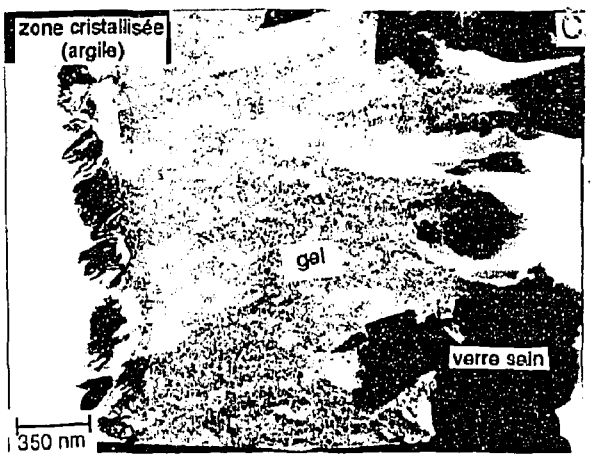
Photo F : *Idem. Détail de la zone fibreuse cristallisée composée d'argiles hydratées.*

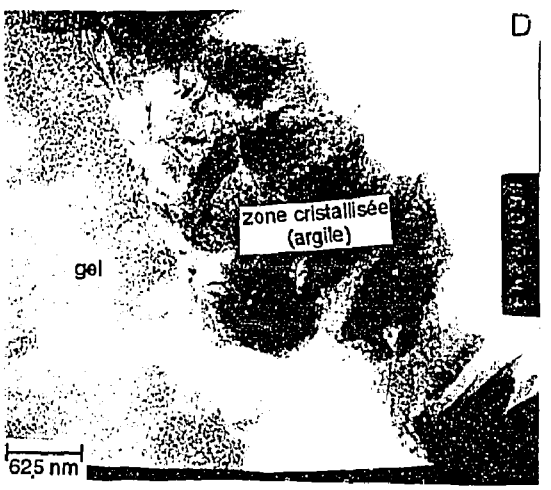
Photo G : *Idem. Cliché de diffraction électronique obtenu sur la zone fibreuse. Solution altérante : $NaHCO_3$ à 10^{-4} mol.l^{-1}. Les équidistances mesurées sont 7,15 Å, 4,40 Å, 3,49 Å, 2,47 Å et 1,52 Å.*

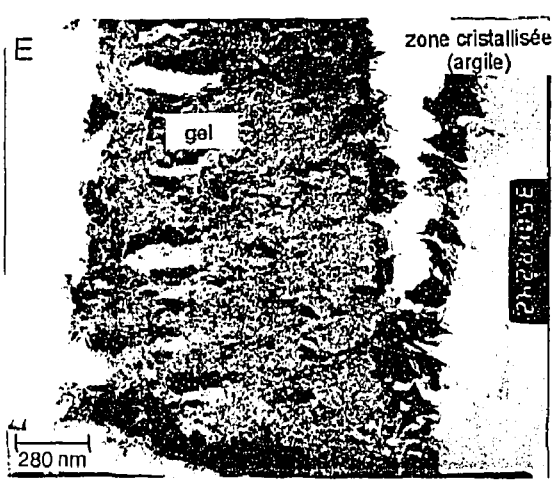
Photo H : *Idem. Solution altérante : Na_2SO_4 à 10^{-4} mol.l^{-1}. Les équidistances mesurées sont 4,35 Å, 2,33 Å et 1,46 Å.*


