



Influence de la température sur la rétention du sélénite par une pâte de ciment altérée et par ses phases pures constitutives

Nathalie Mace

► To cite this version:

Nathalie Mace. Influence de la température sur la rétention du sélénite par une pâte de ciment altérée et par ses phases pures constitutives. Chimie. Université Paris XI - Orsay, 2006. Français. NNT : . tel-01697604

HAL Id: tel-01697604

<https://cea.hal.science/tel-01697604>

Submitted on 31 Jan 2018

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

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



Thèse

par **Nathalie MACÉ**

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université
Paris XI

Spécialité :
Radiochimie

Influence de la température sur la rétention du sélénite par une pâte de ciment altérée et par ses phases pures constitutives

Soutenue publiquement le 6 décembre 2006
devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président du jury :

E. Simoni
IPN, Orsay

Directeur de thèse :

B. Grambow
SUBATECH, Nantes

Rapporteurs :

N. Marmier
URSAE, Nice

J. Tits
PSI, Suise

Examineurs :

I. Pointeau
LMR, CEA-Saclay

C. Landesman
SUBATECH, Nantes

Invité :

E. Giffaut
Andra



Agence nationale
pour la gestion des déchets radioactifs

RESUME

Les études menées dans le cadre du projet français de stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde montrent que les matériaux cimentaires devraient subir une contrainte en température, due à l'échange thermique entre le colis de déchet radioactif et le béton, et due aux réactions exothermiques d'hydratation des phases anhydres du ciment. Cette augmentation de température (jusqu'à maximum 60-70°C) peut modifier le cortège minéralogique des pâtes de ciment et influencer leurs propriétés de rétention des radionucléides. Le sélénium, dont le radioisotope ^{79}Se ($T_{1/2} = 6,5 \cdot 10^5$ ans) est un produit de fission, a été choisi pour cette étude de rétention en raison de sa sensibilité aux changements de la composition minéralogique des pâtes de ciment. L'objectif majeur de ce travail a été d'étudier l'influence de la température sur la rétention de sélénite par une pâte de ciment altérée de type CEM I et par ses phases pures constitutives (portlandite, C-S-H, ettringite et hydrogrenat).

Avec l'augmentation de la température, nous avons observé : **1)** des changements de composition minéralogique des pâtes de ciment qui semblent irréversibles et des modifications des produits de solubilités des phases pures. Ces changements ont pu être prédits à partir de calculs thermodynamiques ; **2)** une diminution de l'affinité de sélénite quel que soit le solide étudié. Ces changements ne peuvent pas être expliqués à partir des modifications minéralogiques seules et semblent être corrélés à l'évolution de la chimie en solution, en particulier à la présence de calcium et sulfate en solution.

Les essais de modélisation proposés ne permettent pas d'obtenir des calculs prédictifs de qualité suffisante, mais doivent être considérés comme une première étape vers la modélisation mécanistique de ces systèmes complexes. Ainsi, construire un modèle prédictif de la rétention de sélénite par les pâtes de ciment en fonction de la température nécessite des données supplémentaires afin de compléter la base de données thermodynamiques des phases cimentaires pures (Log_K et ΔH°), de caractériser les sites de surfaces de ces phases pures et déterminer leurs constantes de complexation en fonction de la température. Enfin, il conviendra aussi de déterminer les constantes de complexation des ions compétiteurs (les sulfates) et/ou des ions complexants (le calcium). ■

MOTS-CLEFS:

pâte de ciment • altération • température • sélénite • rétention • modélisation Langmuir • hydrogrenat • C-S-H • ettringite • portlandite

ABSTRACT

In the French design of a deep repository for radioactive waste, cementitious materials will undergo a constraint in temperature, due to cement hydration exothermic reactions and to the heat generation of radioactive waste. Such temperature changes (to a maximum value of 60-70°C) could affect the cement paste mineralogy and could therefore impact radionuclides retention properties. Selenium, whose the radioisotope ^{79}Se ($T_{1/2} = 6.5 \cdot 10^5$ years) is a fission product, has been chosen for the retention study because of its sensitivity in the changes of the mineralogical composition of the cement pastes. The main objective was to study the effect of temperature on selenite sorption with thermally altered cement pastes (CEM I) and relative individual cement phases (portlandite, C-S-H, ettringite and hydrogarnet).

With increasing temperature, we observed: **1)** modifications of the mineralogical composition of altered cement pastes, which seem irreversible and modifications of the ionic activity products of pure cement phases. These changes have been predicted with a thermodynamic calculation; **2)** a decrease of selenite retention affinity for all studied solid phases. This effect can not be explained only by mineralogical modification, but also by the modification of equilibrium solution composition (particularly with calcium and sulphate concentrations in solution).

Modelling attempts proposed in this study didn't achieve to build a predictive model but must be considered as a first step in the right direction to obtain a mechanistic model. Describing selenite sorption onto cementitious phases as a function of temperature needs more information in order to complete the thermodynamic database for cement materials (Log_K and ΔH°), to characterize surface sites of the pure cementitious phases and determine their complexation constants as a function of temperature. Finally, it is necessary to determine the complexation constants of competitive and complexe ions (respectively sulfate and calcium).



KEYWORDS:

cement paste • alteration • temperature • selenite • sorption • Langmuir modelling • hydrogarnet • C-S-H • ettringite • portlandite

REMERCIEMENTS

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide, le soutien et la collaboration de nombreuses personnes au cours de ces trois dernières années. Merci à vous tous pour avoir rendu cette expérience inoubliable !

J'adresse des remerciements sincères à Eric SIMONI pour avoir présidé mon jury de thèse, Nicolas MARMIER et Jan TITS pour m'avoir fait l'honneur de juger mes travaux de thèse.

Ce travail a été effectué au sein de deux laboratoires : le laboratoire SUBATECH de l'école des Mines de Nantes et le laboratoire de mesures et modélisation de la migration des radionucléides (L3MR) au CEA de Saclay. Je souhaite particulièrement remercier les directeurs de laboratoire (Jacques MARTINO, Etienne TEVISSEN et Cécile FERRY) pour m'avoir accueillie au sein de leurs structures.

J'exprime toute ma gratitude et ma sympathie à Bernd GRAMBOW pour avoir dirigé ma thèse, pour avoir toujours été disponible (vos corrections matinales m'impressionneront toujours !), pour avoir apporté un avis critique et pour avoir su m'encourager.

Je remercie particulièrement Eric GIFFAUT pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour avoir su me faire confiance.

J'adresse mes remerciements sincères à Catherine LANDESMAN et Ingmar POINTEAU. Un énorme merci à vous deux qui avez su m'encourager tous les jours, me motiver et m'apporter tous les outils pour que je mène à bien ces trois années, le tout avec sérieux, une extrême gentillesse et (beaucoup) de patience !

Je souhaite aussi remercier Alain BAREAU et Pierre Emmanuel PETIT de l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN), Patrick LE BESCOP et Hugues PEYCELON du LECBA du CEA de Saclay pour leur gentillesse et leur aide précieuse dans la caractérisation du solide.

Je tiens absolument à remercier tous mes collègues de SUBATECH et du L3MR. Pour essayer de ne pas faire de jaloux(es), je vais essayer de tous vous citer : Abdel, Guy, Marcel, Jean-Michel, Jean, Yann, Arnaud, Hervé, Sylvain, Sébastien, Pierre, Patrick, Muriel, Massoud (papaOude), Elodie, Magali, Gaëlle, Emmanuel, Céline, Mika, Véronique, Solange, Valérie, Cyrille&Isabelle (tous mes vœux !), Gilles (le Gecko) , Anne, Nathalie, Eskander, Fred, Aude, Karine, Thierry, Xiaolan, Laetitia (FCNantes), Tomo (tomate) et du côté de Saclay : Aline, Catherine, Virginie, Yves, Florence, Yann, Delphine, Philippe, Christelle, Patrick (super-tomate), Mélanie, Michaël, Bernard, Jean, Fred, Jacques, Sophie, Jacques (merci pour tes précieux conseils tant scientifiques que culinaires), Arnaud (Mr Tagada), Nathalie, Nathalie, Nathalie (merci pour ton aide en zone), Céline (Schtroumf chanceux), Noëlle (Schtroumf grincheux), Vannapha (petit scarabée, qui a tenu le coup !) et Virginie (Marabout). Un grand merci à vous tous pour ces bons moments et ces *quelques* fous rires...Travailler avec vous tous a été très agréable et enrichissant : à renouveler dès que possible !

Merci à tous ceux qui m'ont supporté dans mon sport préféré : me plaindre et parler (entre autre) de béton (« dans le béton, tout est bon ! »). Je pense particulièrement à JB et à Nico qui, depuis la licence, ne m'ont jamais lâchée. Merci à mes oncles et tantes, cousins et cousines, expatriés ou non. Merci à Nathalie, Pierre, Elise, Joëlle et Pascal qui m'ont toujours soutenue malgré la distance et les coûts téléphoniques (je suis impatiente de faire connaissance avec la tite poulette) !!! Un énorme merci aux Diaz, ma famille d'adoption nantaise : Gwen, Patrick, Théo et Marie. Un énorme merci à Kakal, Véro, Cécile et Claire sans qui, ce serait carrément moins drôle. Mille mercis à Jay&Gé (et futur ti coq !) pour votre soutien indéfectible. Un grand merci à mes beaux-parents pour leur soutien et leurs délicates attentions. Et puis, comment ne pas remercier mes frères, mes belles-sœurs, mes beaux-

frères, mes neveux et mes nièces ? Un très très très grand merci à papa et à maman. Merci à tous d'avoir toujours cru en moi.

Et pour finir : mon chéri. Désolée d'avoir été vraiment insupportable. Ton cadeau de thèse est tout simplement le plus beau!

Sommaire

Sommaire	7
Liste des figures	12
Liste des tableaux	18
INTRODUCTION GENERALE	21
CHAPITRE 1 : Etude bibliographique	25
1. Les matériaux cimentaires	25
1.1. Généralités sur les matériaux cimentaires	25
1.2. Hydratation du ciment	26
a. L'hydratation des oxydes alcalins (K_2O et Na_2O)	29
b. L'hydratation des silicates de calcium (C_3S et C_2S)	29
c. L'hydratation des aluminates de calcium (C_3A et C_4AF)	29
▪ Les aluminates de calcium hydratés (C_xAH_y)	29
▪ Les sulfoaluminates de calcium hydratés (AFt et AFm)	29
d. La carbonatation	29
e. Les produits majoritaires d'hydratation du ciment	30
1.3. La dégradation des pâtes de ciment	32
1.4. Effet de la température sur la pâte de ciment et ses principaux hydrates	33
a. Comportement de la pâte de ciment en température	34
b. La portlandite ($Ca(OH)_2$)	35
c. Les silicates de calcium hydratés (C-S-H)	38
▪ Généralités sur les C-S-H	38
▪ Influence de la température sur la structure des C-S-H	41
▪ Influence de la température sur la solubilité des C-S-H	42
d. Les phases aluminates	48
▪ L'ettringite (AFt)	48
▪ Le monosulfoaluminate de calcium (AFm)	50
▪ Les aluminates de calcium hydratés	52
1.5. Conclusions sur les matériaux cimentaires en température	55
2. La rétention de Se(IV) par les matériaux cimentaires	56
2.1. Les modèles (semi) empiriques de sorption	56
a. Isotherme linéaire : le K_d	57
b. Isotherme de Freundlich	58
c. Isotherme de Langmuir	58

2.2.	<i>Spéciation du sélénium</i>	59
2.3.	<i>La rétention du sélénium par les pâtes de ciment.....</i>	61
2.4.	<i>La rétention du sélénium par la portlandite.....</i>	63
2.5.	<i>La rétention du sélénium par les C-S-H.....</i>	64
▪	<i>Différence d'affinité entre Se(VI) et Se(IV).....</i>	64
▪	<i>Influence du rapport C/S des C-S-H</i>	64
▪	<i>Influence du temps de contact.....</i>	64
▪	<i>Influence de la température</i>	65
2.6.	<i>La rétention du sélénium par les phases AFm et AFt</i>	66
2.7.	<i>La rétention du sélénium par les phases de type hydrogrenat.....</i>	69
2.8.	<i>La rétention du sélénium par la calcite</i>	69
2.9.	<i>Conclusions de l'influence de la température vis-à-vis de la rétention du sélénite.....</i>	70
3.	Conclusions de la synthèse bibliographique	73
 CHAPITRE 2 : Préparation et caractérisation des matériaux cimentaires altérés en température.....		
		75
1.	Préparation des matériaux cimentaires	75
1.1.	<i>Choix des réactifs et des conteneurs.....</i>	75
1.2.	<i>Conditions expérimentales</i>	75
1.3.	<i>Préparation des pâtes de ciment.....</i>	77
1.4.	<i>Préparation des phases simples.....</i>	78
a.	<i>La portlandite.....</i>	78
b.	<i>Les C-S-H.....</i>	78
c.	<i>L'ettringite.....</i>	79
d.	<i>L'hydrogrenat</i>	79
1.5.	<i>Préparation des échantillons et techniques d'analyse</i>	79
2.	Caractérisation des pâtes de ciment saines et altérées en température	83
2.1.	<i>La caractérisation des pâtes de ciment saines</i>	83
a.	<i>Identification des principales phases en fonction de l'historique de température.....</i>	83
b.	<i>Influence de la période de cure</i>	86
2.2.	<i>Caractérisation des pâtes de ciment altérées.....</i>	88
a.	<i>Identification des principales phases après altération.....</i>	88
b.	<i>Estimation des phases cimentaires par calcul thermodynamique.....</i>	97

c.	Caractérisation des eaux d'équilibre des échantillons altérés.....	100
d.	Réversibilité des effets de la température sur la pâte de ciment altérée à 70°C	104
e.	Récapitulatif des effets de la température sur les pâtes de ciment	106
3.	Caractérisation des phases pures	107
3.1.	<i>Caractérisation de la portlandite</i>	<i>107</i>
a.	Cristallographie de la portlandite	107
b.	Influence de la température sur la solubilité de la portlandite	107
3.2.	<i>Caractérisation des C-S-H.....</i>	<i>108</i>
a.	Cristallographie et morphologie des C-S-H	108
b.	Influence de la température sur les C-S-H.....	110
▪	C-S-H préparés à 70°C et conservés à 20°C	110
▪	La Jennite.....	111
▪	La Tobermorite	113
c.	Analyses des solutions d'équilibre des C-S-H	115
3.3.	<i>Caractérisation de l'ettringite</i>	<i>118</i>
a.	Cristallographie et morphologie de l'ettringite en fonction de la température	118
b.	Influence de la température sur la composition chimique des solutions d'ettringite	120
3.4.	<i>Caractérisation de l'hydrogrenat.....</i>	<i>123</i>
a.	Caractérisation du C ₃ A synthétisé	123
b.	Influence de la température sur l'hydratation du C ₃ A.....	123
c.	Influence de la température concernant les solutions d'équilibre des phases hydrogrenats	125
4.	Conclusions de l'Influence de la température sur les pâtes de ciment altérées et sur les phases pures.....	127
CHAPITRE 3 : Rétention du sélénite par les matériaux cimentaires altérés en température.....		129
1.	Préparation des expériences de rétention	129
1.1.	<i>Protocole expérimental de détermination du R_d.....</i>	<i>129</i>
1.2.	<i>Conditionnement des expériences de rétention.....</i>	<i>131</i>
a.	Calcul de spéciation du sélénium dans les eaux cimentaires	131
b.	Solubilité opérationnelle de Se(IV) dans les systèmes étudiés.....	132
c.	Rétention de Se(IV) sur la paroi des tubes	136
d.	Préparation des batchs.....	137
2.	Rétention de Se(IV) par les C-S-H en fonction de la température.....	139

2.1.	<i>Cinétique de rétention de Se(IV) par les C-S-H</i>	139
2.2.	<i>Rétention de Se(IV) par les C-S-H</i>	140
a.	<i>Isothermes de sorption du sélénite par les C-S-H</i>	140
b.	<i>Isothermes de désorption du sélénite par les C-S-H</i>	142
2.3.	<i>Modélisation de l'interaction « Se(IV)/C-S-H » en fonction de la température : isotherme linéaire, de Freundlich ou de Langmuir ?</i>	144
3.	Rétention de Se(IV) par la portlandite en fonction de la température	147
4.	Rétention de Se(IV) par l'ettringite en fonction de la température	149
4.1.	<i>Cinétique de rétention de Se(IV) par AFt</i>	149
4.2.	<i>Rétention de Se(IV) par l'AFt</i>	151
a.	<i>Isotherme de sorption de Se(IV) par l'AFt</i>	151
b.	<i>Isotherme de désorption de Se(IV) par l'AFt</i>	153
4.3.	<i>Modélisation du système « Se(IV)/AFt » en fonction de la température : isotherme linéaire, de Freundlich ou de Langmuir ?</i>	154
5.	Rétention de Se(IV) par l'hydrogrenat en fonction de la température	157
5.1.	<i>Cinétique de rétention de Se(IV) par HG</i>	157
5.2.	<i>Isothermes de rétention de Se(IV) par HG en fonction de la température</i>	158
5.3.	<i>Modélisation du système « Se(IV)/HG » en fonction de la température : isotherme linéaire, de Freundlich ou de Langmuir ?</i>	159
6.	conclusions concernant la rétention du sélénite par les phases cimentaires pures en fonction de la température	160
7.	Rétention de Se(IV) par les pâtes de ciment altérées en fonction de la température 161	
7.1.	<i>Cinétique de rétention de Se(IV) par les pâtes de ciment</i>	161
a.	<i>Influence de la température de cure sur la cinétique de rétention</i>	161
b.	<i>Influence de la température d'altération sur la cinétique de rétention</i>	162
7.2.	<i>Isothermes de rétention de Se(IV) par les pâtes de ciment</i>	163
a.	<i>Isothermes de rétention à 20°C pour CIM1/20-20_alt20</i>	163
b.	<i>Isothermes de rétention à 70°C pour CIM3/70-70_alt70</i>	164
c.	<i>Etude de la réversibilité de la rétention de Se(IV) par les pâtes de ciment altérées</i>	167
7.3.	<i>Modélisation du système « Se(IV) / pâte de ciment altérée » en fonction de la température</i>	168

a.	Isothermes linéaires, de Freundlich ou de Langmuir ?	168
b.	Tests de l'additivité par le modèle de Langmuir	170
8.	Conclusions des effets de température sur la rétention du sélénite	174
 CHAPITRE 4 : Vers une approche mécanistique de la rétention du sélénite par les		
matériaux cimentaires en fonction de la température		175
1.	Vers une modélisation mécanistique pour les C-S-H	176
1.1.	Définition des équilibres de surface pour les C-S-H	176
1.2.	Modélisation à un site de rétention pour les C-S-H.....	178
a.	A température ambiante	178
b.	Extrapolation à 70°C.....	182
1.3.	Modélisation à deux sites de rétention pour les C-S-H	184
2.	Vers une modélisation mécanistique pour les phases aluminates	187
2.1.	Complexation de surface pour l'ettringite ?.....	187
2.2.	Complexation de surface pour l'hydrogrenat ?	188
3.	Vers une modélisation mécanistique pour les pâtes de ciment altérées	189
4.	Conclusions concernant la modélisation de l'influence de la température sur la	
rétention du sélénite		192
CONCLUSIONS GENERALES		193
Références bibliographiques		195
ANNEXES		202
ANNEXE N°1 : Teneur (%) de la composition chimique du CEM I - Val d'Azergues.....		203
ANNEXE N°2 : Notations cimentaires		204
ANNEXE N°3 : Base de données thermodynamiques utilisée (Format PHREEQC)		205
ANNEXE N°4 : Données de rétention de Se(IV) en fonction du système étudié		212
ANNEXE N°5 : Calculs des incertitudes sur les valeurs de R_d		218
ANNEXE N°6 : Description du modèle de complexation de surface		220

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de principe d'un module B comprenant une alvéole B et le serrement implanté dans la galerie d'accès ([AND05]).	22
Figure 2 : Schéma de la fabrication du clinker.	26
Figure 3 : Représentation schématique de l'évolution cinétique de l'hydratation du ciment ([VER92]).	27
Figure 4 : Evolution de la composition des anhydres dans une pâte de ciment en fonction de la période d'hydratation ([LOT06a]).	28
Figure 5 : Représentation de l'évolution des phases hydratées dans un ciment Portland en fonction de la période d'hydratation.	31
Figure 6 : Dégradation d'une pâte de ciment par un flux d'eau pure.	33
Figure 7 : Cliché MEB des cristaux de portlandite ([GMI03]).	36
Figure 8 : Evolution des valeurs expérimentales issues de la littérature du pH et de $[Ca^{2+}]$ d'une solution de portlandite en fonction de la température comparées aux valeurs calculées dans cette étude.	37
Figure 9 : Cliché MEB d'un gel de C-S-H ([GMI03]).	39
Figure 10 : Vue tridimensionnelle de la structure de la tobermorite 11 Å ([HAM81]).	40
Figure 11 : Structure de la tobermorite 11 Å, ([MER99]).	40
Figure 12 : Revue des résultats expérimentaux de l'évolution du rapport C/S en fonction de la concentration en calcium en fonction de la température.	42
Figure 13 : Revue des résultats expérimentaux de l'évolution du $\log([Si])$ en fonction du $\log([Ca])$ en fonction de la température.	43
Figure 14 : Nomenclature RMN des différentes possibilités de connexions des tétraèdres ([KLU96]).	44
Figure 15 : Clichés MEB de cristaux d'ettringite, ([GMI03]).	48
Figure 16 : Structure d'une colonne de l'ettringite (a) Vue des canaux de l'ettringite (b) ([EMA01]).	49
Figure 17 : Evolution en fonction de la température des données de solubilité calculées de l'ettringite à partir des constantes thermodynamiques issues de Perkins <i>et al.</i> ([PER99]).	50

Figure 18 : Structure de l'AFm, (a) vue d'ensemble et (b) structure des feuillets ([EMA01]).	51
Figure 19 : Clichés MEB de l'AFm synthétique ([BAU02]).	51
Figure 20 : Vue selon l'axe (001) de la structure cristalline de l'hydrogrenat (C_3AH_6) ([PAS04]).	52
Figure 21 : Domaine de stabilité des phases dans le système C-A-s-H à 25, 50 et 85°C, ([GLA92b]).	53
Figure 22 : Schéma d'une isotherme de sorption.	57
Figure 23 : Diagramme Eh-pH du sélénium à 25°C, pour une pression de 1 bar, pour $I = 0$ et $[Se] = 10^{-6}$ mol/L (à gauche) et 10^{-10} mol/L (à droite), d'après Seby <i>et al.</i> ([SEB01]).	59
Figure 24 : Evolution du R_d de Se(IV) sur une pâte de ciment de type CEM V à 25°C. Les données sont issues des travaux de Johnson <i>et al.</i> ([JOH00]).	61
Figure 25 : Evolution du R_d de Se(IV) sur différents mélanges de ciment à 25, 45 et 70°C. Les données sont issues des travaux de Sugiyama <i>et al.</i> ([SUG99]).	63
Figure 26 : Evolution du R_d (L/Kg) pour Se(IV) /C-S-H en fonction du temps de contact et en fonction du C/S. Les données expérimentales sont issues de l'étude de Ochs <i>et al.</i> ([OCH01]).	65
Figure 27 : Structure de l'ettringite ([GOE06]).	66
Figure 28 : Isothermes de rétention de Se(IV) et Se(VI) par l'ettringite à 25°C ([BAU02] et [BAU03]).	68
Figure 29 : Cycles de température des pâtes de ciment.	76
Figure 30 : Dispositif expérimental pour la séparation des suspensions en température.	77
Figure 31 : Diffractogrammes des pâtes de ciment saines.	84
Figure 32 : Comparaison des diffractogrammes des échantillons de ciment en fonction de la période de cure (3 et 16 mois).	87
Figure 33 : Diffractogrammes des pâtes de ciment altérées en fonction de la température.	89
Figure 34 : Influence du temps d'altération sur la minéralogie de CIM1/20-20_alt20 (pics principaux de la portlandite encadrés en bleu).	91
Figure 35 : Influence du temps d'altération sur la minéralogie de CIM3/70-70_alt70.	92
Figure 36 : Comparaison des diffractogrammes effectués en température pour CIM3/70-70_alt70.	94
Figure 37 : Clichés MEB de l'Afwillite présente dans CIM3/70-70_alt70.	95

Figure 38 : Cliché MEB de CIM3/70-70_alt 70 (vue globale).	95
Figure 39 : Comparaison des clichés MEB de CIM1/20-20_alt20 (à gauche) et CIM2/70-20_alt 20 (à droite).	96
Figure 40 : Diffractogramme de l'échantillon CIM3/70-70_alt70-REV20.	105
Figure 41 : Diffractogramme de la portlandite préparée à 20°C.	107
Figure 42 : Comparaison des diffractogrammes de C-S-H en fonction du C/S à 20°C.	109
Figure 43 : Cliché MEB du C-S-H _{1,5} /20-20 sur un filtre.	109
Figure 44 : Influence de la température et du mode de séchage pour le C-S-H _{0,9} .	110
Figure 45 : Influence de la température de préparation sur le C-S-H _{1,5} .	111
Figure 46 : Diffractogramme et cliché MEB de la Jennite (les intensités de la fiche 18.1206, en gris). Losanges rouges : pics non indexés.	112
Figure 47 : Diagramme de stabilité des C-S-H en fonction de la température proposé par Hong <i>et al.</i> ([HON04]).	113
Figure 48 : Diffractogramme de la Tobermorite (pics indexés 29 0331).	114
Figure 49 : Comparaison des données expérimentales obtenues pour les C-S-H et des valeurs de la littérature (1/2).	116
Figure 50 : Comparaison des données expérimentales obtenues pour les C-S-H et des valeurs de la littérature (2/2).	117
Figure 51 : DRX et cliché MEB de l'ettringite à 20°C.	118
Figure 52 : Comparaison des diffractogrammes obtenus à 20°C et 70°C de ETTRI/70-70.	119
Figure 53 : Diffractogramme du C ₃ A synthétisé.	123
Figure 54 : Diffractogrammes obtenus après hydratation du C ₃ A à 20 et à 70°C.	124
Figure 55 : Protocole expérimental de la détermination du R _d par la méthode « batch » (1) détermination du R _{d(sorption)} et (2) détermination du R _{d(réversibilité)} .	129
Figure 56 : Photo du dispositif adopté pour les expériences de rétention à 70°C.	131
Figure 57 : Diagramme Eh/pH pour le sélénium dans les systèmes cimentaires étudiés (à partir des données de Seby [SEB01]).	132
Figure 58 : Diffractogramme et image MEB du précipité CaSeO ₃ .xH ₂ O.	134
Figure 59 : Résultat de l'analyse ATG/DSC pour CaSeO ₃ .H ₂ O.	135
Figure 60 : Cinétique de rétention de Se(IV) par les C-S-H en fonction de la température.	139

Figure 61 : Isothermes de rétention du sélénite par C-S-H1,5/20-20 et pour $T_{\text{contact}} = 30$ jours (a) $[\text{Se(IV)}]_{\text{solide}} = f([\text{Se(IV)}]_{\text{solution}})$ et (b) $R_d = f([\text{Se(IV)}]_{\text{solution}})$	140
Figure 62 : Isothermes de rétention du sélénite en fonction du C/S et de la température. ..	141
Figure 63 : Isothermes de désorption du sélénite pour les C-S-H à température ambiante.	143
Figure 64 : Comparaison des données expérimentales de sorption aux isothermes linéaires.	144
Figure 65 : Comparaison entre les données expérimentales et les valeurs R_d calculées à partir des paramètres de Langmuir.	146
Figure 66 : Cinétique de rétention pour l'ettringite en fonction de la température.....	149
Figure 67 : Mécanisme de sorption : échange avec les sulfates ?.....	150
Figure 68 : Isothermes de rétention de l'ettringite en fonction de la température.	152
Figure 69 : A gauche, caractérisation du solide par DRX après 85 jours de contact avec du sélénite à 20°C. Les pics encadrés en rouge correspondent aux pics principaux du $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A droite, les points entourés en rouge sur les isothermes de rétention correspondent aux batchs caractérisés.	152
Figure 70 : Etude de la réversibilité de la rétention de Se(IV) par l'ettringite à 20°C.	153
Figure 71 : Représentation graphique des données de rétention pour l'ettringite en fonction de la température comparées aux valeurs calculées par le modèle de Langmuir avec un site de rétention.	155
Figure 72 : Représentation graphique des données de rétention pour l'ettringite en fonction de la température comparées aux valeurs calculées par le modèle de Langmuir avec deux sites de rétention.	156
Figure 73 : Cinétique de rétention du sélénite par l'hydrogrenat en fonction de la température.	157
Figure 74 : Isothermes de rétention du sélénite par l'hydrogrenat en fonction de la température.	158
Figure 75 : Isothermes linéaires (en pointillé) appliquées aux phases d'hydrogrenat en fonction de la température de rétention.....	159
Figure 76 : Cinétiques de rétention de Se(IV) par CIM1/20-20_alt20 et par CIM2/70-20_alt20.	162
Figure 77 : Comparaison des évolutions du R_d de Se(IV) en fonction du temps de contact et de la température d'altération.....	163

Figure 78 : Evolution des valeurs de R_d (L/kg) en fonction de $[\text{Se(IV)}]_{\text{solution}}$ (mol/L) pour CIM1/20-20_alt20.....	164
Figure 79 : Influence de la température d'altération, de $[\text{Se(IV)}]_{\text{solution}}$ et du temps de contact sur les valeurs de R_d pour les pâtes de ciment altérées.....	165
Figure 80 : A gauche, diffractogrammes des pâtes de ciment altérées à 20°C avant et après rétention. (E : ettringite et P : portlandite). A droite, les points entourés en rouge sur l'isotherme de rétention correspondent aux expériences caractérisées par DRX.	166
Figure 81 : Etude de la réversibilité de rétention pour Se(IV) / CIM1/20-20_alt20.....	167
Figure 82 : Comparaison des données expérimentales avec les valeurs calculées par le modèle de Langmuir pour le système « Se(IV) -CIM1/20-20_alt20 ».	168
Figure 83 : Comparaison des données expérimentales avec les valeurs calculées par le modèle de Langmuir pour le système « Se(IV) –CIM3/70-70_alt70 ».....	169
Figure 84 : Comparaison entre les données expérimentales et les données modélisées par Langmuir pour CIM1/20-20_alt20.....	171
Figure 85 : Comparaison entre les données expérimentales et les données modélisées par Langmuir pour CIM3/70-70_alt70.....	172
Figure 86 : Comparaison des valeurs modélisées à partir des sites théoriques et des sites intervenant dans l'équation de Langmuir pour les C-S-H en fonction de la température.	179
Figure 87 : Comparaison des essais de modélisation (en utilisant le modèle DLM, NEM et Langmuir) à 1 site de rétention du sélénite par le C-S-H1,5/20-20.	180
Figure 88 : Comparaison des valeurs obtenues en fonction du modèle utilisé (DLM, NEM ou Langmuir) pour 1 site de sorption et pour le C-S-H0,9/20-20.....	181
Figure 89 : Comparaison des données expérimentales et modélisées en fonction de la température et du modèle utilisé pour les C-S-H1,5.	183
Figure 90 : Comparaison des résultats en fonction du modèle utilisé (Langmuir ou NEM), du C/S, de la température et pour 2 sites de rétention.....	185
Figure 91 : Comparaison des résultats pour le modèle DLM en fonction du C/S et de la température pour 2 sites de rétention.....	185
Figure 92 : Influence de l'état d'altération sur les valeurs de R_d pour le système « Se(IV) / pâte de ciment ».....	189

Figure 93 : Représentation schématique de l'interface oxyde / solution pour le modèle à couche diffuse (DLM).	220
---	-----

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition minéralogique exprimée en pourcentage par rapport à la masse d'une pâte de ciment CEM I en fonction du rapport E/C après 6 mois d'hydratation ([LOT06a]).	31
Tableau 2 : Modélisation à température ambiante des équilibres de surface des C-S-H ([POI00], [VIA01]).	45
Tableau 3 : Constantes thermodynamiques interpolées à 25°C à partir du modèle de Barbarulo ([BAR02]).	47
Tableau 4 : Equilibres et constantes thermodynamiques de solubilité de phases aluminates.	54
Tableau 5 : Produits de solubilité de Se(IV) et Se(VI) pour $I = 0$ et $T = 25^{\circ}\text{C}$ (compilation de constantes issues de la littérature).	60
Tableau 6 : Sites de surface de l'ettringite ([MYN98]).	67
Tableau 7 : Récapitulatif des tendances pour la rétention de Se(IV) par les matériaux cimentaires.	71
Tableau 8 : Récapitulatifs des réactifs pour la synthèse des C-S-H.	79
Tableau 9 : Identification des phases cimentaires pures dans les pâtes de ciment saines en fonction de la température.	83
Tableau 10 : Identification des phases pures présentes dans les pâtes de ciment altérées en fonction de la température.	88
Tableau 11 : Récapitulatif des analyses solides pour les pâtes de ciment altérées.	97
Tableau 12 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour les principales teneurs des solutions d'équilibre des pâtes de ciment altérées en fonction de la température.	101
Tableau 13 : Données en solution pour la portlandite à 20°C et à 70°C comparées aux valeurs calculées par PHREEQC.	108
Tableau 14 : Caractéristiques des C-S-H étudiés (Perte au feu PF, C/S et Surface Spécifique SP).	114
Tableau 15 : Récapitulatif des analyses des solutions pour les C-S-H.	115

Tableau 16 : Détermination des $\text{Log}(\text{IAP})_T$ de la jennite et de la tobermorite en fonction de la température.	117
Tableau 17 : Analyse du solide pour les échantillons d'ettringite en fonction de la température.	120
Tableau 18 : Analyses des solutions d'équilibre des phases ettringite en fonction de la température.	121
Tableau 19 : Calcul des indices de saturation pour l'ettringite pour la phase pure et pour la pâte de ciment altérée à 22°C et à 70°C.	121
Tableau 20 : Analyses des solutions d'équilibre des phases aluminates hydratées en fonction de la température.	125
Tableau 21 : Equilibres et constantes de dissolution des phases C_3AH_6 , C_2AH_8 et C_4AH_{13} ([LOT06b] et [ATK93]).	126
Tableau 22 : Compositions calculées des pâtes de ciment altérées en fonction de la température.	127
Tableau 23 : Valeurs expérimentales et calculées de la concentration en sélénite après précipitation de $\text{CaSeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	133
Tableau 24 : Positionnement et indexation des pics calculés pour $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	135
Tableau 25 : Pourcentage de Se(IV) retenu par la paroi des tubes en PPCO (copolymère polypropylène) en fonction de la solution cimentaire utilisée.	136
Tableau 26 : Récapitulatifs des conditions initiales (V/M, $[\text{Se(IV)}]_{\text{initiale}}$, pH et Tps de contact) en fonction du système de rétention étudié.	137
Tableau 27 : Paramètres de Langmuir pour 1 et 2 sites de sorption.	145
Tableau 28 : Données expérimentales concernant la rétention du sélénite par la portlandite à 20°C et 70°C.	147
Tableau 29 : Paramètres de Langmuir pour l'AFt avec 1 et 2 sites de sorption en fonction de la température.	155
Tableau 30 : Valeurs des paramètres calculés pour CIM1/20-20-alt20 à l'aide du modèle de Langmuir pour 1 site et 2 sites de rétention.	169
Tableau 31 : Constantes et équilibres utilisés pour les essais de modélisation à un site de rétention pour les C-S-H à température ambiante.	181
Tableau 32 : Equilibres et constantes proposés pour le modèle de rétention du C-S-H à 70°C.	182

Tableau 33 : Equilibres et constantes utilisés pour les simulations à 2 sites de rétention pour le système sélénite - C-S-H.....	184
Tableau 34 : Constantes de protonation et de déprotonation de l'alumine en fonction de la température ([MOR06]).	187

INTRODUCTION GENERALE

Dans le cadre de l'axe II de la loi du 30 décembre 1991, l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (ANDRA) a été chargée par le gouvernement français de la coordination de l'ensemble des études visant à appréhender la faisabilité de stockage des déchets radioactifs de Moyenne Activité et à Vie Longue (MAVL ou déchets B) et de Haute Activité et à Vie Longue (HAVL ou déchets C) en formation géologique profonde¹. Les déchets radioactifs à vie longue comprennent donc 3 catégories de déchets : B, C et probablement des combustibles usés non retraités. Les déchets C correspondent aux matières non valorisables issues de la filière de retraitement des assemblages de combustibles. L'inventaire de ces déchets comprend un mélange de produits de fission, d'actinides et de produits d'activation. Les combustibles usés sont un empilement de pastilles d'oxyde d'uranium ou d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium sous forme de crayons avec une gaine en alliage de zirconium. Les déchets B sont principalement des déchets de moyenne activité et à vie longue issus de retraitement des combustibles usés (coques et embouts), de l'exploitation, de la maintenance courante et des opérations d'entretien des usines de retraitement. Il s'y ajoute des déchets issus des centres d'études nucléaires. Selon leur nature, les déchets B sont conditionnés dans du bitume ou dans du béton ou sont compactés puis placés dans des fûts en béton ou en acier. Parmi les colis primaires de déchets B, certains sont ensuite regroupés dans des sur-conteneurs en béton afin de minimiser la manutention et faciliter la standardisation de l'exploitation. Un ciment ou un matériau granulaire permet de combler et de maintenir les colis primaires dans les sur-conteneurs. L'ensemble du sur-conteneur en béton, des colis primaires de déchets B et du matériau de remplissage constitue les colis de stockage de déchets B.

Quelle que soit la zone de stockage, l'objectif principal vise à limiter le relâchement vers la biosphère des éléments radioactifs et des toxiques chimiques. C'est pourquoi, le concept du stockage en géologie profonde repose sur le concept multi-barrières. Ainsi, les matériaux de remplissage, les colis de stockage, les matrices de confinement (ou barrière ouvragée), l'architecture du stockage et la roche hôte constituent les différentes barrières limitant la mobilité et la migration des espèces chimiques (radioactives ou non) constituant un risque pour la biosphère. En plus de son utilisation pour les déchets B, l'utilisation des matériaux cimentaires est retenue pour les infrastructures de stockage dont la fonction est principalement mécanique dans le cadre du stockage des déchets B dans les structures type alvéole (Cf. Figure 1). Les bétons sont également étudiés comme matériaux de massif d'appui aux scellements à base d'argiles gonflantes.

¹ Un programme de recherche piloté par le CEA est aussi développé sur la faisabilité du stockage de combustibles usés non retraités en formation géologique profonde (programme PRECCI).

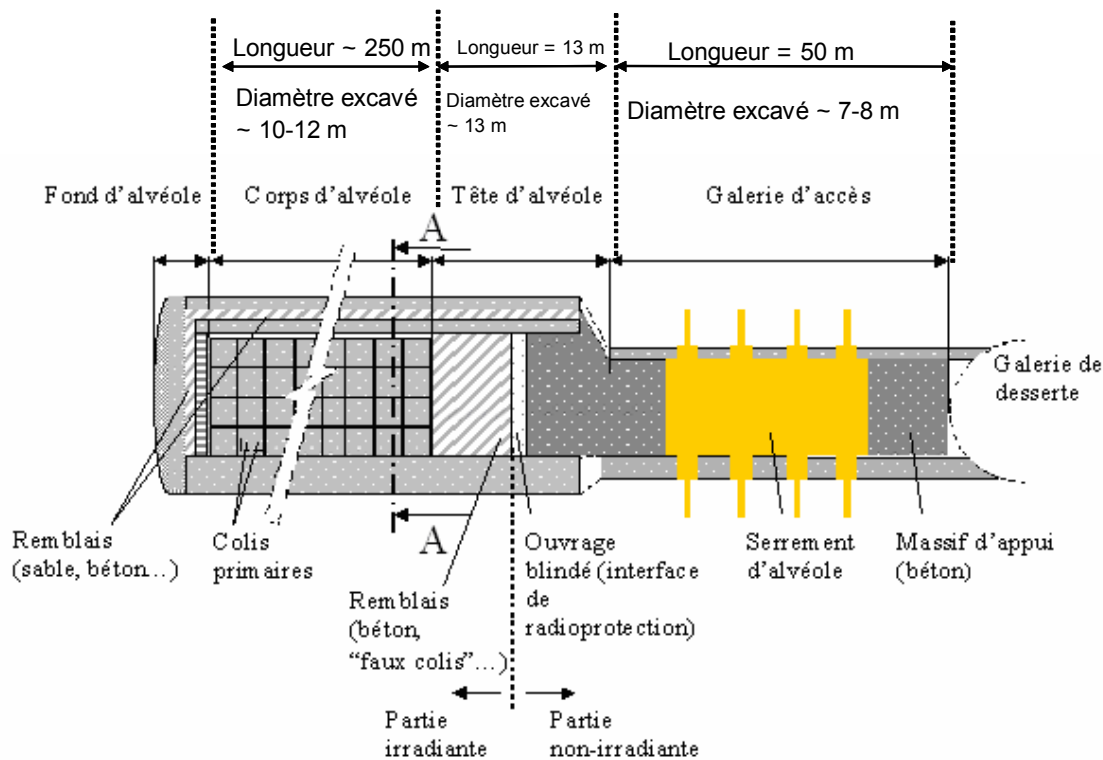


Figure 1 : Schéma de principe d'un module B comprenant une alvéole B et le serrement implanté dans la galerie d'accès ([AND05]).

Les matériaux cimentaires sont décrits comme des systèmes nano-poreux faiblement solubles imposant aux eaux souterraines des pH fortement alcalins ($10 < \text{pH} < 13,3$). La solubilité d'un grand nombre de radionucléides (RN) s'en trouve alors fortement limitée. De plus, les matériaux cimentaires révèlent des propriétés de rétention non négligeables. Cependant, plusieurs facteurs peuvent modifier ces propriétés de rétention : la nature du ciment utilisé, la lixiviation de la pâte de ciment par les eaux souterraines, les attaques des carbonates et des sulfates de ces eaux, la présence de déchets organiques et les variations de température. C'est ce dernier paramètre qui va être traité dans cette étude.

En effet, la chaleur d'hydratation des matériaux cimentaires lors de leur mise en place et, de façon moindre, le dégagement thermique de certains colis de déchets déclenchent une élévation de température progressive au sein des zones de stockage correspondantes. Des scénarii d'évolution temporelle de la température ont été modélisés ([AND05]). Par exemple, les colis de déchets B5.2, constitués de coques et embouts compactés, sont les déchets B les plus exothermiques et illustrent ainsi la charge thermique maximale de l'alvéole en béton. C'est au cours des 10 premières années du stockage (avant l'arrêt de la ventilation) que l'élévation de température serait la plus importante. La température, dans et autour de ces alvéoles, pourrait alors au maximum augmenter de 45°C puis s'homogénéiserait au bout de 200 ans autour de 25°C au dessus de la température normale du site (qui est de 22°C). L'influence des déchets B cimentés (B3 et B4) moins exothermiques et constitués de déchets de structures et technologiques, est moindre et conduit à une élévation de température maximale de 3°C .

Les matériaux cimentaires vont donc subir un cycle en température qui pourrait, même après le retour à température ambiante, modifier la composition minéralogique complexe des pâtes de ciment et ainsi influencer leurs propriétés physico-chimiques de rétention.

Dans ce contexte, l'étude de la rétention des radionucléides (RN) sur les matériaux cimentaires ayant subi un traitement thermique est importante. L'inventaire effectué par l'ANDRA des RN contenus dans les déchets MAVL-HAVL retient 144 RN présents plus ou moins significativement dans un ou plusieurs types de déchets. Suivant leur abondance, leur période radioactive et leur mobilité, l'ANDRA a établi une liste de RN d'intérêts. Ainsi, parmi ces éléments, certains ont été étudiés de façon systématique en raison de leur mobilité potentielle (Cs, Cl, I, Se) ou de leur sensibilité aux conditions d'environnement (Tc, actinides). Le radioisotope ^{79}Se est présent dans les déchets radioactifs en tant que produit de fission à vie longue ($T_{1/2} = 6,5 \cdot 10^5$ années) et toxique chimique. Selon les hypothèses du Dossier 2005 Argile ([AND05]), ce RN représente le troisième contributeur à l'impact après les radioisotopes ^{129}I et ^{36}Cl . Ainsi, de part son caractère mobile et de sa période radioactive longue, le sélénium a été identifié comme un RN d'intérêt. Lorsqu'il se présente sous forme d'oxoanion, l'affinité du sélénium est dépendante de la minéralogie des matériaux cimentaires.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de la rétention du sélénite par des pâtes de ciment (de type CEM I) altérées en température (20°C et 70°C) et par les phases pures identifiées dans leurs cortèges minéralogiques.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Chapitre I

Le premier chapitre constitue l'état de l'art concernant les études traitant de notre thématique. Cette revue bibliographique a pour objectifs : i) d'identifier quels peuvent être les effets de la température sur la minéralogie des pâtes de ciment et des phases pures constitutives et ii) de relever les effets induits de la température sur la rétention de radionucléides (le sélénium dans notre cas).

Cette partie a permis de construire notre démarche scientifique vis-à-vis du problème posé et de définir nos conditions expérimentales (état d'altération, historique de température...).

Chapitre II

Dans cette deuxième partie, nous avons regroupé les caractéristiques des matériaux cimentaires que nous avons étudiés.

Les matériaux cimentaires ont été préparés et caractérisés en température avant d'être utilisés pour les expériences de rétention. Chaque phase solide a été identifiée par différentes techniques de caractérisation du solide. Chaque solution d'équilibre a été analysée afin de vérifier l'influence de la température sur la solubilité des matériaux.

Chapitre III

Le chapitre III traite de la rétention du sélénite par les pâtes de ciment altérées en température (20°C et 70°C) ainsi que par les phases simples identifiées dans le cortège minéralogique des pâtes.

Sur chacun des solides, nous avons effectué une étude de cinétique et mesuré l'affinité de Se(IV) en déterminant les valeurs de rapport de distribution (R_d) en fonction de la concentration en sélénite en solution. Les données expérimentales acquises ont été modélisées par le modèle de Langmuir en comparant les résultats pour un et deux sites de rétention.

Chapitre IV

Dans ce dernier chapitre, nous avons discuté de la faisabilité, compte tenu de nos résultats expérimentaux, de la construction d'un modèle thermodynamique prédictif caractérisant la rétention du sélénite par les matériaux cimentaires. Pour cela, nous nous sommes basés sur un modèle type complexation de surface.