A
zone cristallisée
(argile)
gel
350 nm

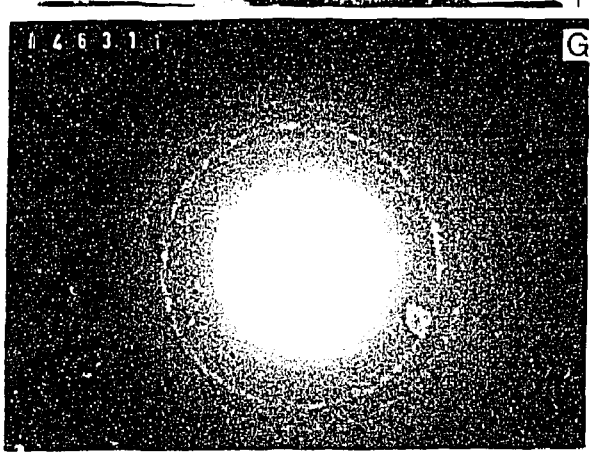

B
zone cristallisée
(argile)
gel
80 nm


C
zone cristallisée
(argile)
gel
verre sain
350 nm


D
zone cristallisée
(argile)
gel
625 nm


E
zone cristallisée
(argile)
gel
280 nm

F
zone cristallisée
(argile)
gel
80 nm


G

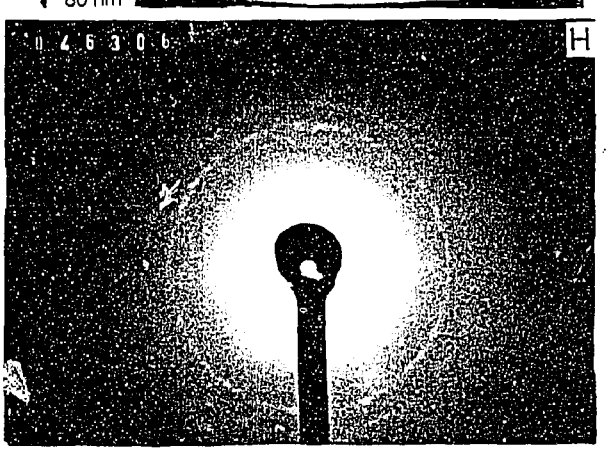

H

Photo A : *Vue M.E.T. d'une coupe ultramicrotomique de la pellicule d'altération formée à 90°C au cours de la corrosion aqueuse du verre type R7T7 en système dynamique après 30 jours. Solution altérante : Na_2HPO_4 à 5.10^{-3} mol.l^{-1}.*
Trois domaines peuvent être différenciés :
- une zone externe fibreuse,
- une zone interne granuleuse amorphe de structure proche d'un gel,
- le verre sain.

Photo B : *Idem. Détail de la zone fibreuse cristallisée composée d'argiles hydratées.*

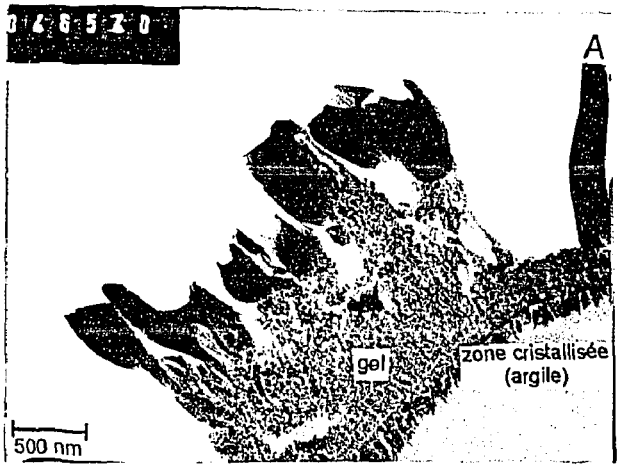
Photo C : *Vue M.E.T. d'une coupe ultramicrotomique de la pellicule d'altération formée à 90°C au cours de la corrosion aqueuse du verre type R7T7 en système dynamique après 30 jours. Solution altérante : $NaHCO_3$ à 5.10^{-3} mol.l^{-1}.*

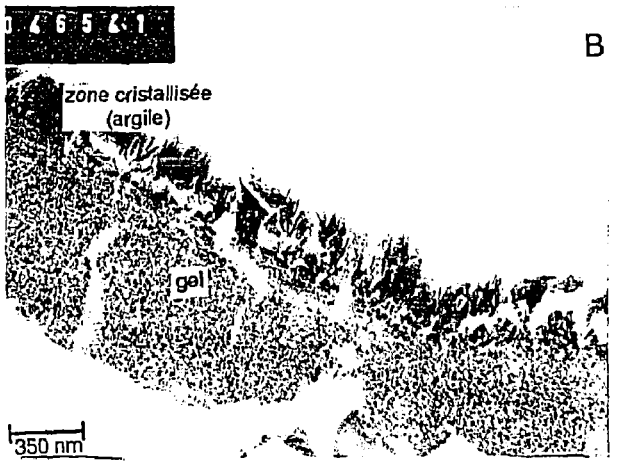
Photo D : *Vue M.E.T. d'une coupe ultramicrotomique de la pellicule d'altération formée à 90°C au cours de la corrosion aqueuse du verre type R7T7 en système dynamique après 30 jours. Solution altérante : Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.l^{-1}.*