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique

1. LES MATERIAUX CIMENTAIRES

Cette partie identifie, à partir des résultats de la littérature, les principales modifications structurales du ciment après une contrainte en température. Il est à noter que de nombreux articles relatifs au comportement des matériaux cimentaires en température ont été publiés ces dernières années. Pour la plupart d'entre eux, les études concernent des aspects mécaniques (temps de prise, résistance mécanique, fissuration, élasticité...). Dans ce chapitre cependant, nous ne traiterons que de l'impact de la température sur les aspects physico-chimique et cristallographique de la pâte et de ses principaux hydrates. Afin de comprendre le comportement d'une pâte de ciment en température, il est nécessaire de répondre aux questions suivantes :

- Quelles sont les phases minérales susceptibles d'être majoritaires dans une pâte de ciment qui a subi un traitement thermique lors de sa préparation ?
- Quelles sont les phases minérales susceptibles d'être majoritaires dans cette même pâte lors du retour à la température ambiante ?

Dans un premier temps, nous avons choisi de rappeler comment se déroule l'hydratation du ciment et de présenter ainsi les principales phases cimentaires formées, puis, nous nous sommes intéressés aux effets de la température sur ces matériaux cimentaires.

1.1. Généralités sur les matériaux cimentaires

Nous entendrons par « matériaux cimentaires » les matériaux constitués de ciment et les phases constitutives issues de l'hydratation du ciment. Ainsi le béton, le mortier et la pâte sont des matériaux cimentaires. Cependant, le ciment ne définit que le composé anhydre (soit un mélange d'oxydes), issu de la fabrication du clinker. Le ciment hydraté (défini aussi comme la pâte ou la pâte de ciment) est le mélange eau/ciment (le rapport massique eau/ciment est noté E/C). L'addition de sable à une pâte conduit à la réalisation d'un mortier et, celle de graviers à la fabrication d'un béton. Le béton est un matériau complexe en terme de propriétés chimiques et physiques. Dans le cadre du stockage, les granulats calcaires utilisés dans les bétons et mortiers sont souvent considérés comme inertes vis-à-vis de la rétention des RN, de par leur composition chimique et de par leur faible surface spécifique. Les additifs minéraux (pouzzolanes, cendres volantes...) vont essentiellement influencer sur la minéralogie des pâtes de ciment. Pour améliorer la mise en œuvre des bétons, l'ajout d'adjuvants organiques (par exemple, des polycarboxylates) peut être utilisé. La présence des organiques est souvent associée à une diminution de la capacité de rétention du ciment.

Dans le cadre de cette étude axée sur la rétention, afin d'étudier le système le plus simple possible, nous nous intéresserons uniquement aux pâtes de ciment (sans additif minéral ou organique). A noter également que nous parlerons de « matériaux sains » (*i.e.* dès leur fabrication) et de « matériaux plus ou moins dégradés » (*i.e.* ceux qui auront subi une altération chimique par hydrolyse, dissolution ou lixiviation). La phénoménologie de la dégradation de la pâte de ciment sera présentée par la suite.

Le composant de base du ciment est le clinker. Comme le montre la Figure 2, le clinker résulte de la calcination jusqu'à fusion partielle (1450-1500°C) d'un mélange de calcaire et d'argile. Diverses formulations de ciments existent provenant de l'ajout de minéraux au clinker (le gypse, les laitiers de hauts fourneaux, les cendres volantes calciques ou siliceuses, la fumée de silice, les pouzzolanes, les schistes calcinés ou le calcaire).

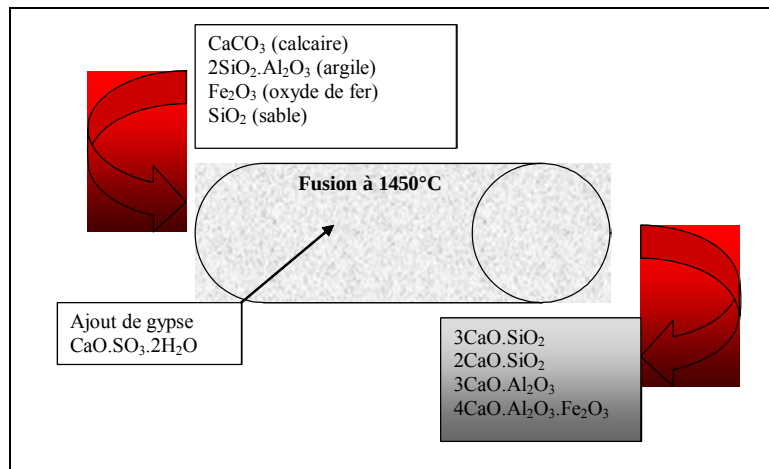


Figure 2 : Schéma de la fabrication du clinker.

Depuis le 1^{er} avril 2002, la norme européenne EN 197-1 distingue 11 catégories de ciments. L'ANDRA bénéficie d'un important retour d'expérience sur les ciments Portland (désignés par CEM I) et les ciments composés aux laitiers et aux cendres (CEM V/A), de par son exploitation des centres de stockage de surface. Chacun de ces ciments possède des caractéristiques qui doivent être prises en compte en termes de réactivité chimique, de tenue mécanique, de stabilité dans le temps, de mise en œuvre et de coût. Toutes ces spécifications ne sont pas forcément compatibles entre elles. Pour assurer un niveau de compromis et de cohérence dans les travaux, l'ANDRA a choisi deux types de formulations pour référence ([MAR00], [COM00]). Ces ciments spécifiques ont fait l'objet de nombreux travaux dans le cadre des programmes ANDRA. **Nous utiliserons au cours de cette étude le ciment CEM I** (52,5 PM ES CP2, Lafarge-Val d'Azergues). Les ciments de type Portland possèdent la minéralogie la plus simple et la plus étudiée. La pâte issue de ce ciment sera caractérisée (par l'analyse du solide et des eaux d'équilibre) et utilisée pour l'étude de la rétention du sélénium. Les compositions élémentaires fournies par le fabricant de ce ciment sont reportées dans l'annexe 1.

1.2. Hydratation du ciment

Afin que le ciment développe ses propriétés de liant hydraulique, il est nécessaire de l'hydrater, ce qui constitue la première étape de la fabrication d'un béton. En effet, on gâche le ciment en lui ajoutant de l'eau pour fabriquer la pâte. Le rapport en masse eau/ciment (E/C) couramment utilisé lors du gâchage est d'environ 0,35. En général, un ciment issu du clinker est majoritairement composé de :

- o Silicate tricalcique (**C₃S** ou **alite**) à environ 50-70 % en masse.
- o Silicate bicalcique (**C₂S** ou **bélite**) à environ 15-30 % en masse.
- o Aluminate tricalcique (**C₃A**) à environ 5-10 % en masse.
- o Alumino-ferrite tétracalcique (**C₄AF**) à environ 5-15 % en masse.

Remarque : Pour des raisons de commodité, dans le domaine des ciments, une notation particulière est adoptée pour nommer les différents oxydes ou hydrates. Ainsi, dans cette notation l'oxyde de calcium CaO est abrégé par C et SiO_2 devient S. De même, H_2O , Al_2O_3 ,

Fe_2O_3 , SO_3 deviennent respectivement H, A, F et s. Ainsi, la notation des oxydes devient plus courte, par exemple C_3S signifie $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Afin de pouvoir s'y référer plus facilement, cette notation est rappelée en *annexe 2*. Nous y avons ajouté la notation des principales phases anhydres et hydratées utilisées dans ce document.

De l'analyse chimique fournie par le manufacturier (Annexe 1) nous pouvons, en utilisant la formule de Bogue ([**BOG53**]), calculer la composition minéralogique initiale du ciment anhydre (Cf. Equation 1).

$$\begin{aligned} \text{C}_3\text{S} &= 4,07 * \text{C} - 7,60 * \text{S} - 6,72 * \text{A} - 1,43 * \text{F} - 2,85 * \text{s} \\ \text{C}_2\text{S} &= 2,87 * \text{S} - 0,754 * \text{C}_3\text{S} \\ \text{C}_3\text{A} &= 2,65 * \text{A} - 1,69 * \text{F} \\ \text{C}_4\text{AF} &= 3,04 * \text{F} \\ \text{Cs} &= 1,7 * \text{s} \end{aligned} \quad (\text{Équation 1})$$

Avec la composition élémentaire du ciment CEM I donnée en Annexe 1, la composition en constituants anhydres de ce ciment serait alors : **75,9% de C_3S , 0,3% de C_2S , 0,6% C_3A , 15,2% de C_4AF , 4,8% de Cs et 3,1% de divers oxydes**. Lors de l'ajout d'eau, pour la fabrication de la pâte, plusieurs réactions d'hydratation se produisent. Ces réactions s'enchaînent (*i.e.* les produits d'une première réaction entraînent la réaction suivante) ou se succèdent (*i.e.* les réactions sont liées mais ne découlent pas forcément l'une de l'autre). L'hydratation du ciment se produit essentiellement par dissolution des phases anhydres, par précipitation d'hydrates cristallisés ou amorphes et par diffusion d'eau dans les phases formées.

Toutes ces **réactions d'hydratation sont exothermiques**. Ainsi, lors de la prise du ciment, qui correspond à une augmentation de la viscosité de la pâte jusqu'à son durcissement ; on peut observer une augmentation de la température qui peut atteindre une centaine de degrés en fonction de la quantité de matériau mise en jeu (Cf. Figure 3). D'une manière générale, **la température maximale d'hydratation est voisine de 40-70°C ([TAY97])**.

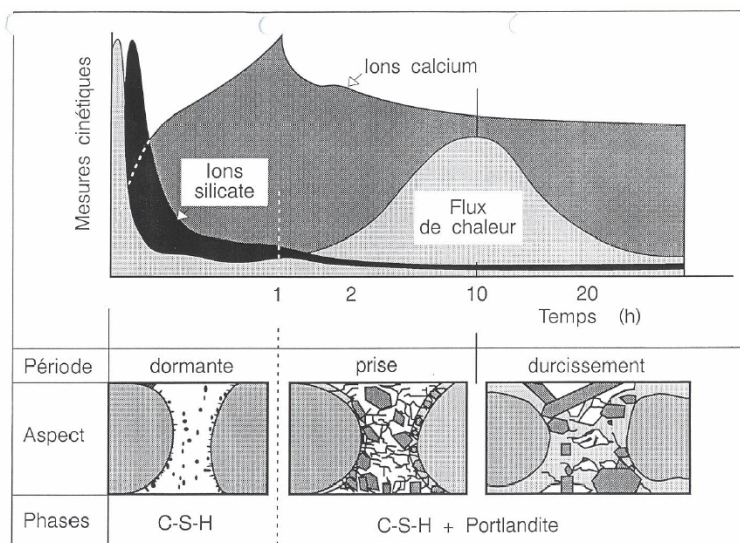


Figure 3 : Représentation schématique de l'évolution cinétique de l'hydratation du ciment ([VER92]).

Pour que l'hydratation du ciment soit complète (c'est à dire que les phases anhydres deviennent minoritaires), il faut que la pâte subisse une période de cure suffisamment longue et que le volume d'eau ajouté soit suffisant. L'hydratation du ciment suit une cinétique très lente. Durant cette période (qui peut durer plusieurs mois), le taux d'humidité relative du milieu de conservation doit être supérieur à 80%. Cette période est déterminante pour assurer de bonnes propriétés mécaniques au matériau durci. Chaque grain de phase anhydre va, au cours de l'hydratation, se recouvrir de la phase hydratée associée. Par exemple, les grains d'alite pourront se recouvrir d'une pellicule de silicates de calcium hydratés (ou C-S-H). Puis, l'eau devra pénétrer jusqu'au cœur du grain afin d'effectuer une hydratation complète, ainsi peut s'expliquer la cinétique lente d'hydratation. De plus, même si on observe des phases anhydres dans un cortège minéralogique de pâte de ciment, **la couche de surface des grains est composée de phases hydratées qui vont contrôler i) la chimie en solution et ii) les propriétés de sorption de surface.**

La Figure 4 issue de l'étude de Lothenbach *et al.* ([LOT06a]), illustre l'évolution de la composition d'une pâte de ciment (CEM I, E/C = 0,4) en phases anhydres en fonction du temps d'hydratation.

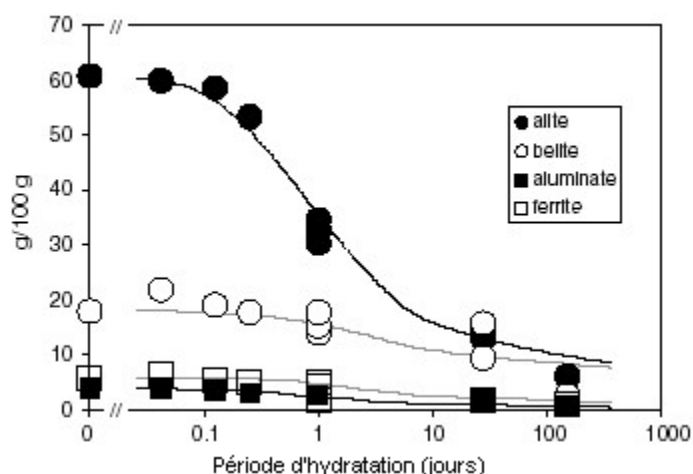


Figure 4 : Evolution de la composition des anhydres dans une pâte de ciment en fonction de la période d'hydratation ([LOT06a]).

Cette figure représente la comparaison des données expérimentales (en symboles dans le graphique) et des données modélisées (en traits pleins). Les données expérimentales ont été obtenues par une méthode de diffraction aux rayons X (DRX) semi-quantitative (*i.e.* les proportions ont été déterminées par rapport aux intensités relatives des pics de diffractions). L'évolution des proportions des phases anhydres a ensuite été modélisée par les auteurs suivant l'approche de Parrot et Killoh ([PAR84]). A partir de 100 jours d'hydratation, la proportion des phases anhydres diminue significativement (environ 10-20% en masse) par rapport aux phases hydratées (environ 80-90 % en masse) sans pour autant devenir négligeable, comme l'illustre la Figure 4. La période de 3 mois d'hydratation semble donc un bon compromis afin d'hydrater au mieux le ciment.

Les paragraphes suivants décrivent brièvement les mécanismes d'hydratation des principaux constituants du ciment (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF). Nous avons choisi de traiter chaque constituant séparément pour simplifier la compréhension des systèmes. Cependant, il est à

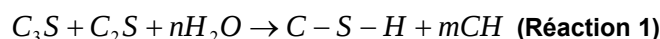
noter que ces réactions d'hydratation ne se produisent pas de façon indépendante dans la pâte.

a. L'hydratation des oxydes alcalins (K_2O et Na_2O)

Les oxydes d'alcalins proviennent en général des argiles. L'hydratation des oxydes alcalins forme de la soude (NaOH) et de la potasse (KOH). **Ces réactions sont responsables du pH élevé (pH > 13,5) de la solution interstitielle de la pâte de ciment saine.**

b. L'hydratation des silicates de calcium (C_3S et C_2S)

L'ajout d'eau aux silicates de calcium produit de **la portlandite** (dihydroxyde de calcium cristallisé, $Ca(OH)_2$ ou CH en notation cimentaire) et **une phase de silicate de calcium hydraté** (C-S-H). Les silicates de calcium s'hydratent selon la réaction suivante :



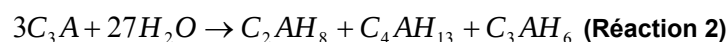
Les C-S-H et la portlandite sont les phases majoritaires suite à l'hydratation d'un ciment portland. Les phases de C-S-H représentent approximativement 60 % en masse et la portlandite 20 %.

c. L'hydratation des aluminates de calcium (C_3A et C_4AF)

Les aluminates de calcium sont dans le clinker sous forme de C_3A et C_4AF . D'une manière générale, on ajoute du sulfate de calcium dans le clinker sous forme de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), qui a pour objectif de retarder la structuration de la pâte lors de l'hydratation. Les hydrates issus de ces réactifs (les aluminates de calcium hydratés, le monosulfoaluminate de calcium hydraté et l'ettringite) représentent au total environ 20 % en masse de la pâte de ciment.

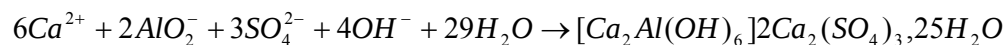
▪ Les aluminates de calcium hydratés (C_xAH_y)

Le C_3A réagit rapidement et de façon exothermique avec l'eau formant des hydrates d'aluminates de calcium (Cf. Réaction 2).



▪ Les sulfoaluminates de calcium hydratés (AFt et AFm)

Avec le $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (ou gypse) et en présence d'eau, le C_3A réagit différemment puisqu'il ne forme plus des aluminates de calcium hydratés (comme montré par la réaction 2) mais forme **instantanément des cristaux d'ettringite** ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ou sel de Candlot ou trisulfo-aluminate de calcium hydraté ou phase AFt) selon la réaction suivante :



(Réaction 3)

Comme le C_3A est généralement en excès par rapport au gypse, celui-ci est très rapidement consommé. L'ettringite se dissout alors avec l'aluminate excédentaire pour former **le monosulfoaluminate de calcium hydraté** (C_4AsH_{12} ou phase AFm). Le C_4AF réagit quant à lui avec le gypse et la portlandite en présence d'eau pour former une phase AFt. Dans ces conditions, le système se stabilise via la formation d'une phase AFm.

d. La carbonatation

Lors de l'hydratation du ciment, un phénomène important est à prendre en compte : **la carbonatation**. Les carbonates peuvent être présents initialement dans le ciment par des

traces de calcite (CaCO_3) ou ils peuvent être apportés au cours du temps (carbonatation atmosphérique). Dans les études de rétention, les auteurs s'affranchissent fréquemment de cette « pollution » en travaillant sous atmosphère inerte (en boîte à gants sous azote ou argon, par exemple) et en utilisant de l'eau décarbonatée. En effet, la carbonatation peut conduire dans les études de rétention à des artéfacts quant aux attributions des affinités d'une espèce donnée vis-à-vis de la phase cimentaire étudiée. **Pour cette étude, nous avons également minimisé la présence des carbonates, autant que possible, afin de simplifier nos systèmes et de ne pas biaiser l'interprétation de nos résultats de rétention.**

Cependant, en conditions réelles, ce phénomène est inévitable. C'est pourquoi, il est important d'identifier les phases susceptibles d'être formées en présence de carbonates. Lors de la carbonatation, **le principal composé qui se forme est la calcite (CaCO_3).**

La portlandite est l'hydrate le plus sensible à cette réaction. Dans eau cimentaire, la portlandite est la principale source d'ions Ca^{2+} . En milieu basique, les carbonates réagissent avec les ions Ca^{2+} pour former la calcite. La carbonatation entraîne donc une diminution de la concentration en calcium en solution.

La calcite est aussi le produit de la réaction entre les C-S-H et le CO_2 atmosphérique ou les carbonates. Dans tous les cas, une diminution du rapport molaire CaO/SiO_2 (noté C/S) des C-S-H a été notée ([TAY97]).

Les aluminates (aluminates de calcium (C_3AH_6 , C_4AH_{10}) ou sulfo-aluminate de calcium) réagissent avec les carbonates pour former des carbo-aluminates de calcium, dont la stabilité chimique est variable suivant les conditions expérimentales ([DAM94]). Ils se dissocient tous pour former de la calcite et de l'aluminium avec l'augmentation de la concentration en carbonates dans la solution et/ou une forte diminution de la concentration en calcium. Le monocarboaluminate de calcium est stable dans un domaine de concentration de quelques 10^{-5} mol/l en carbonate et pour des concentrations en calcium compatibles pour des pâtes de ciment. C'est pourquoi, il est fréquent de retrouver le monocarboaluminate de calcium dans le cortège minéralogique des pâtes de ciment.

e. Les produits majoritaires d'hydratation du ciment

L'ajout d'eau au ciment produit la pâte de ciment. Celle-ci est de nature complexe car elle regroupe plusieurs types de phases (amorphe ou cristalline). **Les proportions des phases pures sont dépendantes du ciment utilisé, du rapport E/C et du temps d'hydratation.** D'une manière générale, pour un ciment de type Portland, on pourra se référer à la figure suivante.

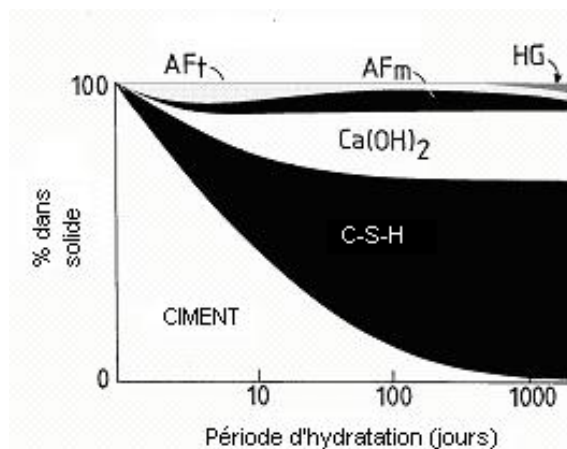


Figure 5 : Représentation de l'évolution des phases hydratées dans un ciment Portland en fonction de la période d'hydratation.

Lothenbach *et al.* ([LOT06a]) ont déterminé les proportions des différentes phases issues de l'hydratation d'une pâte de ciment CEM I pour un rapport E/C = 0,4 et pour 6 mois d'hydratation. Il en ressort que **les C-S-H sont les produits majoritaires** avec 44% en masse de la pâte. La **portlandite** est présente avec 19% en masse de la pâte et **l'ettringite** avec 9%. Parallèlement, en utilisant le modèle thermodynamique présenté dans une précédente étude ([LOT06b]), les auteurs ont calculé la composition des pâtes de ciment qui corrobore avec leurs données expérimentales. La composition minéralogique de ces pâtes est récapitulée dans le tableau suivant.

Tableau 1 : Composition minéralogique exprimée en pourcentage par rapport à la masse d'une pâte de ciment CEM I en fonction du rapport E/C après 6 mois d'hydratation ([LOT06a]).

	CEM I E/C = 0,4	CEM I E/C = 1,3
C-S-H	44%	50%
Portlandite	19%	20%
Ettringite	9%	8%
Monocarboaluminate de calcium	9%	0
Hydrogrenat	0	9%
Anhydres (C₃S, C₂S et C₄AF)	16%	11%
Hydrotalcite	4%	2%

L'AFm n'est pas stable au profit de l'ettringite. Le monocarboaluminate de calcium et la calcite représentent des proportions de l'ordre de 10%. Leur présence n'est donc pas à négliger dans le cortège minéralogique des pâtes de ciment. Cependant, on peut remarquer que leur présence dépend des conditions expérimentales et de la composition initiale du ciment (CO_2 présent à 1,6% en masse de ciment initial). Ainsi, en comparaison pour un autre ciment CEM I plus riche en Fe_2O_3 (de moins de un pourcent en masse) et exempt de carbonate, les auteurs ont modélisé la composition de la pâte saine en fonction du temps. Après 6 mois d'hydratation et pour un rapport E/C de 1,3, les phases aluminates sont représentées par une solution solide d'hydrogrenat (C_3AH_6 ou HG) et par l'ettringite.

Il est aussi à noter que le ciment même hydraté pendant 6 mois contient encore 16 % en masse de composés anhydres pour un rapport E/C de 0,4 et 11% en masse pour le rapport E/C de 1,3, ce qui illustre encore la lente cinétique d'hydratation du ciment.

D'un point de vue qualitatif, les principaux hydrates qu'on peut alors prendre en compte pour la description chimique de pâtes saines à base de CEM I sont : **la portlandite (20-30%), les C-S-H (40-50%) et les phases aluminates (10-20%) avec principalement l'hydrogrenat ou le monocarboaluminate et l'ettringite.**

Remarque : il est à noter que le cortège minéralogique de la pâte de ciment n'est pas uniquement constitué de phases pures hydratées. Ainsi, il est possible d'observer, par exemple, que les traces de fer, d'aluminium ou de silicium s'insèrent dans la structure de l'ettringite, de l'AFm, des C-S-H ou des hydrogrenats. Ces insertions peuvent, en particulier, intervenir lors de substitution ionique, par exemple, la substitution de l'aluminium par le fer dans l'ettringite. La présence de ces « nouvelles » phases cimentaires pourra alors influencer la chimie en solution (solubilités distinctes des phases pures associées) voire les propriétés de rétention de la pâte de ciment.

1.3. La dégradation des pâtes de ciment

Une fois la pâte de ciment durcie, celle-ci est susceptible de se dégrader lors d'un contact prolongé avec une solution aqueuse. Ainsi, la lixiviation des bétons par hydrolyse regroupe un ensemble de phénomènes chimiques qui altèrent le matériau et provoquent à court, moyen et long terme des conséquences chimiques (diminution du pH du milieu interstitiel) et mécaniques (perte de cohésion). L'hydrolyse consiste en la dissolution successive des différents minéraux constituant les matériaux cimentaires et conduit à leur neutralisation progressive.

La dégradation d'une pâte de ciment par de l'eau ultra pure est aujourd'hui connue et modélisée : du point de vue de sa chimie en solution, par des modèles de solutions solides (Cf. les travaux de Berner [BER88]) mais également du point de vue du « zonage » du front de dégradation dans la pâte de ciment (voir les travaux d'Adenot et Lovera *et al.* [ADE92], [LOV99]). La dégradation par lixiviation à l'eau pure entraîne des modifications des caractéristiques physico-chimiques (modification du cortège minéralogique et de la composition de la solution d'équilibre) et des caractéristiques structurales (ouverture de la porosité par exemple). Ces modifications impactent alors sur les phénomènes liés d'une part à la rétention (affinité des RN suivant la minéralogie) et d'autre part, sur les phénomènes liés au transport. L'évolution de la chimie en solution de l'eau porale d'une pâte de ciment se caractérise par 4 étapes majeures qui peuvent être distinguées principalement selon le pH (Cf. Figure 6). La transition entre les différentes zones est gouvernée principalement par la quantité d'eau écoulée dans le matériau cimentaire.

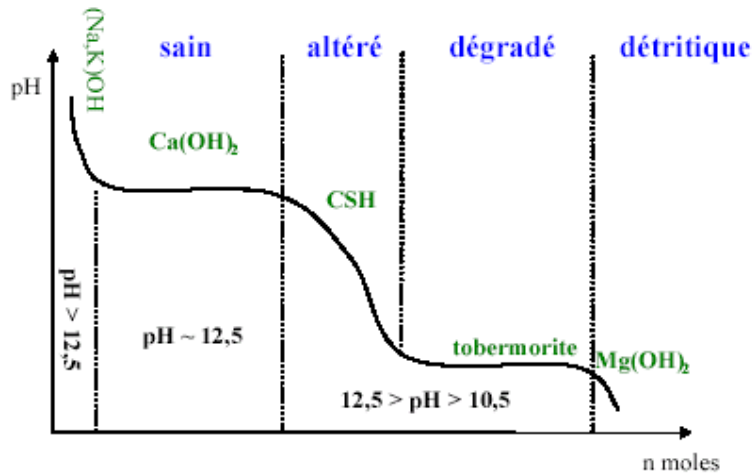


Figure 6 : Dégradation d'une pâte de ciment par un flux d'eau pure.

La pâte est considérée comme « saine » durant l'étape de lixiviation des oxydes d'alcalins (Na_2O et K_2O). Les « matériaux sains » sont considérés d'un point de vue minéralogique, comme un assemblage de portlandite et de C-S-H ($\text{C/S} = 1,7$). Le pH de la solution est alors supérieur à 12,5. Ensuite le pH se stabilise à 12,5 sous l'effet tampon de la portlandite.

Une fois la portlandite dissoute, ce sont les phases C-S-H qui subissent la lixiviation du calcium, ce qui correspond à l'étape « pâte altérée ». Les « matériaux altérés » renvoient au comportement chimique des C-S-H. Il est admis que les C-S-H, rendant compte de cette catégorie de matériaux, sont ceux pour lesquels le rapport C/S est compris entre 1,7 et 0,83 (C/S de la tobermorite).

L'étape « pâte dégradée », correspond à la dissolution de la phase de C-S-H tobermoritique. Les « matériaux dégradés » correspondent au stade où ne subsistent que ces C-S-H significativement décalcifiés juste avant de perdre toute tenue mécanique. Le pH est alors compris entre 10 et 10,5.

La dernière étape correspond au « ciment détritique » qui est composé des produits finaux de la dégradation (SiO_2 , Mg(OH)_2 ...). Il n'y a alors plus de liant hydraulique dans les pâtes de ciment.

Dans le cadre de cette étude (Cf. le chapitre 2), nous nous sommes placés à la frontière de la zone d'une pâte dite « saine » et de celle d'une pâte dite « altérée ». De plus, puisque nos pâtes de ciment ont subi un traitement en température, nous avons considéré que nos matériaux pouvaient être qualifiés de « **matériaux altérés en température** ». C'est pourquoi, les paragraphes suivants montrent les effets de la température vis-à-vis de la pâte de ciment (saine) et vis-à-vis de ses phases hydratées constitutives.

1.4. Effet de la température sur la pâte de ciment et ses principaux hydrates

Lors de la période de cure, Kjelssen *et al.* ([KJE92]) ont observé que l'élévation de température accélérât l'hydratation du ciment (comparaison pour des températures comprises entre 5 et 50°C). Néanmoins, ce résultat n'est pas des plus significatifs puisque après 90 jours d'hydratation, les degrés d'hydratation des pâtes sont très proches quelle que soit la température de cure. Par contre, pour des périodes plus longues, les effets de la température pourraient assécher la pâte et entraîner des fissurations. D'autres travaux montrent que les variations de température (au cours de l'hydratation ou plus tardivement en

présence d'une source externe de chaleur) peuvent influencer fortement la chimie et la morphologie des phases hydratées des pâtes de ciment.

a. Comportement de la pâte de ciment en température

Wilding ([WIL92]) a étudié l'hydratation de bétons conservés à trois températures et des périodes différentes (3 ans à 20°C, 3 mois à 56°C, 2 ans à 72°C et 200 jours à 80°C). Les analyses cristallographiques effectuées après ces périodes de cure de différentes températures montrent que la quantité de portlandite a diminué avec la température. Les phases sulfoaluminates sont détectées en quantité réduite lorsque la température de conservation augmente et la formation d'hydrogrenat est détectée lorsque le ciment est conservé 2 ans à 72°C. De plus, il observe une augmentation de la concentration de sulfate en solution qui a été interprétée par la dissolution des phases AFm. Les ions sulfate seraient alors plus disponibles pour se retrouver en solutions et/ou s'incorporer dans les phases de C-S-H. L'augmentation de la concentration en calcium en solution avec la température est corrélée par la diminution de l'intensité des pics de la portlandite sur le diffractogramme, mais est contradictoire avec la solubilité inverse de la portlandite avec la température.

Atkins *et al.* ([ATK93]) ont caractérisé des pâtes de ciment curées à 22, 80 et 100°C. Concernant la phase solide, ils ont identifié, pour deux compositions de pâtes, pour les 3 températures de l'étude et pour 800 jours de cure, les phases suivantes : la portlandite, une phase de type C-S-H, la calcite, la gehlenite (C_2AS ou C_2ASH_8), la merwinite (C_3S_2M), une phase de type hydrogrenat ($\sim C_3AS_{0.9}H_{3.2}$) et l'hydrotalcite (M_6AcH_{12}). Il en ressort alors que les phases de C-S-H et de portlandite peuvent toujours être présentes même après un traitement long en température. Concernant les phases aluminates, les phases d'ettringite et d'AFm ne sont pas répertoriées dans ces cortèges minéralogiques et semblent être remplacées par d'autres phases aluminates hydratées de type $C_xAS_yH_n$ même à température ambiante. Concernant les C-S-H, leur cristallinité n'est pas affectée par la température quelque soit le ciment étudié, les auteurs ont observé une phase de C-S-H quasi amorphe dans tous les cas. Au cours de cette même étude, plusieurs suspensions de C-S-H ont été préparées en faisant varier la source de silicium (Aerosil 300 ou acide siliceuse) la température (55 et 85°C), le temps de préparation (entre 1 mois et 1 an) et le rapport C/S (de 0,9 à 1,7). Dans ce cas, les C-S-H deviennent de plus en plus cristallisés avec le temps. Pour les rapport C/S < 1, après 1 an de synthèse, les analyses montrent un mélange de C-S-H amorphe et de tobermorite. Pour les C-S-H de C/S > 1, Atkins *et al.* ([ATK93]) observent alors un mélange de C-S-H amorphe, de calcite, de jennite et d'afwillite. Les auteurs se sont alors interrogés sur le fait **qu'en suspension, les C-S-H pouvaient être plus cristallisés alors que, pour les pâtes de ciment compactes, aucune modification de la cristallinité des C-S-H n'a été observée**. Les impuretés présentes dans une pâte de ciment (Al, SO_4 , CO_3 etc...) et le plus faible taux d'humidité présent dans un cylindre de pâte de ciment par rapport à une suspension ont été considérés comme conditions nécessaires pour expliquer l'absence de C-S-H cristallisé dans la pâte de ciment. Par exemple, ils ont observé que la cristallisation de la jennite s'effectue préférentiellement en présence d'impureté en sodium et que la formation d'afwillite en suspension serait favorisée par la présence de carbonate.

De plus, pour expliquer les différences de cristallinité entre un système compact et un système dispersé, on pourrait aussi prendre en compte la différence de surface de contact avec la solution cimentaire. **Dans notre étude, la cure et l'hydratation des pâtes de ciment ont été effectuées sur des systèmes compacts puis l'altération s'est effectuée en systèmes dispersés (pâte de ciment broyée).**

En 2000, Paul et Glasser ([PAU00]) ont étudié une pâte de ciment (de type CEM I) en fonction de la température. Le cylindre de pâte de ciment a été dans un premier temps curé à 20°C pendant un mois, puis chauffé à 85°C pendant 8,4 ans et enfin maintenu à 20°C pendant près d'un an avant caractérisation de la phase solide par DRX. Le cortège minéralogique avant chauffage est représentatif d'une pâte de ciment hydratée, c'est-à-dire

avec une phase de C-S-H faiblement cristallisée, de la portlandite, de l'ettringite et une phase AFm. Après le cycle de température 20-85-20°C, l'analyse des diffractogrammes montre que la pâte est moins hydratée (puisque les auteurs reportent les signatures des phases du clinker). **La portlandite reste présente après la cure à 85°C.** De plus, les auteurs ont observé **une meilleure cristallisation des C-S-H avec la température** sans pour autant obtenir après plus de 8 ans d'hydratation à 85°C une phase de C-S-H cristallisée telle que la jennite, l'afwillite ou la tobermorite. **Les phases aluminates (AFt et AFm) ne sont plus présentes à 85°C et sont remplacées par une phase de type hydrogrenat.** Les auteurs suggèrent que les sulfates des phases aluminates ont pu s'insérer de façon irréversible dans la structure des C-S-H ou des hydrogrenats puisque **les phases d'ettringite et d'AFm n'ont pas été répertoriées dans le cortège minéralogique après retour à 25°C.** De plus, ils observent à 85°C une faible quantité d'hydrotalcite cristallisé (M_6AcH_{12}). La présence de cette dernière phase est fortement dépendante de la composition initiale du ciment. En ce qui concerne le ciment utilisé par Paul & Glasser, il contenait environ 3% en masse de MgO. Ces effets de la température ont été observés dès 1 mois de cure hydrothermale et n'ont pas évolué au cours du temps ; autrement dit, **lorsqu'une phase cristalline se forme en température, elle est stable dans le temps et ce, même après un retour à température ambiante.**

En 2002, Rougeau ([ROU02]) a étudié le comportement d'une pâte de ciment CEM I et d'un béton en température (jusqu'à 140°C) en milieu saturé ou non. Pour cela, les échantillons (de béton et de pâte) issus d'un ciment CEM I ont été conservés pendant 3 mois dans une solution saturée en chaux à 20°C. Ces échantillons ont ensuite été traités en température : soit dans une autoclave (condition saturée) soit à l'étuve (condition non saturée). Rougeau en déduit que les propriétés et les caractéristiques des pâtes évoluent de manière importante lorsqu'elles sont étuvées ou mises en autoclaves, notamment quand les températures atteignent 90 et 140°C. Les principales phases hydratées répertoriées à 20 et 50°C à l'aide de l'étude de DRX sont globalement les phases AFt et portlandite et des traces de ciment anhydre (C_2S et C_3S). Pour les échantillons à 90 et 140°C, l'auteur a pu identifier la portlandite et le ciment anhydre (C_2S et C_3S). Concernant les C-S-H dans les bétons et dans les pâtes, seule leur morphologie change, leur cristallinité reste inchangée ; ce qui est cohérent avec les observations de Atkins *et al.* ([ATK93]). En résumé, Rougeau remarque que plus la température augmente et :

- o plus l'ettringite se forme localement
- o moins les C-S-H sont denses
- o plus l'hydratation du matériau est favorisée

Néanmoins, les échantillons de Atkins *et al.* ([ATK93]) présentent encore après hydratation une quantité non négligeable d'anhydre. Pour 3 mois d'hydratation, les phases anhydres représentent 6,7% en masse. Pour 11 mois d'hydratation, il reste 4,3% de phases anhydres dans la pâte, ce qui confirme que le temps de 3 mois d'hydratation d'une pâte de CEM I ne permet pas d'atteindre au sens strict une hydratation complète de la pâte de ciment.

Les hydrates présents dans une pâte de ciment sont principalement la **portlandite**, les **C-S-H** et les **phases aluminates**. C'est pourquoi, nous avons rassemblé dans les paragraphes suivants les données caractéristiques de chacune de ces phases individuelles vis-à-vis de la température. Pour cela, nous avons décrit dans un premier temps la structure cristallographique de chacune de ces phases, puis nous nous sommes intéressés à leur solubilité en fonction de la température.

b. La portlandite ($Ca(OH)_2$)

Le dihydroxyde de calcium est le produit principal, avec les C-S-H, de l'hydratation des ciments Portland. Fortement soluble, la portlandite tamponne les eaux de contact à un pH de

12,5 et constitue ainsi une des **barrières acido-basiques majeures** lors de la dégradation par lixiviation.

Comme le montre la Figure 7, la portlandite cristallise sous forme de plaquettes hexagonales.

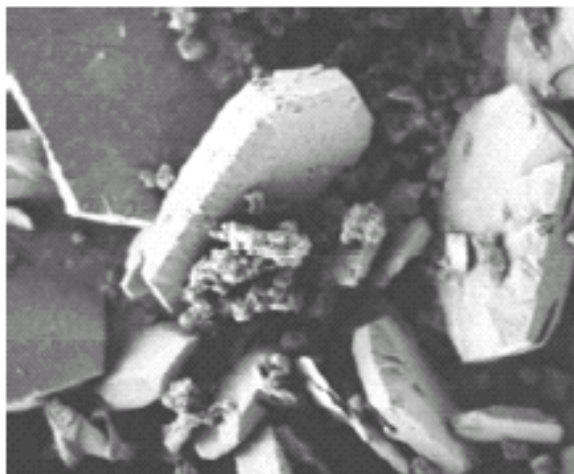
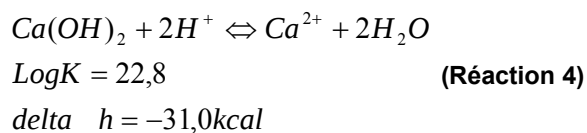


Figure 7 : Cliché MEB des cristaux de portlandite ([GMI03]).

De nombreuses études ont été consacrées à la portlandite et ce, dans des conditions très variables ([BOU96]). Expérimentalement, on observe que **l'augmentation de la température entraîne une diminution de la solubilité de la portlandite**. Les données thermodynamiques (issues des travaux de Nordstrom *et al.* ([NOR90]) choisies pour la portlandite sont :



La Figure 8 représente l'évolution du pH et de la concentration en solution de Ca^{2+} en fonction de la température.

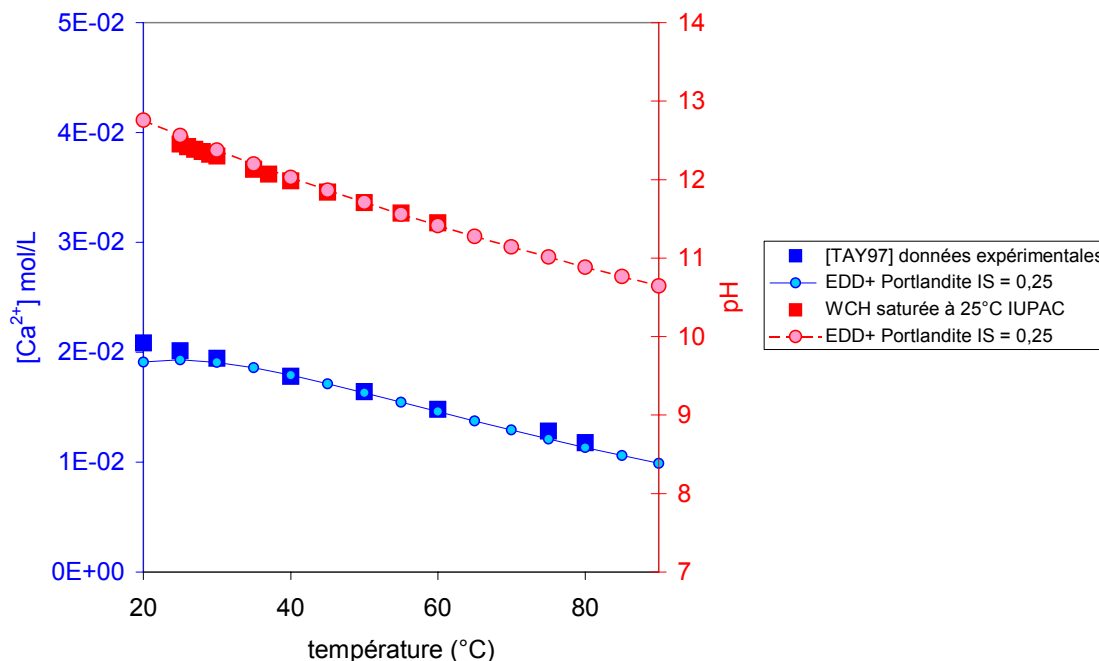


Figure 8 : Evolution des valeurs expérimentales issues de la littérature du pH et de $[Ca^{2+}]$ d'une solution de portlandite en fonction de la température comparées aux valeurs calculées dans cette étude.

Cette évolution a été calculée en utilisant le code géochimique PHREEQC ([PAR99]) et la base de données de l'annexe 3. Nous avons simulé l'ajout de l'eau pure, exempte de carbonate, à la portlandite (avec un indice de saturation, IS^1 , de 0,25). Cette série est nommée « EDD + portlandite $IS = 0,25$ » sur la Figure 8. Nous avons choisi un indice de saturation de 0,25 afin de maintenir un même état de saturation de la suspension quelle que soit la température et afin de refléter au mieux les résultats de la littérature présentés sur ce graphique. Ces valeurs calculées à partir du code géochimique PHREEQC ont été comparées d'une part, avec l'évolution du pH en fonction de la température fournie par Radiometer Analytical® et, d'autre part, avec une compilation de données expérimentales rassemblée par Taylor ([TAY97], [BAS34], [HED55], [BAT56], [LEA71]). Les données fournies par Radiometer Analytical sont certifiées IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), *i.e.* les valeurs de pH de l'étalon « pH12,45 » ont été mesurées expérimentalement avec un pHmètre haute résolution à différentes températures (de 0°C à 60°C). L'étalon « pH12,45 » correspond au filtrat d'une suspension saturée en portlandite à 25°C (WCH). Ainsi, comme le montre le graphique de la Figure 8, le pH d'une solution de portlandite et la concentration en calcium diminuent en fonction de la température. La comparaison entre les données expérimentales et les données modélisées sont en bon accord. De plus, à l'aide de ce calcul, nous avons pu valider l'utilisation de l'étalon « pH12,45 » pour des températures supérieures à 60°C, même si cette utilisation n'est pas

¹L'indice de saturation, noté IS , correspond au $\log(Q/K_s)$, où K_s représente la constante de l'équilibre de solubilité et Q correspond au monôme des activités des espèces en solution. Lorsque $IS = 0$, la solution et la phase solide sont à l'équilibre (solution saturée). Lorsque $IS > 0$, la solution est « sur-saturée » par rapport au solide. Lorsque $IS < 0$, la solution est « sous-saturée » par rapport au solide.

recommandée par Radiometer Analytical®. Les déviations entre les données expérimentales et les données calculées peuvent être associées aux incertitudes liées à chaque technique d'analyse. En effet, l'erreur relative entre les valeurs calculées et les données expérimentales ne dépasse pas dans les deux cas 10 % soit 0,1 unité pH ou encore $9,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L pour les concentrations en calcium.

Concernant la diminution du pH avec la température, nous avons effectué un autre calcul à l'aide de PHREEQC. Nous avons simulé un ajout de 0,04 mole de NaOH à un litre d'eau pure à 25°C, puis un chauffage à 70°C. Le pH de la solution a été calculé à 12,5 pour 25°C et à 11,3 pour 70°C. La diminution du pH en fonction de la température reflète donc la variation de la constante de dissociation de l'eau. Ainsi, pour les eaux cimentaires tamponnées par la portlandite, la diminution du pH avec la température est contrôlée par l'équilibre de solubilité de la portlandite mais aussi par l'équilibre de dissociation de l'eau.

La diminution de la solubilité de la portlandite avec la température va donc modifier le pH et la concentration en calcium de la solution interstitielle. La diminution des valeurs de pH rend aussi compte de la variation de la constante de dissociation de l'eau avec la température. La stabilité des phases hydratées calcique (les C-S-H et les phases aluminates) sera alors modifiée du moment où leurs solubilités sont influencées par ces deux paramètres. De plus, le pH et la concentration en calcium contrôlent la solubilité de certains radionucléides par la précipitation de nouvelles phases (par exemple : $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Enfin, il semble qu'il n'ait pas été décrit dans la littérature une modification morphologique de la portlandite avec la température. C'est pourquoi, d'un point de vue structural, les propriétés de rétention de cette phase ne devraient, a priori, pas être modifiées avec la température.

c. Les silicates de calcium hydratés (C-S-H)

▪ Généralités sur les C-S-H

Les phases de C-S-H représentent près de 60 % en masse d'une pâte de ciment hydratée. **Les C-S-H assurent la stabilité physique et chimique du matériau en tant que liant hydraulique.**

Il s'agit d'une famille de composés à stœchiométries variables (de formule générale $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, avec $0,7 < x < 1,8$). La plupart des auteurs suspecte l'existence de plusieurs C-S-H de stœchiométrie, structure et morphologie différentes. Dans la littérature, il existe alors une nomenclature non homogène pour nommer ces composés, ce qui peut conduire à une certaine confusion chez le lecteur. La nomenclature la plus simple consisterait à désigner le C-S-H par son rapport C/S, mais les auteurs ont préféré grouper les C-S-H suivant des critères de structure et de morphologie. Ainsi, Lea ([**LEA71**]) utilise la nomenclature de Bogue ([**BOG53**]) et parle de C-S-H A et B, Taylor ([**TAY97**]) parle de C-S-H (I) et (II) tandis que Nonat et Lecoq ([**NON98**]) considèrent 3 types de C-S-H et proposent l'existence des C-S-H α , β , γ afin de rendre compte de l'évolution des phases du système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

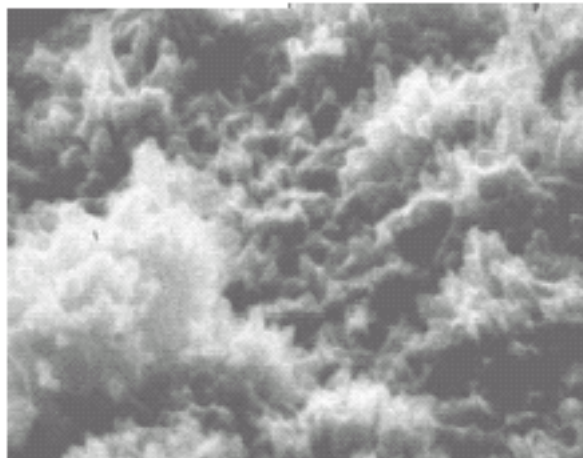


Figure 9 : Cliché MEB d'un gel de C-S-H ([GMI03]).