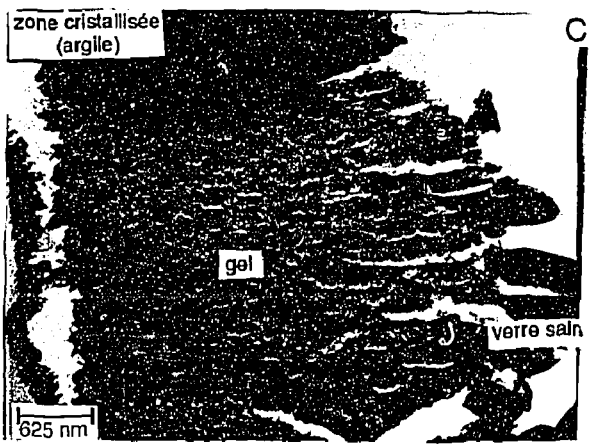
Photo E : *Idem. Cliché de diffraction électronique obtenu sur la zone fibreuse. Solution altérante : Na_2HPO_4 à 5.10^{-3} mol.l^{-1}. Les équidistances mesurées sont 4,42 Å, 2,49 Å et 1,55 Å.*

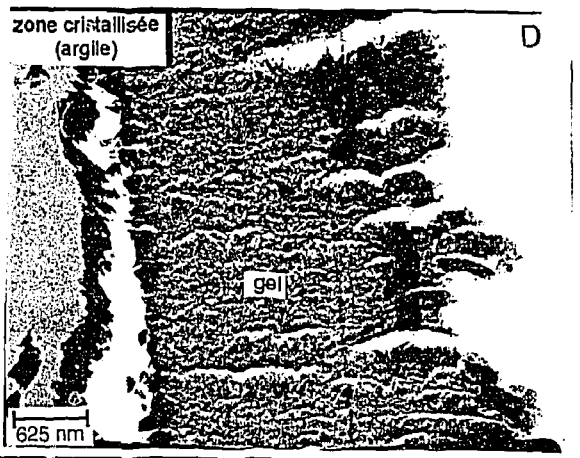
Photo F : *Idem. Solution altérante : $NaHCO_3$ à 5.10^{-3} mol.l^{-1}. Les équidistances mesurées sont 7,24 Å, 4,59 Å, 3,56 Å, 2,59 Å et 1,55 Å.*

Photo G : *Idem. Solution altérante : Na_2SO_4 à 5.10^{-3} mol.l^{-1}. Les équidistances mesurées sont 4,78 Å, 4,42 Å, 2,65 Å et 1,59 Å.*


A
gel
zone cristallisée
(argile)
500 nm

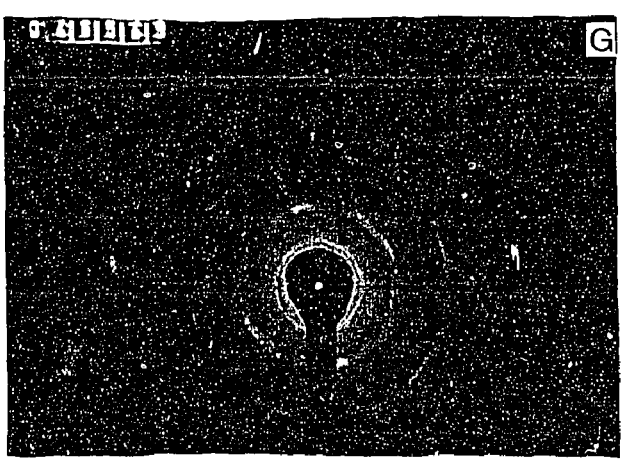

B
zone cristallisée
(argile)
gel
350 nm


C
zone cristallisée
(argile)
gel
verre sain
625 nm


D
zone cristallisée
(argile)
gel
625 nm

E

F


G

Partage des terres rares et des actinides entre solution et produits d'altération du verre nucléaire type R7T7 en fonction des conditions de stockage