Les C-S-H possèdent une structure nanocristalline et peuvent s'apparenter à un gel (cf. Figure 9). Ces phases sont donc difficilement identifiables par DRX. Cependant, il existe des C-S-H naturels auxquels on pourra les comparer. Parmi les C-S-H cristallisés, on peut citer : l'*afwillite* ($C_3S_2H_3$) qui possède un $C/S = 1,5$ et la *jennite* ($C_9S_6H_{11}$) qui a un rapport C/S compris entre 1,5 et 2. L'analogue naturel le plus reconnu des C-S-H pauvrement cristallins est la *tobermorite*. En effet, sa structure cristalline a permis par analogie d'élucider en grande partie la structure locale des C-S-H. Trois formes de tobermorite peuvent être distinguées. Chacune est caractérisée par son **degré d'hydratation**, c'est-à-dire par la **taille de son espace interfoliaire** (14, 11 ou 9 Å). En chauffant à 110°C la tobermorite-14Å, on obtient la tobermorite-11Å par perte d'eau. Ce processus est réversible. Si on chauffe à 300°C, on peut encore diminuer l'espace interfoliaire jusqu'à 9 Å et obtenir la tobermorite correspondante. Ce processus est alors irréversible. Deux descriptions structurales sont essentiellement disponibles dans la littérature : la structure d'Hamid [HAM81] et celle de Merlino [MER99], [MER00], [MER01].

Hamid ([HAM81]) compare la *tobermorite* à un C-S-H cristallisé de rapport $C/S = 0,83$. Il a proposé la structure résolue par DRX à partir d'un monocristal et représentée par la Figure 10. La maille déterminée par Hamid est monoclinique, de paramètres $a_m = 6,69$ Å, $b_m = 7,39$ Å et $c_m = 22,779$ Å.

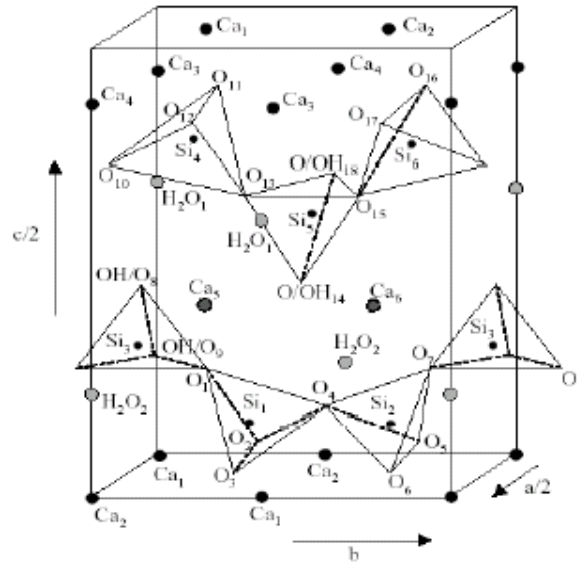


Figure 10 : Vue tridimensionnelle de la structure de la tobermorite 11 Å ([HAM81]).

Il s'agit **d'une structure en feuillets**. Chaque feuillet est borné par deux plans de CaO. Ces deux plans de CaO sont distants du paramètre de maille c . On définit alors la distance interfoliaire $c/2$. Les chaînes infinies de silicates se trouvent à l'intérieur du feuillet et recouvrent les deux faces d'un plan de calcium. Les atomes de calcium de ce plan sont reliés par les atomes d'oxygène des silicates. On peut remarquer la présence dans l'espace interfeuillet d'un certain nombre d'atomes de calcium ainsi que des molécules d'eau. La présence de ces atomes de calcium dans les feuillets permet alors de décrire différentes formules pour la tobermorite, selon l'occupation de l'interfeuillet donc de son rapport C/S. La formule moyenne de la tobermorite naturelle est $\text{Ca}_{4,5}[\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3].2\text{H}_2\text{O}$; $\text{C/S} = 0,75$.

Plus récemment, une autre structure de la Tobermorite 11 Å a été proposée par Merlino *et al.* ([MER99]), représentée par la Figure 11.

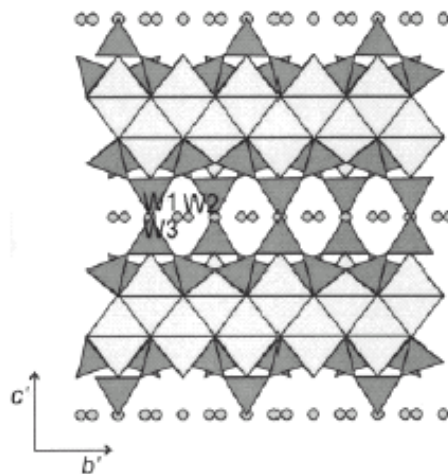


Figure 11 : Structure de la tobermorite 11 Å, ([MER99]).

La structure proposée par Merlino *et al.* ([MER99]) se base sur la structure en feuillet proposée par Hamid. Cependant, il propose l'introduction d'une variante : la présence de chaîne de wollastonite (CS) *via* des liaisons interfeuillets entre les tétraèdres SiO_4 dans la structure de la tobermorite 11 Å. La structure de la tobermorite 14 Å proposée par Merlino ([MER00]) résolue par DRX sur un monocristal dérive de celle de la tobermorite 11 Å. Très récemment Bonaccorsi *et al.* ([BON05]) publient les données structurales de ce cristal. La maille ainsi déterminée est monoclinique, de paramètres $a_m = 6,735 \text{ Å}$, $b_m = 7,425 \text{ Å}$ et $c_m = 27,985 \text{ Å}$.

- Influence de la température sur la structure des C-S-H

Barbarulo ([BAR02]) a préparé des C-S-H en fonction de la température (20, 50 et 85°C) et en faisant varier le protocole expérimental. Une série de C-S-H est issue d'une suspension de CaO et de SiO_2 (avec un rapport C/S variable) agitée quotidiennement pendant un mois et une deuxième série de C-S-H a été obtenue à partir d'une suspension de C_3S agitée mécaniquement pendant 1 semaine.

L'auteur a ensuite caractérisé les solides obtenus par DRX. L'étude du solide par DRX donne accès par la position des raies de Braggs à certains paramètres de maille. En effet, la distance vers $2\theta = 7,5^\circ$ est indexée (002) et correspond à des réflexions sur des plans (a,b) distant de $c/2$, la distance interfoliaire ([KLU96]). **La position de la raie (002) indique donc la taille de l'interfeuillet**, si on suppose que l'empilement des plans de calcium et des chaînes de silicate est incompressible.

Klur ([KLU96]) a étudié plusieurs séries de C-S-H à température ambiante dont les rapports C/S varient de 0,7 à 1,5. Globalement, la distance interfoliaire diminue de 1,38 nm (pour le C/S = 0,7) à 1,21 nm (pour C/S = 1,5). Ces mesures ont montré **un changement brutal de structure autour du C-S-H de C/S = 1,0**.

Dans les travaux de Barbarulo, l'étude du pic attribué à (hkl) [002] a permis d'observer que la distance interfoliaire diminue avec le rapport C/S à 20°C et à 85°C et que cette distance augmente avec la température. Barbarulo en déduit que **la synthèse en température augmenterait la cristallinité des C-S-H** traduisant une meilleure définition de la raie (002). De plus, l'effet inverse a été remarqué pour les C-S-H de C/S > 1,0. Cet élargissement de la raie (002) avec la température est expliqué par Barbarulo par le fait que l'agitation thermique dans la suspension pourrait conduire à une destruction partielle de l'ordre à longue distance. Même si une meilleure cristallinité est observée, aucun des C-S-H préparés n'a été identifié par DRX par une phase parfaitement cristallisée type jennite, afwillite ou tobermorite.

Courault ([COU00]) a étudié des phases C-S-H synthétisées en température par DRX. Les solides de rapport C/S différents ont été préparés suivant 2 protocoles (en suspension ou en pastille immergée), à partir de deux types de réactifs (CaO-SiO_2 ou C_3S) et pour deux conditions de synthèse (agitation à 25°C pendant 3 semaines ou à 90°C pendant 1 semaine). Il apparaît alors, selon les protocoles de synthèse des C-S-H et leur rapport C/S, des traces de phases cristallisées mélangées aux phases C-S-H plus amorphes. Dans le cas des pastilles immergées, la tobermorite ($\text{C/S}_{\text{initiaux}}$ de 0,83-1,31) et la jennite ($\text{C/S}_{\text{initiaux}}$ de 1,11) ont pu être identifiées. L'afwillite ($\text{C/S}_{\text{initiaux}}$ de 1,7-1,8) est présente dans le cas des suspensions enrichies en portlandite. Courault considère la présence de ces traces de C-S-H cristallisés comme des artefacts expérimentaux puisque non identifiées systématiquement. Cependant, on peut se demander si ces différences de cristallisation des C-S-H ne peuvent pas être expliquées par des cinétiques lentes ?

Glasser *et al.* ([GLA03]) notent la transformation en tobermorite (11 Å et 14 Å) et en afwillite des gels de C-S-H de différents C/S (préparés à partir de Ca(OH)_2 et Aerosil300) et maintenus durant 730 jours dans de l'eau à 55°C. Nous avons supposé que les suspensions n'ont pas été agitées puisque les auteurs n'ont précisé aucune condition particulière d'agitation en température. Si on se réfère à ces travaux, les réactifs, le mode d'agitation et

la température semblent jouer un rôle moindre par rapport à la cinétique qui apparaît être le facteur dominant pour l'obtention de C-S-H cristallisés.

▪ Influence de la température sur la solubilité des C-S-H

Concernant la solubilité des C-S-H, les données de la littérature sont nombreuses pour les travaux effectués avec les C-S-H à température ambiante. Ce qui n'est plus le cas pour des températures plus élevées. Les Figure 12 et Figure 13 proposent une vue d'ensemble (non exhaustive pour les données à 25°C) des travaux ayant déterminé les concentrations de Ca et de Si en solution et ayant mesuré (ou calculé) le rapport C/S des solides obtenus. Il s'agit des deux représentations les plus fréquemment utilisées par les auteurs à savoir : $C/S = f([Ca])$ et $\text{Log}([Si]) = f([Ca])$. Concernant les données en température, ce sont (*a priori*) les seules que nous avons pu recenser.

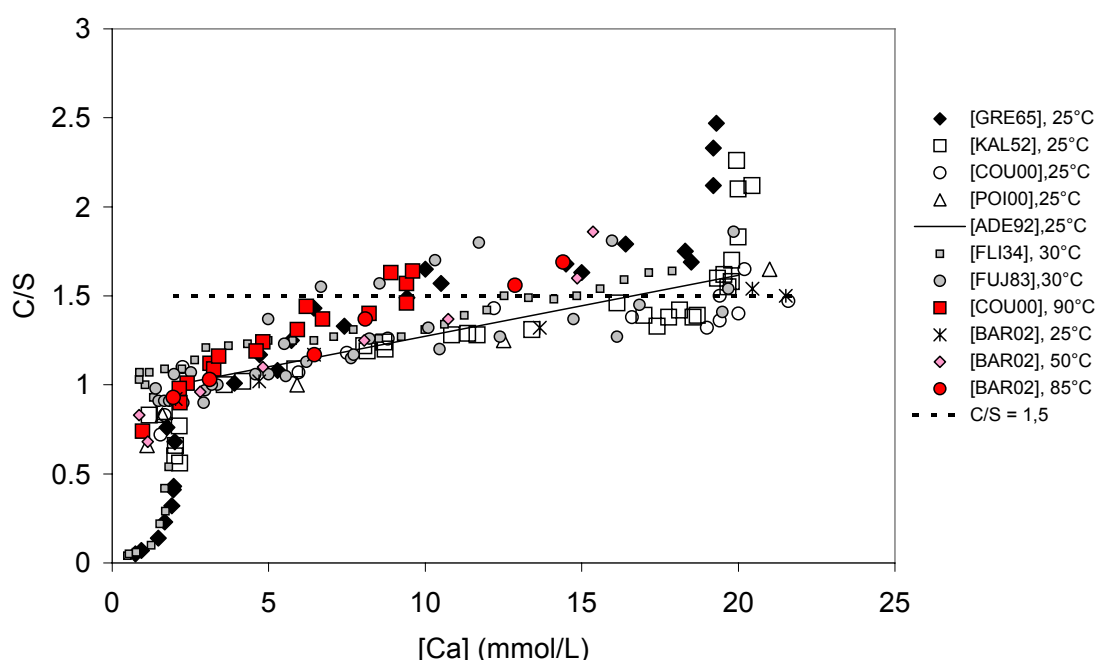


Figure 12 : Revue des résultats expérimentaux de l'évolution du rapport C/S en fonction de la concentration en calcium en fonction de la température.

Concernant les données à température ambiante, quelle que soit la méthode de préparation du solide (par précipitation, par hydratation de C_3S ...) la technique d'analyse des ions en solution et la méthode de détermination du C/S du solide, l'évolution du C/S en fonction de la concentration en calcium en solution suit une même tendance entre les différentes études. Adenot ([ADE92]) propose de rendre linéaire cette évolution pour les concentrations de calcium en solution variant de 2 à 20 mmol/L. Pour des températures supérieures à l'ambiante, pour un rapport C/S de 1,5, la concentration en calcium en solution diminue de 16 mmol/L à 25°C à 9 mmol/L à 90°C (Cf. la série nommée « C/S=1,5 » de la Figure 12). Ceci est expliqué par les auteurs par la solubilité inverse de la portlandite avec la température. On peut alors s'attendre (tout comme la portlandite) à ce que le pH de la solution d'équilibre diminue avec la température. Les mesures de la concentration en

silicium en solution restent plus controversées. En effet, à température ambiante, il existe des dispersions concernant la courbe de solubilité des C-S-H (Cf. Figure 13). Cette dispersion peut être attribuée au mode opératoire d'obtention des C-S-H (température mal contrôlée, diversité des réactifs, carbonatation des échantillons...) mais aussi à l'étape d'analyse des ions en solutions. Par exemple, le dosage de la silice peut se révéler délicat pour des particules de tailles colloïdales. De plus, la précipitation de la calcite lors du prélèvement peut biaiser les analyses en calcium des solutions d'équilibre. Puisque les données à température ambiante peuvent facilement être biaisées, **les données en températures sont alors d'autant plus difficiles à obtenir** et peuvent rendre **l'interprétation plus délicate**. Ainsi, pour les données de Barbarulo ([BAR02]) et Fuji ([FUJ81]), la température semble avoir peu d'influence sur la concentration du silicium en solution. Par contre, Courault ([COU00]) observe une augmentation de la concentration du silicium avec la température. Cette apparente contradiction illustre la difficulté à doser des solutions à température élevée. Puisque l'analyse se fait à température ambiante, il est possible qu'une phase précipite et fausse la mesure ([BAR02]). Dans le cadre de notre étude, les prélèvements seront effectués en température et dilués le plus rapidement possible avant analyse.

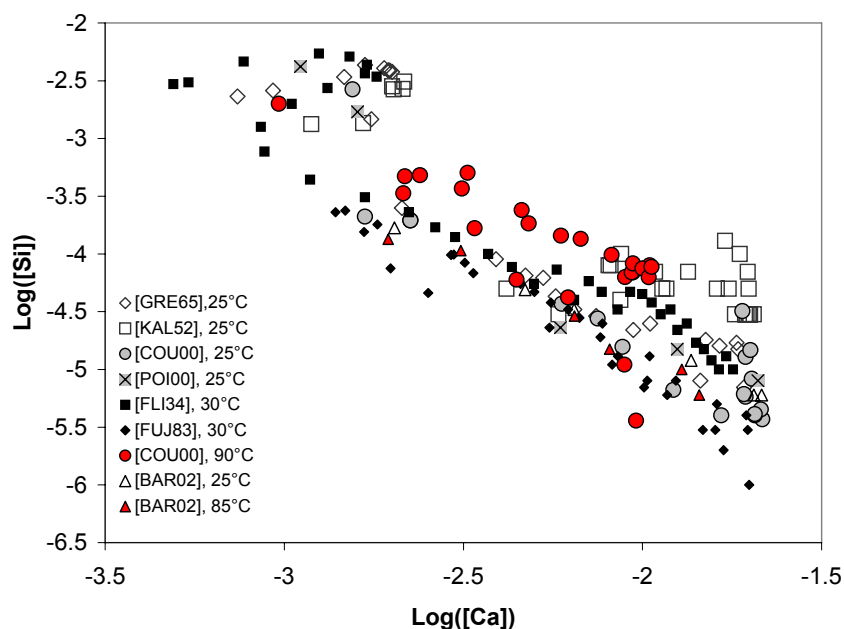
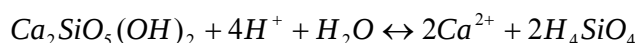


Figure 13 : Revue des résultats expérimentaux de l'évolution du $\log([Si])$ en fonction du $\log([Ca])$ en fonction de la température.

Adenot ([ADE92]) utilise un modèle discret de dissolution pour expliquer l'évolution de la concentration en calcium en fonction du rapport C/S. Ce modèle est basé sur une approche empirique. Il a décomposé la courbe « $C/S = f([Ca])$ » en marches successives et modéliser chaque pallier à partir d'un produit de solubilité apparent qui est fonction du C/S. Le modèle proposé par Adenot n'a pas pour objectif la représentativité des phénomènes mais plutôt permet d'approcher au mieux les courbes d'évolution des concentrations en solution.

Une deuxième approche, basée cette fois sur des équilibres thermodynamiques, relie la dissolution non congruente des C-S-H aux équilibres solution/solution solide. Les travaux de références concernant cette approche de la solubilité des C-S-H par solution solide sont les travaux de Berner ([BER88]). Dans son approche, il considère que les produits de solubilité sont fonction du C/S et peuvent être calculés à partir d'équations empiriques. De plus, il considère que les C-S-H constituent une solution-solide non idéale d'au moins deux pôles.

Le modèle proposé par Nonat ([NON04]) repose sur une série de travaux visant à utiliser la structure des C-S-H pour mieux appréhender les phénomènes liés à la solubilité ([LEC93], ([NON98], [COU00], [NON04], [BAR02]). Il considère que la structure des C-S-H peut être assimilée à la structure proposée par Hamid ([HAM81]). De plus, la description des C-S-H consiste à considérer un C-S-H de C/S = 1 comme point de départ du modèle ($\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_2$). L'équilibre utilisé par Courault, Barbarulo et Nonat est le suivant :



$$\log K_{20^\circ\text{C}} = -30,0[\text{BAR02}]$$

$$\log K_{25^\circ\text{C}} = -29,6[\text{COU00}]$$

L'évolution du C/S (particulièrement pour les C-S-H- β *i.e.* de $1 < \text{C/S} < 1,5$) est prise en compte d'une part, par la précipitation/dissolution du C-S-H de base et d'autre part, par la prise en compte de réactions de complexation de surface. La particularité du modèle proposé par Nonat ([NON04]) consiste à mettre en avant le caractère lamellaire des C-S-H donc de faire intervenir la chimie de surface (ce qui est légitime si on considère que la surface interne et externe du matériau est en contact avec la solution d'équilibre). Nonat ([NON04]) propose les mêmes équilibres que Courault ([COU00]) mais ne renseigne pas le lecteur sur la valeur des constantes utilisées.

L'utilisation de modèles type complexation de surface se justifie en considérant les sites réactifs à la surface des C-S-H : **les sites silanols**. Pour cela, la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) utilisant principalement les noyaux ^{29}Si , ^{17}O et ^1H s'est révélée très utile dans l'étude de la structure des C-S-H. Le tétraèdre SiO_4 constitue une unité élémentaire de l'architecture des silicates. Ces unités peuvent se connecter de différentes façons (Cf. Figure 14).

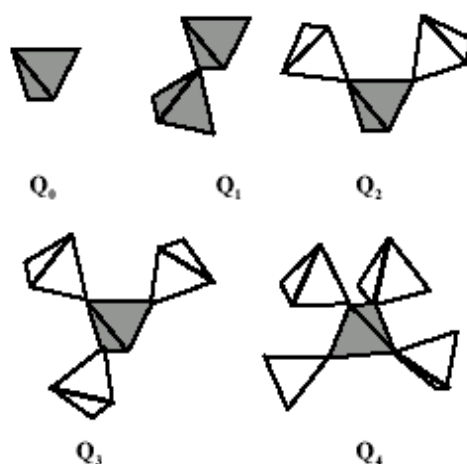


Figure 14 : Nomenclature RMN des différentes possibilités de connexions des tétraèdres ([KLU96]).

Dans la nomenclature RMN usuelle, les tétraèdres isolés (ou monomères) sont appelés Q_0 , les tétraèdres connectés à un seul autre sont des Q_1 , les tétraèdres à l'intérieur d'une chaîne sont des Q_2 , les tétraèdres partageant trois sommets avec d'autres tétraèdres sont des Q_3 , enfin ceux qui sont liés à quatre autres tétraèdres sont des Q_4 . La répulsion électrostatique $Si^{4+}-Si^{4+}$ empêche les tétraèdres de se coordonner par les faces ou les côtés. De plus, les chaînes de tétraèdres possèdent un motif de répétition à trois unités appelé « dreierket » induit par la coordination avec les ions calcium. Dans cette configuration, deux des trois tétraèdres du motif partagent chacun deux de leurs atomes d'oxygène avec un plan de calcium tandis que le troisième n'en partage aucun et possède deux hydroxyles. Ce dernier tétraèdre est qualifié de « pontant ».

Dans cette configuration, les tétraèdres pontants (Q_{2p}) et les tétraèdres de fins de chaînes (Q_1) possèdent des atomes d'oxygène non partagés porteurs de charges négatives. Ils forment alors **les sites silanols (notés $>SiOH$)**. Le défaut de charge des sites silanols est alors compensé par des protons ou des ions calcium de la solution. **Cette charge globale de surface confère aux C-S-H leur capacité à fixer des espèces anioniques ou cationiques présentes en solution.**

Viallis ([VIA01]) a déterminé le point isoélectrique par mesure de potentiel zêta pour une concentration en calcium de 2 mmol/L. **La charge de surface est négative pour $C/S < 1$ (majorité des sites de surface sous la forme $>SiO^-$, meilleure affinité pour un cation) et est positive pour $C/S > 1$ (spéciation des sites de surface dominée par $>SiOCa^+$, meilleure affinité pour un anion)**, conformément aux conclusions de Nachbaur *et al.* ([NAC98]), Pointeau ([POI00]) et Viallis ([VIA01]). A partir de ces mesures de potentiel zêta, Viallis ([VIA01]) proposent un jeu de constantes pour la modélisation des équilibres de surface des C-S-H (Cf. le tableau suivant). Pointeau ([POI00]) obtient *via* titrage acide-base les constantes des réactions de protonation / déprotonation des sites de surfaces des C-S-H. Les résultats de Viallis et Pointeau sont cohérents.

Tableau 2 : Modélisation à température ambiante des équilibres de surface des C-S-H ([POI00], [VIA01]).

Equilibre	$\log K_{25^\circ C}^0$	Auteurs
$\equiv SiOH \leftrightarrow \equiv SiO^- + H^+$	-12,3	[VIA01]
	$-12,0 \pm 0,2$	[POI00]
$\equiv SiOH + Ca^{2+} \leftrightarrow \equiv SiOCa^+ + H^+$	-9,4	[VIA01]
	$-9,2 \pm 0,2$	[POI00]

En utilisant le modèle de complexation de surface, Courault ([COU00]) fait intervenir six équilibres de surface en distinguant la surface interne et externe des C-S-H. Son modèle permet de rendre compte de l'évolution à 20°C des solutions d'équilibre des C-S-H (en terme de C/S , pH, $[Ca]$ et $[Si]$).

Barbarulo ([BAR02]) a complexifié le modèle de Courault en y ajoutant sept nouveaux équilibres de surface. Il a, de plus, déterminé les constantes pour ces équilibres de surface à 20°C et à 85°C, puis interpolé les valeurs des constantes à 50°C grâce à la relation de Van't Hoff (Cf. Equation 2).

$$\frac{\partial(\ln(K_r^0))}{\partial T} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (\text{Équation 2})$$

Nous avons choisi de présenter les valeurs de $\log K^0$ pour ces équilibres en interpolant les résultats de Barbarulo ([BAR02]) pour une température de 25°C. Pour cela, nous avons calculé la valeur de ΔH_r^0 à l'aide de la relation de Van't Hoff et considéré que l'enthalpie est constante (Cf. l'Equation 2, l'Equation 3 et l'Equation 4).

$$\Delta H_r^0 = \frac{R \ln(10) * [\log(K_{358,15K}^0) - \log(K_{293,15K}^0)]}{\left(\frac{1}{293,15} - \frac{1}{358,15}\right)} \quad (\text{Équation 3})$$

$$\log K_{298,15K}^0 = \log K_{293,15K}^0 + \frac{\Delta H_r^0}{R \ln(10)} * \left(\frac{1}{293,15} - \frac{1}{298,15}\right) \quad (\text{Équation 4})$$

Pour ces équations, T représente la température (en kelvin), R la constante des gaz parfaits (8,31441 J.mol⁻¹.K⁻¹), K_r^0 la constante d'équilibre de la réaction et ΔH_r^0 la différence d'enthalpie.

Les équilibres proposés par Barbarulo ([BAR02]) et les constantes thermodynamiques recalculées à 25°C sont reportés dans le tableau suivant.

Le modèle de Barbarulo permet de rendre compte de **l'évolution des surfaces avec la température**, ce qui n'est pas le cas des autres modèles. L'inconvénient, c'est qu'il a introduit **un nombre important de paramètres ajustables (treize équilibres contre deux équilibres proposés par Viallis ([VIA01]))**.

Tableau 3 : Constantes thermodynamiques interpolées à 25°C à partir du modèle de Barbarulo ([BAR02]).

Equilibre	$\log K_{25^\circ\text{C}}^0$	ΔH_r^0 (kcal/mol)
$\equiv\text{SiOH} \leftrightarrow \equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$	9,45	0
$\equiv\text{SiOH} + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{SiOCa}^+ + \text{H}^+$	-6,65	-3,8
$\equiv\text{SiOH} + \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \equiv\text{SiOCaOH} + 2\text{H}^+$	-22,74	28,8
$2(\equiv\text{SiOH}) + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{SiO})_2\text{Ca} + 2\text{H}^+$	-21,90	23,7
$2(\equiv\text{SiOH}) + \text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow (\equiv\text{SiO})_2\text{Si(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	6,64	-5,2
$2(\equiv\text{SiOH}) + \text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow (\equiv\text{SiO})_2\text{Si(OH)O}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-2,81	-5,2
$2(\equiv\text{SiOH}) + \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{SiO})_2\text{Si(OH)OCa}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-0,01	-8,9
$2(\equiv\text{SiOH}) + \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{SiO})_2\text{Si(OH)O-CaOH} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-16,10	23,7
$2(\equiv\text{SiOH}) + \text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow (\equiv\text{SiO})_2\text{Si(O}^-)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-12,26	-5,2
$2(\equiv\text{SiOH}) + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{SiO})_2\text{Si(OCa}^+)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-6,66	-12,7
$2(\equiv\text{SiOH}) + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{SiO})_2\text{Si(OCaOH)}_2 + 4\text{H}^+$	-38,84	52,5
$2(\equiv\text{SiOH}) + \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{SiO})_2\text{Si(OCaOH)O}^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$	-25,55	23,7
$2(\equiv\text{SiOH}) + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{SiO})_2\text{Si(OCaOH)OCa}^+ + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$	-22,75	19,9

Les phases de C-S-H voient leur solubilité, leur taux d'hydratation (coefficient stœchiométrique correspondant au nombre de molécules d'eau libre et/ou liée dans les C-S-H) ainsi que leur structure cristallographique influencés par les variations de température. Comme la rétention de nombreux radionucléides semble être contrôlée par les C-S-H dans les matériaux cimentaires (césium, uranium...), la formation de C-S-H cristallisés et la polymérisation des chaînes silicates sous l'élévation de température pourrait donc modifier de façon non négligeable les propriétés de rétention des pâtes.

d. Les phases aluminates.

Les phases aluminates représentent pour un ciment de type Portland approximativement 20% en masse de la pâte. Elles regroupent les phases de type sulfoaluminate (l'ettringite et l'AFm) et les phases de type aluminat de calcium hydraté tel que l'hydrogrenat (C_3AH_6).

- L'ettringite (AFt)

L'ettringite cristallise sous forme d'aiguilles caractéristiques comme le montre le cliché de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la Figure 15.

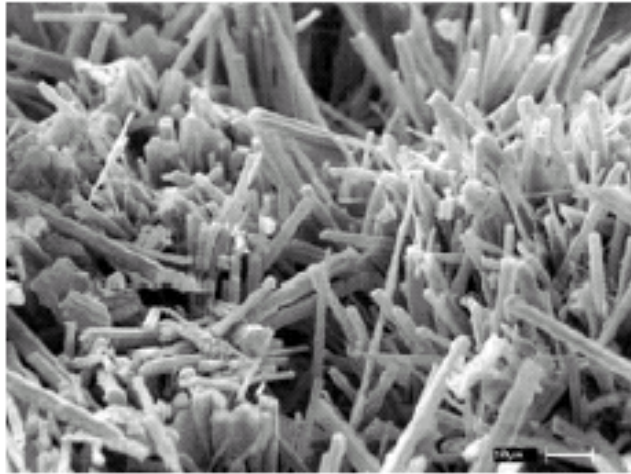


Figure 15 : Clichés MEB de cristaux d'ettringite, ([GMI03]).

Concernant sa structure cristalline, l'ettringite cristallise dans le système hexagonal. Comme le montre la Figure 16, elle est constituée de colonnes qui sont un empilement d'octaèdres $Al(OH)_6^{3-}$ (en rouge) et de polyèdres de CaO (en bleu). De plus, l'intérieur de ces colonnes disposées en hexagone constitue les canaux de l'ettringite. Ces canaux contiennent des sulfates (en jaune) et des molécules d'eau (en gris).

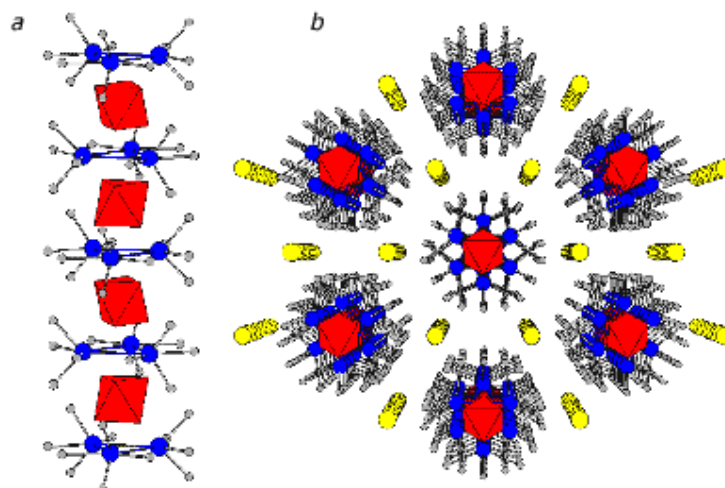


Figure 16 : Structure d'une colonne de l'ettringite (a)
Vue des canaux de l'ettringite (b) ([EMA01]).

L'élévation de température a également pour effet de **dissoudre l'ettringite**. Barbarulo ([BAR02]) a étudié le comportement de différents types de mortier, subissant ou non un cycle de température (85°C) à l'hydratation puis un autre cycle "tardif" de température (85°C). L'auteur observe effectivement **la dissolution de l'ettringite (AFt) lors de l'élévation de température à 85°C. L'ettringite (re)précipite ensuite lors du retour à la température ambiante (ettringite secondaire)**.

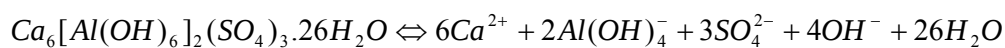
La précipitation de l'ettringite après retour à température ambiante, observée dans l'étude de Barbarulo ([BAR02]), semble être contradictoire avec les observations de Paul & Glasser ([PAU00]). Ces derniers ont observé, après une cure hydrothermale à 85°C pendant plus de 8 ans, que l'ettringite n'était plus représentée dans le cortège minéralogique de la pâte de ciment (CEM I) et ce, même après un retour à température ambiante pendant 2 ans. Ainsi, seules les phases d'hydrogénéat étaient présentes. Les auteurs ont alors conclu que **l'ettringite (re)précipite uniquement si il n'y avait pas suffisamment de phases hydrogénéat initialement formées en température**.

D'après les calculs thermodynamiques réalisés dans des systèmes $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (voir les articles de Damidot *et al.* [DAM92] et [DAM93]), la dissolution de l'ettringite semble être corrélée à la formation du monosulfoaluminate de calcium (AFm).

Barbarulo observe cependant que **la dissolution de l'AFt n'induit pas forcément la formation de l'AFm**. La formation de l'AFm n'a en fait lieu que pour les matériaux ayant préalablement subi une expansion (soit une (re)précipitation d'AFt). De plus, lors du retour à la température ambiante, l'AFm se dissout tandis que l'AFt (re)précipite.

Glasser *et al.* ([GLA92a]) montrent que de l'ettringite en suspension dans de l'eau distillée (0,5 g pour 50 ml) pendant un mois reste stable à 25°C, 55°C et 85°C. Les auteurs suggèrent alors que **la cinétique de la transformation de l'ettringite en AFm semble être (au moins) plus longue que 30 jours**.

Perkins *et al.* ([PER99]) ont étudié la solubilité de l'ettringite de 5°C à 75°C. En ce qui concerne la solubilité de l'ettringite, on peut alors considérer l'équilibre suivant :



$$\text{Log}_K = -44,9 \pm 0,3$$

$$\Delta_h = 204,6 \pm 0,6 \text{ kJ/mol} (48,9 \text{ kcal/mol})$$

Les mesures de solubilité ont été effectuées en précipitant ou en dissolvant de l'ettringite en fonction du pH de la solution de contact (10,5, 11,5, 12,0 et 12,5). Quel que soit le pH, les données de solubilités sont les mêmes.

Nous avons utilisé les constantes thermodynamiques de Perkins et représenté sur la Figure 17 les données pour une solution à l'équilibre avec de l'ettringite (IS = 0) en fonction de la température.

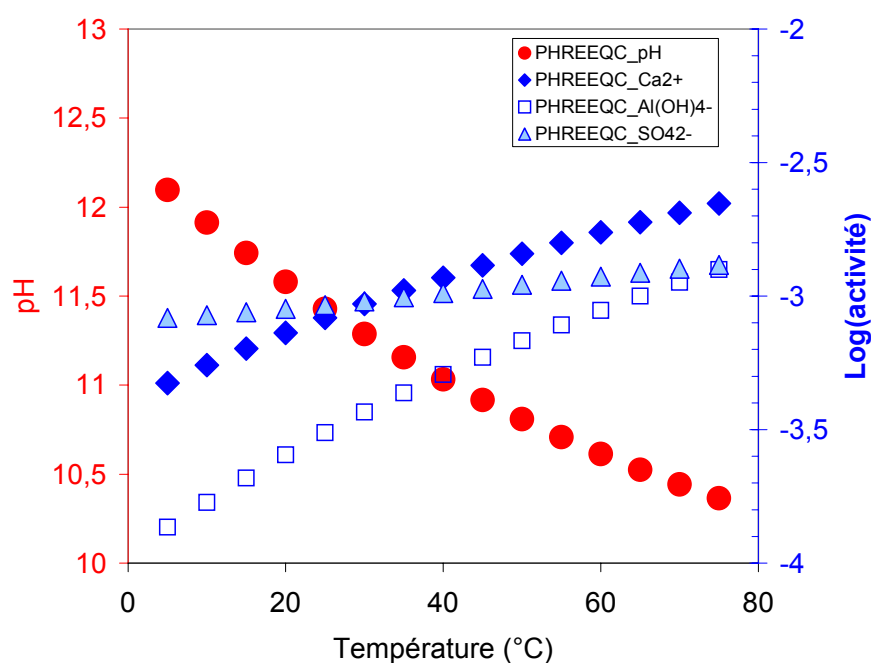


Figure 17 : Evolution en fonction de la température des données de solubilité calculées de l'ettringite à partir des constantes thermodynamiques issues de Perkins *et al.* ([PER99]).

Les caractéristiques initiales de cette solution sont : $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 11,43$; $[\text{Ca}] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[\text{S}] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[\text{Al}] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ et $[\text{Na}] = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Comme le montre le graphique, plus la température augmente, plus le pH diminue et plus les activités des espèces en solution augmentent (donc plus l'ettringite se dissout).

▪ Le monosulfoaluminate de calcium (AFm)

Comme le montre la Figure 18 (a), l'AFm est constituée d'un empilement de feuillets.

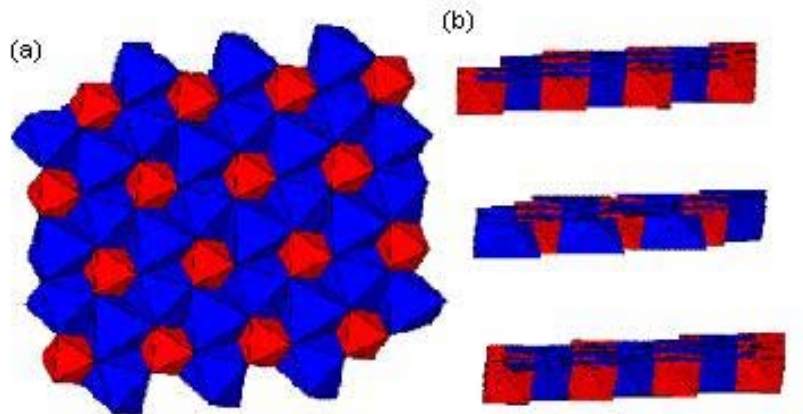


Figure 18 : Structure de l'AFm, (a) vue d'ensemble et (b) structure des feuillets ([EMA01]).

Chaque feuillet (Cf. Figure 18 (b)) est constitué d'une succession d'octaèdres de $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ (en rouge) et de $\text{Ca}(\text{OH})_6^{4+}$. Les anions sulfate et les molécules d'eau sont insérés à l'intérieur de ces feuillets.

La Figure 19 représente des clichés MEB d'une phase d'AFm synthétique ([BAU02]).

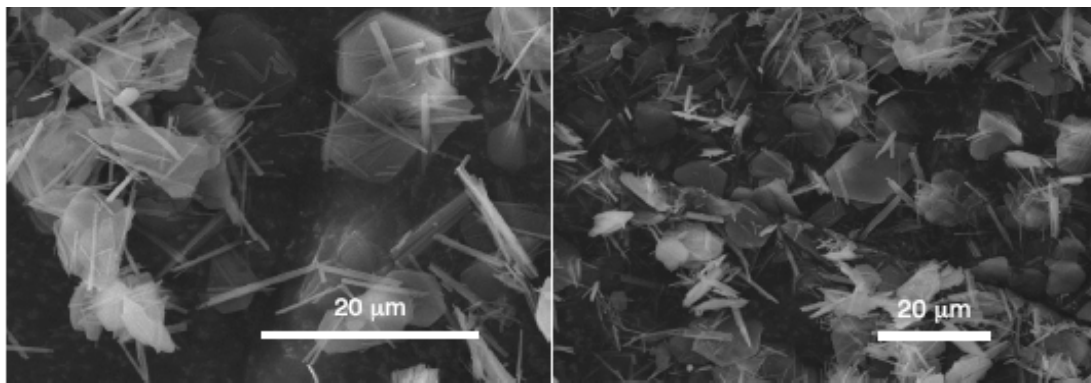
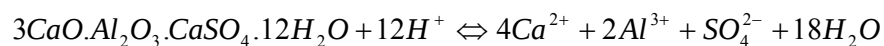


Figure 19 : Clichés MEB de l'AFm synthétique ([BAU02]).

Cette phase cristallise donc généralement sous forme de plaquettes. Cependant, il n'a pas été reporté dans la littérature un protocole de synthèse permettant d'obtenir cette phase à l'état pur. Elle présente toujours des impuretés d'ettringite (en forme d'aiguilles sur la Figure 19).

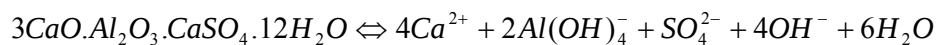
Les données de solubilité de l'AFm ont été extraites des travaux de Atkins *et al.* ([ATK93]).



$$\text{Log}_K = -72,9$$

$$\Delta H = 134 \text{ kcal/mol}$$

Pour cette même phase, Thomas *et al.* ([THO03]) proposent l'équilibre de solubilité suivant :



$$\text{Log } K = -29,43$$

$$\Delta h = 45,57 \text{ kJ / mol} (10,89 \text{ kcal / mol})$$

Compte tenu des constantes thermodynamiques de l'AFm, le même type d'évolution des concentrations en solution est attendu entre l'AFm et l'ettringite en fonction de la température.

- Les aluminates de calcium hydratés

Concernant les aluminates de calcium hydratés, le **C₃AH₆** (Cf. Figure 20) est le composé le plus stable à température ambiante du système **CaO-Al₂O₃-H₂O**. Il serait donc le seul hydrogrenat (noté HG) à être majoritaire lors de l'hydratation d'une pâte de ciment CEM I. Des études montrent en effet, que l'hydratation du C₃A à température ambiante forme le C₂AH₈ (gehlenite hydratée) et le C₄AH₁₃, lesquels se transforment en C₃AH₆ ([TAY97]).

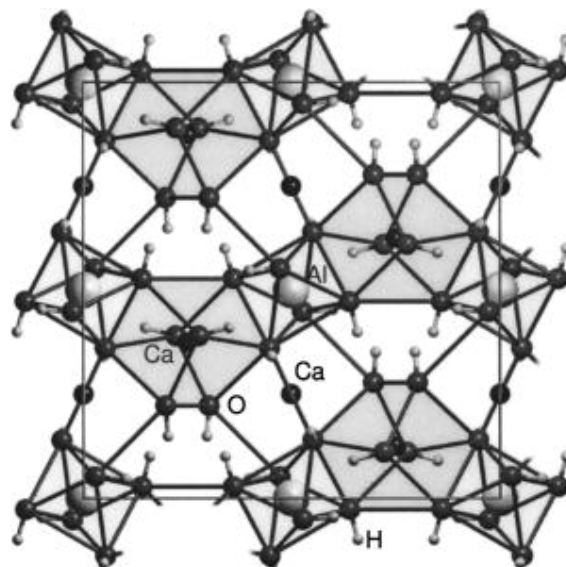


Figure 20 : Vue selon l'axe (001) de la structure cristalline de l'hydrogrenat (C₃AH₆) ([PAS04]).

Les hydrogrenats regroupent les phases de types C₃AH₆, C₃FH₆, C₃AS₃ et C₃FS₃. Comme le montre la Figure 20, la structure cristalline de l'hydrogrenat est cubique. L'affinement de la structure de l'hydrogrenat a été proposé par Cohen-Addad *et al.* ([COH67]). La maille cristalline comporte 96 groupements O-H qui forment autour des cations des octaèdres Al(OH)₆, des dodécaèdres Ca(OH)₈ et des tétraèdres Ca,Al(OH)₄. On peut considérer l'hydrogrenat comme un empilement d'octaèdres Al(OH)₆.

Taylor ([TAY97]) rappelle dans son ouvrage la nomenclature de ces composés. Ainsi, il nomme les hydrogrenats par la série de composés C₃AH₆-C₃AS₃. De même, on appellera *katoïte*, les composés pour qui le rapport SiO₂/Al₂O₃ est inférieur à 1,5 et on appellera *hibschite*, ceux pour qui le rapport SiO₂/Al₂O₃ est supérieur à 1,5. Les domaines de stabilité des hydrogrenats dépendent du système ternaire considéré. Ainsi, C₃AH₆ est présent dans

les systèmes $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (ou C-A-S-H) et $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (ou C-A-s-H).

Barbarulo ([BAR02]) observe la formation de katoïte silicatée, tout comme Wilding ([WIL92]) pour "le système 2 ans à 72°C". Selon les études DRX de Barbarulo, on observe que le pic de katoïte silicatée augmente au cours du temps.

Les diagrammes ternaires, proposés par Glasser *et al.* ([GLA92b]) et concernant le système $\text{CaO-CaSO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 25, 50 et 85°C, déterminent le domaine de stabilité de C_3AH_6 (Cf. Figure 21).