L'altération par l'eau de verres nucléaires est susceptible d'induire un flux de relâchement de radionucléides. La détermination des cinétiques de relâchement de ces éléments ainsi que leurs formes chimiques aqueuse est essentielle à l'établissement de la sûreté d'un site de stockage profond. Pour cela, nous avons réalisé des études de lixiviation d'un verre type "Eau Légère" (dit R7T7) inactif dopé en U et Th d'une part, et de deux verres type "Eau Légère" R7T7 dopés respectivement en 237Np et 239Pu d'autre part. Les solutions altérantes utilisées étaient de compositions représentatives d'eaux profondes et contenaient des ions carbonates, sulfates, phosphates, fluor et chlore. Les flux en solution de U, Th, Np et Pu ainsi que des terres rares La, Ce et Nd ont été particulièrement suivis par les méthodes ICP-MS et Spectrométrie α. Des examens au STEM des surfaces des verres altérés inactifs ont également permis d'établir les bilans du partage des TR, U et Th entre la solution altérante et les produits d'altération du verre.

La mobilité de ces éléments est fonction de deux mécanismes concurrents. D'une part, les terres rares et le thorium s'incorporent dans les produits d'altération (gel). Le processus supposé de leur rétention serait soit une chimisorption ou une coprécipitation, accentuée au niveau du gel par la présence d'ions phosphates par rapport aux autres ions. D'autre part, les actinides et terres rares sont complexés par les espèces aqueuses présentes dans les solutions altérantes (principalement les anions). Ce phénomène est nettement plus marqué pour U et Np. La présence d'ions carbonates favorise de plus cette mobilité. Le plutonium possède un comportement distinct de U et Np puisqu'il s'adsorbe essentiellement sur des colloïdes formés lors de la dissolution du verre, facteurs principaux gouvernant son évolution chimique en solution.

Mots clefs : verres nucléaires, lixiviation, altération, terres rares, actinides, déchets nucléaires, complexation, confinement.

Partitioning of the Rare Earths and Actinides between R7T7 Nuclear Glass Alteration Products and Solution according to Disposal Conditions

The alteration of nuclear glass by water is liable to release radionuclides into the environment. Determining the release kinetics of these elements and their aqueous chemical forms are therefore essential steps in establishing the safety of a geological repository site. Leach tests were conducted with a nonradioactive specimen of the French "R7T7" light water containment glass spiked with U and Th, and with two R7T7 specimens spiked with ^{237}Np and ^{239}Pu, respectively. The alteration solution compositions were representative of deep groundwater and contained carbonate, sulfate, phosphate, fluorine and chlorine ions. The release of U, Th, Np and Pu, as well as of the rare earths La, Ce and Nd were monitored by ICP mass spectrometry and by α spectrometry. Scanning transmission electron microscopic examination of the nonradioactive altered glass surfaces was also performed to assess the partitioning balance for the rare earths, U and Th between the glass alteration products and solution.

The mobility of these elements depends on two competing mechanisms. The rare earths and thorium are incorporated in the alteration products (gel); the retention process is assumed to involve chemisorption or coprecipitation, enhanced in the gel layer by the presence of phosphate ions in particular. Conversely, the aqueous species in the alteration solutions (mainly anions) form complexes with the actinides and rare earths; this phenomenon is particularly evident with U and Np. The presence of carbonate ions favors this mobility. Plutonium differs from U and Np in that it is adsorbed mainly on colloids formed by glass dissolution, the principal factors governing its chemical evolution in solution.

Keywords : nuclear glass, leaching, alteration, rare earths, actinides, nuclear waste, complexation, containment.