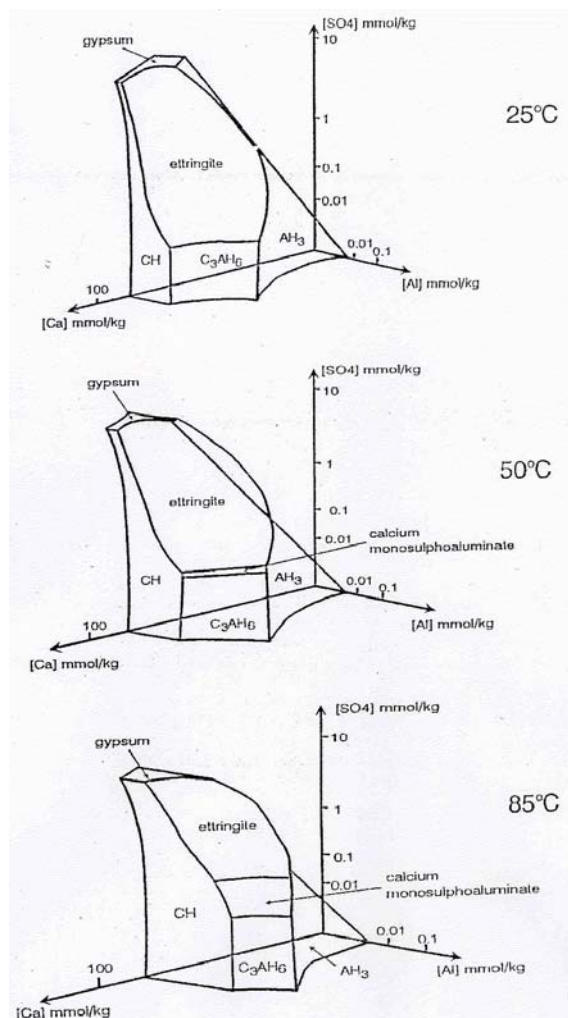


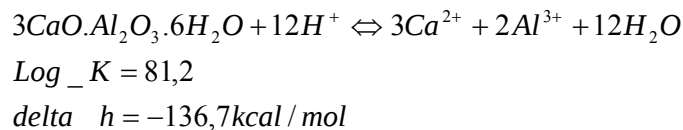
Figure 21 : Domaine de stabilité des phases dans le système C-A-s-H à 25, 50 et 85°C, ([GLA92b]).

Les systèmes C-A-S-H et C-A-s-H ont été étudiés à différentes températures ([ATK93], [DES92], [DES93], [COU00], [DAM92], [SOR95], [TAY97]). Il s'agit de sous systèmes rencontrés principalement pour des ciments ayant des ajouts de cendres volantes (qui ont des compositions très variables, souvent peu stables dans le temps et sont plus ou moins riches en calcium), particulièrement pour les ciments CEM II/A et CEM V/A ou B. Pour les

ciments CEM I, ce type de phase peut être considéré lorsque l'aluminium est présent en quantité suffisante. Dans ce cas, l'aluminium s'insère dans la structure des C-S-H et forme une phase C-A-S-H. Suivant la quantité formée de C-A-S-H (qui est fonction de la quantité initiale de Al_2O_3), cette phase sera plus ou moins détectable par DRX. De même, s'il y reste suffisamment de sulfates, on pourrait avoir la phase C-A-s-H.

De Silva a étudié les phases C-A-S-H issues d'un mélange de métakaolin ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) et de CH entre 25 et 55°C ([DES92], [DES93]). Il a analysé les différentes phases présentes en fonction de la température, de la proportion en CH et de la durée de cure. Avec le temps et la température, ce sont les katoïtes silicatées (C_3ASH_6) qui deviennent stables au détriment du C_4AH_{13} et C_2ASH_8 . Courault ([COU00]) a étudié le système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ à 90°C. Les synthèses ont été effectuées soit à partir de C_3A , C_3S et silice en suspension à 90°C, soit à partir de chaux, de silice et de CA en suspension à 90°C. Les conclusions de ces deux études sont en accord. La phase hydrogrenat est identifiable par DRX pour les échantillons initialement riches en chaux. L'élévation de la température augmente la stabilité de l'hydrogrenat au détriment du C_4AH_{13} et de la gehlenite hydratée.

La phase C_3AH_6 est la phase aluminatée hydratée la plus stable en température. Nous avons considéré l'équilibre et les constantes thermodynamiques suivants proposés par Atkins *et al.* ([ATK93]) pour la solubilité de cette phase aluminatée :



En ce qui concerne les autres phases aluminates, nous avons utilisé le jeu de données proposé par Atkins ([ATK93]) et repris par la base de données ThermoChimie de l'ANDRA. Les équilibres et constantes sont reportés dans le tableau suivant.

Tableau 4 : Equilibres et constantes thermodynamiques de solubilité de phases aluminates.

Equilibre	$\log K_{25^\circ C}^0$	ΔH_r^0 (kcal/mol)
$C_3ASH_4 + 10H^+ \Leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2Al^{3+} + H_2SiO_4^{2-} + 8H_2O$	-47,13	100,82
$C_3AS_2H_2 + 8H^+ \Leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 2H_2SiO_4^{2-} + 4H_2O$	-13,6	64,94
$C_4AH_{13} + 14H^+ \Leftrightarrow 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 14H_2O$	106,0	-
$C_2ASH_8 + 8H^+ \Leftrightarrow 2Ca^{2+} + 2Al^{3+} + H_2SiO_4^{2-} + 11H_2O$	-49,5	-

La présence des hydrogrenats avec l'augmentation de la température dépend des compositions initiales du ciment. Pour de faibles rapports C/S, les phases de C-A-S-H peuvent être identifiées pour des teneurs de Al_2O_3 de 6-7% molaire ([STA87]). Atkins *et al.* ([ATK93]) considèrent cette phase à partir d'une teneur de 2% molaire en Al_2O_3 pour une température de 85°C. C'est pourquoi, **les phases hydrogrenats seraient susceptibles**

d'être rencontrées pour des pâtes de ciment CEM I altérées lors d'une élévation de la température.

Les phases d'aluminat de calcium (avec ou sans hydroxydes, sulfates et/ou silicates) semblent être des phases très sensibles aux variations de température, ce qui pourrait influencer principalement la rétention des anions (comme pour les éléments Se, Cr...).

1.5. Conclusions sur les matériaux cimentaires en température

La température entraîne des modifications concernant la minéralogie (modification de structures et de compositions des matériaux cimentaires) et concernant la chimie de l'eau porale. D'une manière générale, on peut dire que la cristallinité des phases C-S-H augmente avec la température. La réversibilité du système semble donc peu probable lors d'un retour à une température ambiante après le cycle de température. En effet, si l'AFt semble pouvoir (re)précipiter après retour à température ambiante et que l'AFm se (re)dissout, l'hydrogrenat se maintient dans les pâtes de ciment. Concernant les silicates de calcium hydratés, une (ré)amorphisation des phases cristallisées qui se sont formées en température, telles la tobermorite, la jennite ou l'afwillite, ne semble pas avoir été observée après retour à température ambiante (de même que la polymérisation des chaînes de tétraèdres de silicium dans les feuillets). De plus, les phases cristallisées sont, d'un point de vue thermodynamique, plus stables que les phases amorphes. Ces points semblent importants à étudier, car ils sont directement liés la rétention de nombreux radionucléides.

Avec l'augmentation de la température, on relève à la fois une diminution de la solubilité de la portlandite, une augmentation du domaine de stabilité de certains C-S-H en même temps que de profondes modifications des domaines de stabilité des différents aluminates (principalement le C_3AH_6 , l'ettringite et l'AFm). On peut aussi noter que, globalement, on assiste à une diminution de la valeur du tampon de pH et de la concentration en calcium en solution avec l'augmentation de la température. La diminution du pH avec la température est corrélée à l'augmentation de la valeur de la constante de dissociation de l'eau.

Il ne nous semble donc pas trivial d'extraire des systématiques des travaux antérieurs. Cependant, nous nous sommes basés sur ces travaux pour établir notre programme expérimental. Dans notre cas, les conditions qui nous intéressent sont : **un milieu saturé en eau, privé de CO_2 , une température maximale de 70°C, un état de dégradation proche des caractéristiques d'une eau d'équilibre de C-S-H de C/S = 1,5 et un assemblage minéralogique contenant encore de la portlandite.** La caractérisation des solutions et des solides sera effectuée (autant que possible) en température pour éviter les artefacts de mesures. L'historique de température choisi devrait favoriser la cristallisation des C-S-H et la formation de phases aluminates. Une cinétique longue de préparation des solides est préconisée afin d'atteindre des états d'équilibres stables (pour éviter des modifications minéralogiques pendant les expériences de rétention).

Mieux appréhender les modifications de la minéralogie d'une pâte de ciment en fonction de la température est la première étape de notre étude de rétention. En effet, il faut savoir découpler au maximum les phénomènes pour comprendre comment ils sont liés. La partie suivante vise à réaliser un état de l'art sur les interactions possibles entre le sélénium (ou analogues) et les systèmes cimentaires en fonction de la température.

2. LA RETENTION DE SE(IV) PAR LES MATERIAUX CIMENTAIRES

Nous avons montré dans la partie précédente que les pâtes de ciment subissent des modifications minéralogiques avec l'augmentation de la température. La diminution de la valeur du pH, de la concentration en calcium en solution, la cristallisation des C-S-H, la présence de C_3AH_6 et la présence de l'ettringite différée sont des phénomènes qui doivent être pris en compte dans les processus d'immobilisation des RN lors d'une élévation de température.

Il faut choisir un **RN qui serait le plus sensible aux variations minéralogiques, d'intérêt pour l'ANDRA** et également pour la communauté scientifique, en termes d'apport de connaissance. Notre choix s'est porté sur le sélénium. Le **sélénium** possède, *a priori*, en tant qu'oxoanion (SeO_3^{2-} ou SeO_4^{2-} , suivant les conditions), des affinités pour les phases aluminates. Ce sont ces mêmes phases qui sont susceptibles d'être modifiées lors de l'augmentation de la température. C'est pourquoi, en choisissant le sélénium pour cette étude de rétention, nous avons misé sur **une meilleure compréhension du comportement de cette espèce vis-à-vis des pâtes de ciment en température**. C'est le radioisotope ^{79}Se ($T_{1/2} = 6,5.10^5$ ans) qui est présent dans les colis de déchets en tant que produit de fission et qui est un élément d'intérêt dans les études menées par l'ANDRA, puisqu'il est relativement mobile dans les argiles.

Il convient de signaler que les mécanismes de fixation des RN par les matériaux cimentaires (donc à pH élevés) restent encore mal connus du fait que les processus d'immobilisations par les pâtes de ciment sont multiples : adsorption spécifique (complexation de surface), adsorption non spécifique (échange ionique), formation de solutions solides, incorporation dans les phases solides par d'autres mécanismes, précipitation d'hydroxyde, de silicates hydratés, de sels calciques...

Les résultats expérimentaux obtenus dans la littérature sur la rétention du sélénium (et d'autres anions) sur différentes phases cimentaires permettent, cependant, d'obtenir des ordres de grandeurs des coefficients de distribution et un état de l'art des mécanismes de rétention suggérés. Tout d'abord, les modèles semi empiriques de sorption seront rappelés, puis nous avons abordé la rétention (en température, lorsque les données sont disponibles) du sélénium par les pâtes de ciment et par chacune des phases hydratées.

2.1. Les modèles (semi) empiriques de sorption

A une température donnée, la distribution de l'espèce entre la phase solide et la phase liquide peut être représentée par une fonction mathématique appelée *isotherme*. Graphiquement, une isotherme se trace en termes de variation de la concentration de l'espèce sorbée en fonction de la concentration de l'espèce dissoute. Selon le système, l'isotherme de rétention peut présenter 3 types de tendances : parabolique (de type Freundlich), hyperbolique (de type Langmuir) et linéaire (K_d) (Cf. Figure 22).

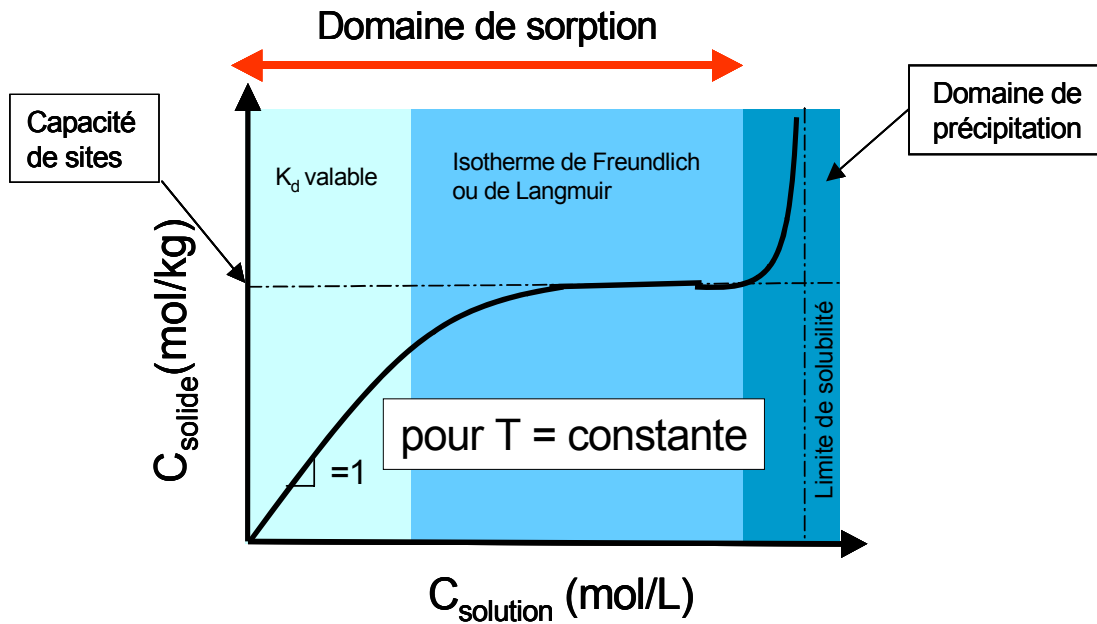


Figure 22 : Schéma d'une isotherme de sorption.

a. Isotherme linéaire : le K_d

Habituellement, la grandeur expérimentale utilisée pour traduire les quantités d'élément retenu (les RN dans notre cas) à l'équilibre sur une matrice solide est le **coefficient de distribution, noté K_d** ¹. Cette grandeur est définie par la relation suivante :

$$K_d (L / Kg) = \frac{[RN]_{solide} (mol / Kg)}{[RN]_{solution} (mol / L)} = \frac{[RN]_{initiale} - [RN]_{solution}}{[RN]_{solution}} * \frac{V(L)}{M(Kg)} \quad (\text{Équation 5})$$

Le K_d représente la distribution de l'espèce étudiée entre le solide et la solution d'équilibre pour un système comportant des réactions de sorption réversibles. Sa valeur est déterminée expérimentalement en conditions constantes et contrôlées, à partir des mesures de la concentration initiale introduite et de la concentration finale résiduelle dans la phase aqueuse (après équilibre de sorption), à condition que la concentration du RN dans le solide puisse être déduite de cette façon. Ainsi, dans le cas où, l'adsorption de l'espèce sur les parois des tubes n'est pas négligeable par rapport à l'affinité de l'espèce vis-à-vis du solide, la détermination de la valeur du K_d par le calcul des différences de concentration n'est pas valable. Dans ce cas, la concentration de RN dans le solide pourrait, par exemple, être obtenue après dissolution du solide.

L'utilisation de la notion de K_d suppose quelques hypothèses quant au phénomène étudié :

- o la rétention est totalement réversible
- o ces réactions sont instantanées ou pour le moins rapides devant les autres phénomènes pouvant intervenir dans le transport des espèces réactives vers la surface du solide

¹ L'unité du K_d utilisée dans cette étude est « L/kg » ce qui est équivalent au « ml/g » unité couramment utilisée.

- o il existe une proportionnalité entre les espèces retenues et libres en solution
- o les espèces retenues sont en traces

Toutefois, les mécanismes de rétention peuvent parfois être longs à atteindre un état stationnaire dans les systèmes cimentaires, aussi la notation R_d (**rapport de distribution**) est utilisée dans cette étude pour signifier que le système n'a pas forcément atteint l'équilibre thermodynamique de distribution entre la surface du solide et la solution.

b. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est utilisée dans certains cas pour représenter l'adsorption d'une espèce sur des solides pour lesquels l'affinité (qui peut être reliée à l'énergie de liaison) diminue de façon exponentielle avec l'augmentation de la concentration en espèces de surface. Cette isotherme a la forme suivante :

$$[A]_{solide} = K[A]_{solution}^n \quad \text{(Équation 6)}$$

où $[A]_{solide}$ représente la concentration de l'espèce étudiée adsorbée (en mol/kg) et $[A]_{solution}$ la concentration de l'espèce en solution (en mol/L). K et n sont des paramètres empiriques déterminés graphiquement permettant de représenter l'adsorption étudiée. K est la constante de Freundlich (exprimée en L/kg) et n est le degré de non linéarité (valeur sans dimension). Cette isotherme ne permet pas de suggérer un mécanisme de sorption en particulier.

c. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, initialement établie pour décrire l'adsorption d'un gaz sur un solide, peut être généralisée par l'équilibre de sorption suivant :



où A désigne l'espèce adsorbante étudiée, $\equiv S$ les sites de surface de l'adsorbant et $\equiv SA$ représente les espèces adsorbées en surface. Si l'on pose comme hypothèse qu'il n'existe qu'un seul type de sites de surface et que chacun d'entre eux présente la même affinité pour A , alors la loi d'action de masse relative à la réaction conduit à :

$$K_{ads} = \frac{[\equiv SA]}{[\equiv S][A]} \quad \text{(Équation 7)}$$

Si l'on pose $S_t = \equiv S + \equiv SA$, $[\equiv A] = \frac{\equiv SA}{m_{solide}}$ et $C_{max} = \frac{S_t}{m_{solide}}$, alors :

$$[\equiv A] = C_{max} \frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]} \quad \text{(Équation 8)}$$

L'isotherme de Langmuir avec un seul type de site de surface se rapporte à des systèmes simples où l'adsorption est proportionnelle avec l'augmentation de la concentration de l'espèce réagissante présente dans la phase aqueuse, jusqu'à l'approche de la saturation du site.

L'isotherme de Langmuir peut être généralisée au cas de plusieurs adsorbants ou bien d'un seul adsorbant avec plusieurs sites de surface d'affinités et de capacités différentes. Par exemple, dans le cas de deux sites de sorption ayant des capacités de site C_1 et C_2 , on aura :

$$[\equiv A] = \frac{C_1 K_{ads1} [A]}{1 + K_{ads1} [A]} + \frac{C_2 K_{ads2} [A]}{1 + K_{ads2} [A]} \quad (\text{Équation 9})$$

L'isotherme de Langmuir permet de visualiser graphiquement les différents sites de sorption. Cependant, ce type de représentation ne permet ni de tenir compte de la spéciation en solution, ni d'obtenir des informations concernant la nature des espèces adsorbées. Les isothermes de Langmuir peuvent donc être utilisées comme point départ d'une modélisation plus mécanistique des systèmes solide / RN.

2.2. Spéciation du sélénium

La question préalable à l'étude de la rétention d'un élément est de connaître la spéciation de l'élément étudié en fonction des conditions Eh/pH du système ainsi que ses limites de solubilité. A cette fin, nous avons repris le jeu de constantes recommandé par Séby *et al.* ([SEB01]), qui ont établi une revue critique des données thermodynamiques du sélénium disponibles dans la littérature (Cf. Figure 23). Les constantes thermodynamiques retenues pour cette étude sont regroupées en Annexe 3.

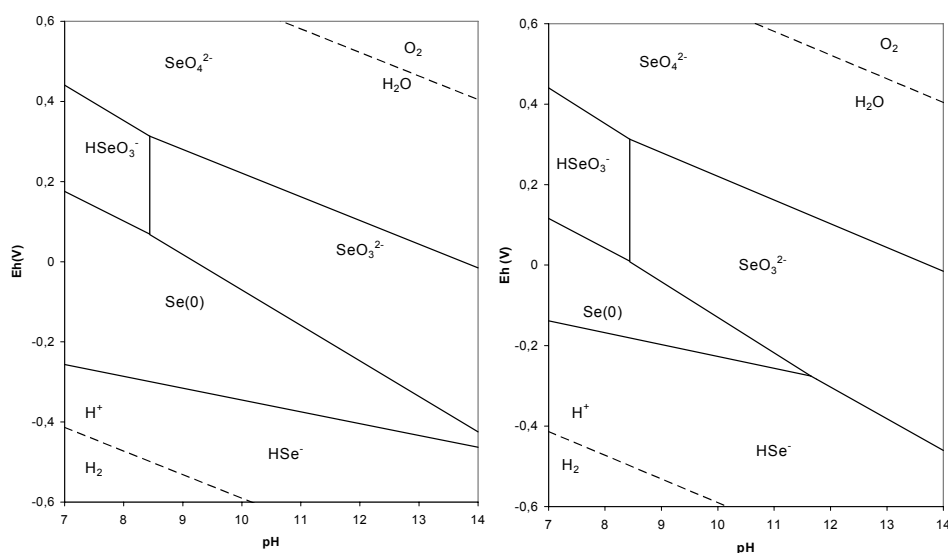


Figure 23 : Diagramme Eh-pH du sélénium à 25°C, pour une pression de 1 bar, pour $I = 0$ et $[Se] = 10^{-6}$ mol/L (à gauche) et 10^{-10} mol/L (à droite), d'après Seby *et al.* ([SEB01]).

Le diagramme Eh-pH (Cf. Figure 23) montre que pour une concentration initiale de 10^{-10} mol/L à 25°C, pour $I = 0$ et à $P = 1$ bar, les espèces redox présentent entre pH 10 et 14 sont SeO_4^{2-} (séléniate), SeO_3^{2-} (sélénite), $Se(0)$ et HSe^- (sélénure). Pour des conditions de pH entre 12 et 13, les espèces sélénite et séléniate sont en compétition dans une gamme de potentiels compris entre -200 et 200 mV. C'est pourquoi, si des conditions de saturation en oxygène existent dans la matrice cimentaire, l'espèce séléniate pourrait devenir majoritaire. Dans une récente étude de spectroscopie au seuil d'absorption X (XANES pour « X-ray absorption near edge structure »), Bonhoure *et al.* ([BON06]) observent que le sélénite et le séléniate sont indépendamment stables dans les systèmes cimentaires étudiés (pâte de

ciment, ettringite, monosulfoaluminate de calcium, portlandite et une phase de C-S-H(I)). Même au bout de 60 jours d'équilibre, le sélénite ne s'oxyde pas en séléniate. Ce résultat confirme les conclusions de Séby *et al.* ([SEB01]) suggérant l'oxydation de Se(IV) en Se(VI) uniquement en présence de micro-organismes et gérée par une cinétique très lente. Une étude, cependant, a montré la réduction de Se(VI) en Se(-II) et Se(IV) en milieu non organique. En 1996, Llano *et al.* ([LLA96]) ont étudié les réactions redox du sélénium en milieu granitique. Ils ont observé par spectroscopie XANES que l'espèce Se(VI) initialement ajoutée se réduisait lors de l'adsorption sur une troilite synthétique (FeS) en Se(IV) et Se(-II) avec une cinétique lente. De ces différentes études, nous pouvons alors conclure que les états redox du sélénium ne sont perturbés que dans des conditions bien particulières. **Les espèces Se(IV) et Se(VI) sont alors les plus stables en milieu cimentaire.**

Dans le cadre d'un stockage radioactif en profondeur, les conditions redox varient suivant la période du stockage. Au contact des matériaux cimentaires et avant la fermeture des alvéoles, les conditions redox sont oxydantes (saturation en O₂), ce qui favorise la présence du séléniate. Pendant les dix premières années après la fermeture des alvéoles, les conditions deviennent de plus en plus réductrices (le dioxygène est consommé par les réactions de corrosion du fer), ce qui favorise la présence de l'espèce sélénite. Pour les temps supérieurs à dix ans, le potentiel redox a été estimé à -200mV/ENH ([AND05]). Ces conditions seront d'autant plus réductrices par la présence de microorganismes. Pour un potentiel de -200mV et un pH aux alentours de 12,5, l'espèce sélénite reste l'espèce majoritaire.

Concernant la solubilité du sélénium et compte tenu des concentrations en calcium en solution dans les systèmes cimentaires ([Ca²⁺] ~ 20 mmol/L), on peut considérer CaSeO₄(s) comme phase limitant la solubilité de Se(VI) et CaSeO₃(s) pour Se(IV).

Le Tableau 5 récapitule quelques données de la bibliographie concernant la solubilité de ces espèces.

Tableau 5 : Produits de solubilité de Se(IV) et Se(VI) pour I = 0 et T = 25°C (compilation de constantes issues de la littérature).

Equilibre chimique	pKs	Référence
$\text{CaSeO}_4 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SeO}_4^{2-}$	4,77	[ESS88] dans [SEB01]
$\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	3,09 2,68 ± 0,25	[SEL59] dans [SEB01] [NEA05]
$\text{CaSeO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	5,53 5,74 7,65 6,5 7,27-6,84	[CHU56] dans [SEB01] [RIP68] dans [SEB01] [ESS88] dans [SEB01] [LOT99] [BAU02]
$\text{CaSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	5,44	[ELR87] dans [SEB01]
$\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	7,76 ± 0,18 6,40 ± 0,25	[SHA96] recommandé par [BER02] [NEA05]

D'après le Tableau 5, concernant la solubilité de Se(VI), Seby *et al.* ([SEB01]) ne reportent que deux valeurs de pKs du séléniate de calcium et préconisent alors de considérer ces valeurs comme indicatives. La valeur que nous avons prise en compte pour le produit de solubilité du séléniate de calcium a été extraite de la base de données thermodynamiques du sélénium parue en 2005 ([NEA05]).

Pour le sélénite de calcium, deux gammes de valeurs du pKs coexistent suivant les études, une valeur de l'ordre de 6 et la seconde de l'ordre de 8. Berner ([BER02]) recommande la valeur déterminée dans l'étude de Sharmasarkar *et al.* ([SHA96]). La solubilité du sélénite est dépendante des conditions en solution. Pour une solution cimentaire type (à 25°C, $[Ca^{2+}] = 2,01 \cdot 10^{-2}$ mol/L, pH = 12,55 et Eh = -230 mV) une solubilité du sélénite de 10^{-5} mol/L a été calculée par Berner ([BER02]). De la même façon que pour Se(VI), la valeur que nous avons prise en compte pour le produit de solubilité du sélénite de calcium a été extraite de la base de données thermodynamiques du sélénium parue en 2005 ([NEA05]) et se rapproche de la valeur obtenue par Lothenbach *et al.* ([LOT99]).

Les mesures de sorption en milieu cimentaire ont été principalement reportées pour les espèces Se(VI) et Se(IV). Il semble qu'aucune mesure de sorption de HSe^- n'ait été publiée. Concernant les phases susceptibles d'interagir avec les espèces du sélénium, il a pu être relevé des données de rétention vis-à-vis de la portlandite, de la calcite, des C-S-H, de l'ettringite, des phases AFm, de l'hydrogrenat et des pâtes de ciment. Cependant, les données de rétention recueillies ont été extraites (dans la majorité des cas) des figures de la littérature ce qui induit une incertitude non négligeable sur les valeurs reportées.

2.3. La rétention du sélénium par les pâtes de ciment

Johnson *et al.* ([JOH00]) ont étudié la sorption et la désorption du sélénite par une pâte de ciment de type CEM V à 25°C en fonction d'ajouts d'argile et de fumée de silice. En prenant en compte les systèmes constitués uniquement de pâtes de ciment (donc sans ajouts d'argile et de fumée de silice) et Se(IV), Johnson *et al.* ([JOH00]) obtiennent des valeurs de K_d constantes comprises entre 600 et 900 L/Kg pour une gamme de concentration variant de 10^{-9} à 10^{-6} M et pour un temps de contact de 7 jours (Cf. Figure 24).

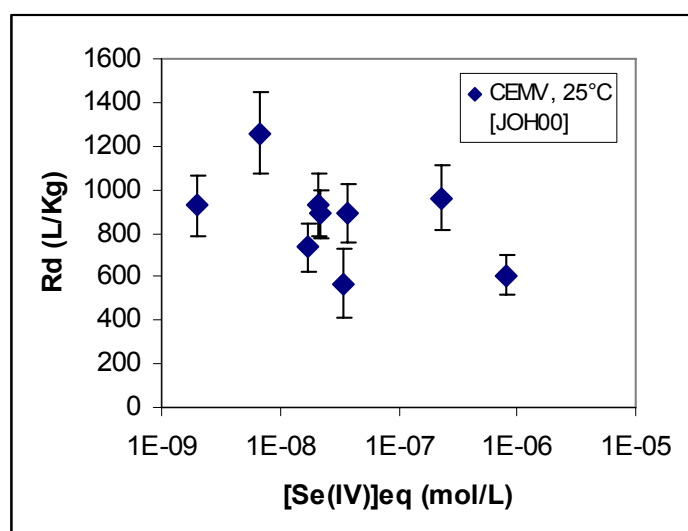


Figure 24 : Evolution du R_d de Se(IV) sur une pâte de ciment de type CEM V à 25°C.

Les données sont issues des travaux de Johnson *et al.* ([JOH00]).

Les valeurs mesurées lors de l'étude de réversibilité sont plus élevées que celles mesurées pour l'étude de sorption (de l'ordre de 800-1100 L/Kg), ce qui suggère que le système étudié est soit irréversible, soit (*a minima*) partiellement réversible avec une cinétique lente (supérieure à 13 jours). Les auteurs suggèrent que les C-S-H sont les phases qui dominent le processus d'immobilisation du sélénium dans les systèmes étudiés.

Ochs *et al.* ([OCH02]) ont étudié la rétention du séléniate (SeO_4^{2-}) et du chromate (CrO_4^{2-}) en fonction du temps et de l'altération des pâtes de ciment. Trois types de ciments ont été utilisés : un ciment de type Portland (CEM I 42,5 HS avec une résistance élevée contre les sulfates), un ciment fondu® de Lafarge (ciment à haute teneur en aluminium et à prise rapide) et un ciment de type aluminat de calcium (SECAR® 71 de Lafarge). Les ciments ont été curés avec un rapport E/C de 0,4 à 25°C pour le CEM I et à 5°C pour les deux autres. Après 28 jours de cure, les trois pâtes de ciment ont été broyées et mises en contact avec une solution simulant les conditions d'une eau souterraine (ayant pour principales caractéristiques pH = 8, $[\text{Ca}^{2+}] = 5,8 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,4 \cdot 10^{-2}\text{M}$ et $[\text{Na}^+] = 4 \cdot 10^{-2}\text{M}$). Après 72 heures de contact, les pâtes de ciment ont été analysées et présentent les caractéristiques d'une pâte « saine » de ciment. Parallèlement, les pâtes de ciment ont été altérées par lixiviation *i.e.* par renouvellement de l'eau de contact (entre 12 et 30 cycles d'échanges). Les concentrations initiales en séléniate et chromate sont respectivement $8 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-3} M. Dans tous les cas, le séléniate et le chromate présentent moins d'affinité pour les pâtes de ciment altérées que pour les pâtes saines de ciment. Le chromate semble avoir le même type de comportement que le séléniate. La rétention de Se(VI) et Cr(VI) sur les pâtes de CEM I est faible, avec une valeur de R_d avoisinant 10 L/kg et ne varie pas au cours du temps (pour des temps de contact maximum de plus de 2 ans). Cependant pour les pâtes de ciment à haute teneur en aluminium (ciment fondu® et SECAR® 71), les valeurs de K_d mesurées pour Se(VI) sont plus élevées variant de 1000 à 5000 L/Kg après 81 jours de contact puis diminuant jusqu'à 100-1000 L/kg après 500-700 jours. Les auteurs corrélient la minéralogie des pâtes de ciment à l'évolution cinétique des valeurs par la formation d'une solution solide issue de la co-précipitation entre Se(VI) (ou Cr(VI)) avec l'ettringite secondaire formée au cours des expériences de sorption. Un modèle de rétention basé sur la formation de solution-solide avec l'ettringite a été développé par ces auteurs.

La co-précipitation est un cas particulier de précipitation. Par exemple, dans une solution de Na^+ et Cl^- , le solide qui peut cristalliser est un cristal de NaCl. Si, dans cette même solution, on ajoute des ions K^+ , une fraction de ces cations va pouvoir s'introduire dans la structure du cristal pur pour former $(\text{Na}_x\text{K}_y)\text{Cl}$. Na^+ est alors appelé ion entraîneur et K^+ ion traceur. Doerner et Hoskins ([DOE25]) ont étudié la co-précipitation entre des traces de Ra^{2+} et le sulfate de barium.

Dans l'étude de Ochs *et al.* ([OCH02]), le Se(VI) (ou Cr(VI)) joue le rôle de traceur et les sulfates d'entraîneurs. Se(VI) (ou Cr(VI)) se substituerait alors aux sulfates de l'ettringite par co-précipitation. Les plus faibles valeurs de K_d ont été alors directement reliées à la quantité d'ettringite présente dans le matériau : plus l'ettringite est présente et plus le K_d est élevé. De plus, Ochs *et al.* ([OCH02]) attribuent la diminution des valeurs de K_d au cours du temps à un processus de re-cristallisation et une compétition entre les sulfates et les sélénates.

Sugiyama *et al.* ([SUG99]) ont étudié la rétention du sélénite **par les matériaux cimentaires altérés par voie hydrothermale**. Dans cette étude, les matériaux cimentaires ont été préparés en température et les études de rétention ont été menées à température ambiante. Il est à noter que le retour à température ambiante pendant 35 jours (temps d'équilibre de rétention) pourrait avoir modifié le cortège minéralogique et ainsi faussé leurs conclusions, dans la mesure où le solide n'a pas été caractérisé après les expériences de rétention. Les solides étudiés sont des C-S-H, des ciments CEM I ou des mélanges CEM I/Laitier. Les ciments ont été mis en équilibre soit avec de l'eau distillée, soit avec de l'eau synthétique souterraine préalablement équilibrée avec le ciment. Les deux eaux synthétiques utilisées présentent pour principales caractéristiques : T = 25°C, pH = (11,9 et 12,4) ; $[\text{Ca}^{2+}] = (1,02 \cdot 10^{-2} \text{ M et } 1,80 \cdot 10^{-2} \text{ M})$, $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 5,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $[\text{Si}] = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ M et } 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = 2$

10^{-5} M et $5 \cdot 10^{-3}$ M. Les températures d'altération sont les suivantes : 20°C, 45°C et 70°C pendant 30 jours. **La concentration initiale en sélénite ajoutée est de $1,9 \cdot 10^{-4}$ M. La rétention du sélénite diminue avec l'augmentation de la température d'altération**, à l'exception du cas « CEM I / Laitiers » voir Figure 25. Les auteurs expliquent ce phénomène par la diminution de la quantité d'ettringite lorsque la température augmente.

Le K_d augmente avec la température dans le cas du mélange CEM I/Laitier mis en contact avec de l'eau distillée : de 400 L.kg^{-1} à température ambiante à 800 L.kg^{-1} à 70°C. Les auteurs attribuent cet effet à la présence d'AFm, mis en évidence par analyse DRX, et qui se forme uniquement dans ce système aux températures de 45 et 70°C.

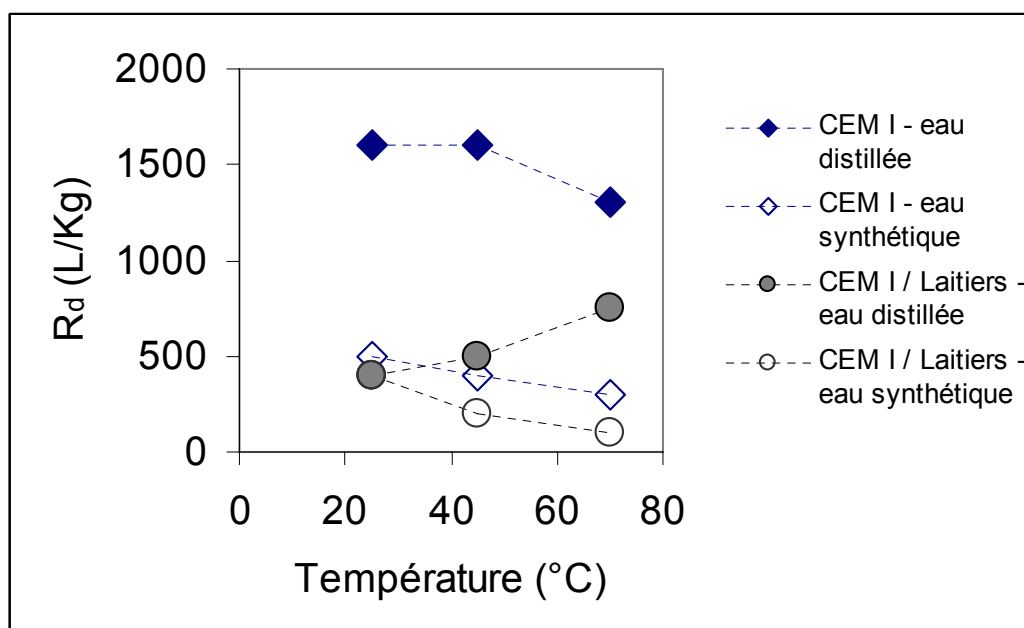


Figure 25 : Evolution du R_d de Se(IV) sur différents mélanges de ciment à 25, 45 et 70°C. Les données sont issues des travaux de Sugiyama *et al.* ([SUG99]).

2.4. La rétention du sélénium par la portlandite

La portlandite joue un rôle important pour l'état altéré du ciment Portland puisqu'elle tamponne le pH de l'eau interstitielle (Cf. Figure 6). Les valeurs de R_d issues de la littérature montrent des résultats disparates. En effet, si une fixation relativement importante du sélénite sur la portlandite autour de 300 L/kg pour 3 et 9 mois de temps de contact à 22°C a été observée Ochs *et al.* ([OCH01]), Bonhoure *et al.* ([BON06]) mesurent des valeurs de K_d largement inférieures avec 7 L/Kg pour Se(IV) et 4,5 L/Kg pour Se(VI) et ce, même après 2 mois d'équilibre. Nous supposons que la disparité de ces résultats pourrait être expliquée par la présence de calcite, phase pour laquelle le sélénite aurait moins d'affinité.

Concernant le mécanisme de fixation du sélénium sur la portlandite, Ochs *et al.* ([OCH01]) proposent la formation d'une solution solide par co-précipitation de Se(IV) avec la portlandite. Toutefois, d'autres mécanismes pourraient être également suggérés (comme pour la goéthite ($\text{FeO}(\text{OH})$), l'hématite (Fe_2O_3) et MgO_2) où la complexation de surface et

l'échange de ligand sont avancés comme mécanismes de rétention ([BAL90], [DUC03], [DUC06]).

La portlandite a été choisie comme phase pure pour l'étude de rétention puisqu'elle représente une des phases majoritaires du cortège minéralogique des pâtes de ciment. Cette étude de rétention permettra alors de quantifier l'affinité des sélénites pour cette phase cimentaire par la détermination des valeurs de R_d en fonction de la température.

2.5. La rétention du sélénium par les C-S-H

▪ Différence d'affinité entre Se(VI) et Se(IV)

Baur *et al.* ([BAU03]) ont étudié la rétention de sélénite et séléniate sur une phase C-S-H (de C/S environ égal à 1). Le K_d mesuré est de 210 L/kg pour le sélénite. Pour les deux concentrations ajoutées ($5 \cdot 10^{-6}$ M et $5 \cdot 10^{-5}$ M), cette valeur reste constante à partir d'un jour et ce, jusqu'au temps de contact maximum étudié *i.e.* 20 jours. Pour le séléniate, il n'a pas été mesuré de K_d significatif. **Le sélénite aurait donc plus d'affinité que le séléniate pour les C-S-H.**

Sharmasarkar *et al.* ([SHA02]), dans une étude relative à la rétention du sélénite et du séléniate par des sols, observent aussi cette différence d'affinité entre le sélénite et le séléniate et l'expliquent par la structure même de ces anions. Le sélénite est sous forme pyramidale distordue alors que le séléniate se présente sous la forme d'un tétraèdre. Ces différences structurales pourraient alors avoir une influence sur la nature et les propriétés des liaisons formées par ces deux anions lors des processus de sorption. Cette tendance a aussi été montrée pour l'affinité de Se(IV) et Se(VI) avec les oxydes de fer et de manganèse (Fe_2O_3 et MgO_2) ([DUC06], [DUC03], [BAL90]). La différence d'affinité des espèces du sélénium serait alors expliquée par **un mode de fixation différent**. Ce serait une liaison covalente pour Se(IV) avec la surface contrairement à Se(VI) où une liaison électrostatique interviendrait ([DUC03], [BAL90]).

▪ Influence du rapport C/S des C-S-H

Les valeurs de R_d mesurées pour Se(IV) par Sugiyama *et al.* ([SUG99]) pour un ajout de $1,9 \cdot 10^{-4}$ M, après 35 jours de contact et à température ambiante sont d'environ 150, 550 et 550 L.kg⁻¹ pour des rapports C/S de 0,9, 1,2 et 1,8 respectivement. L'affinité de Se(IV) est dépendante du C/S : **plus le C/S augmente et plus le R_d est important**. Cette étude est à rapprocher de celle de Ochs *et al.* ([OCH01]) qui observent ce même effet jusqu'au C/S 1,2 et pour des concentrations en Se(IV) initiales variant de $4,7 \cdot 10^{-6}$ M à $1,5 \cdot 10^{-5}$ M (Cf. Figure 26). Compte tenu des résultats obtenus par Nachbaur *et al.* ([NAC98]), Viallis ([VIA01]) et Barbarulo ([BAR02]), l'augmentation des valeurs de R_d de Se(IV) avec l'augmentation du rapport C/S pourrait donc être expliquée par la variation du potentiel de surface des C-S-H. En effet, plus le C/S est important et plus on peut s'attendre à avoir une surface globalement chargée plus positivement. L'affinité d'un anion en serait alors plus importante.

▪ Influence du temps de contact

Suite aux **cinétiques rapides de sorption**, différents auteurs concluent à un **mécanisme de surface**. Baur *et al.* ([BAU03]) affirment que l'équilibre de rétention du sélénite est inférieur à 1 jour puisque le R_d est constant entre 1 et 20 jours. Les auteurs suggèrent **qu'un mécanisme de surface** s'opère tel que la complexation de surface ou l'échange d'ions. Sugiyama *et al.* ([SUG99]) considèrent que le mécanisme de rétention de Se(IV) est un mécanisme de surface donc avec une cinétique de rétention rapide. Pour s'affranchir de la cinétique, ils estiment donc avoir atteint l'équilibre de rétention en se plaçant à environ 1 mois de temps de contact. On peut toutefois regretter l'absence de mesures des valeurs de R_d pour des temps de contact longs (> 100 jours).

Ochs *et al.* ([OCH01]) montrent que **les temps de contact longs peuvent avoir un effet significatif**. Ainsi pour le C-S-H de C/S = 1,2 ; le K_d augmente de 11 L/Kg à 150 L/Kg entre 14 jours et 118 jours de contact (Cf. Figure 26). Les auteurs ont proposé une relation mathématique entre le K_d et la concentration en calcium (en solution ou dans le solide). Plus la concentration en calcium est élevée et plus le K_d est important. Le mécanisme de rétention proposé est la **formation d'une solution solide** entre le calcium des C-S-H et SeO_3^{2-} , ce qui est cohérent avec la cinétique de rétention mesurée (augmentation du K_d avec le temps de contact). Pour le temps de contact « 154 jours » et pour les C-S-H 1,2 et 1,65, Ochs *et al.* ([OCH01]) observent une diminution des valeurs de R_d . Une modification minéralogique des matériaux pour un temps de contact long pourrait expliquer la diminution des valeurs de R_d , telle que la carbonatation du système par exemple.

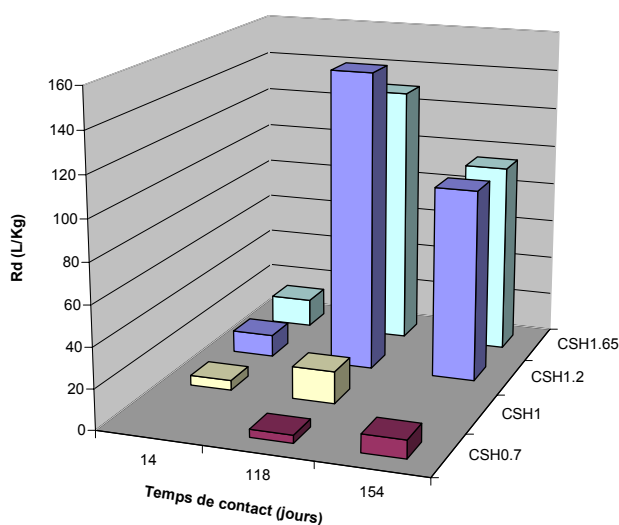


Figure 26 : Evolution du R_d (L/Kg) pour Se(IV) /C-S-H en fonction du temps de contact et en fonction du C/S. Les données expérimentales sont issues de l'étude de Ochs *et al.* ([OCH01]).

Suite à cette revue des données de la littérature, il nous semble nécessaire d'étudier les valeurs de R_d au cours du temps : pour des temps de contact courts (< 1 semaine) et pour des temps de contact longs (>100 jours).

- Influence de la température

Avec l'augmentation de la température d'altération, Sugiyama *et al.* ([SUG99]) observent une diminution des valeurs de R_d de la rétention de Se(IV) par les C-S-H. Par exemple, la valeur de R_d mesurée pour le C-S-H de C/S = 1,2 est de 550 L/Kg à 25°C, 500 L/Kg à 45°C et 350 L/Kg à 70°C. Ils attribuent cette diminution de R_d du sélénite sur les C-S-H à **une baisse de la densité de site due à une cristallisation des « gels » C-S-H** (non observée par DRX toutefois). Les auteurs observent les mêmes tendances pour le strontium, pour les mêmes conditions expérimentales. Cependant, les auteurs remarquent que les mesures de surface spécifique sont contradictoires avec leurs conclusions apportées concernant l'évolution en température de l'affinité de Se(IV) pour les C-S-H. Ils ont observé que, plus la température

augmente et plus la surface spécifique augmente, ce qui est incompatible avec la cristallisation d'un matériau. On peut alors se demander si la diminution des R_d doit être forcément liée à une diminution de la densité de site ? Peut-on penser à un effet de température sur la constante de sorption ou sur les produits de solubilité des phases cimentaires (impliquant une variation de la chimie en solution) ?

Les phases de C-S-H ont été sélectionnées pour l'étude de rétention puisqu'elles représentent majoritairement le cortège minéralogique de la pâte de ciment. Etudier le comportement du sélénium en température sur ces phases permettra donc d'élargir les connaissances sur les capacités de rétention de ce type de phase en fonction de la température et du C/S.

2.6. La rétention du sélénium par les phases AFm et AFt

Comme nous l'avons souligné précédemment, la structure de l'ettringite est une structure en colonne (Cf. Figure 27). Les tétraèdres de sulfates sont contenus dans des canaux formés par les polyèdres de CaO dominés au sommet par des octaèdres d'aluminols. Ainsi, une espèce anionique telle que le sélénite ou le séléniate pourrait se fixer à l'ettringite **par échange avec les sulfates des canaux** (formation d'une solution-solide par co-précipitation par exemple) ou **se fixer aux sites de surface des colonnes** (complexation de surface par exemple).

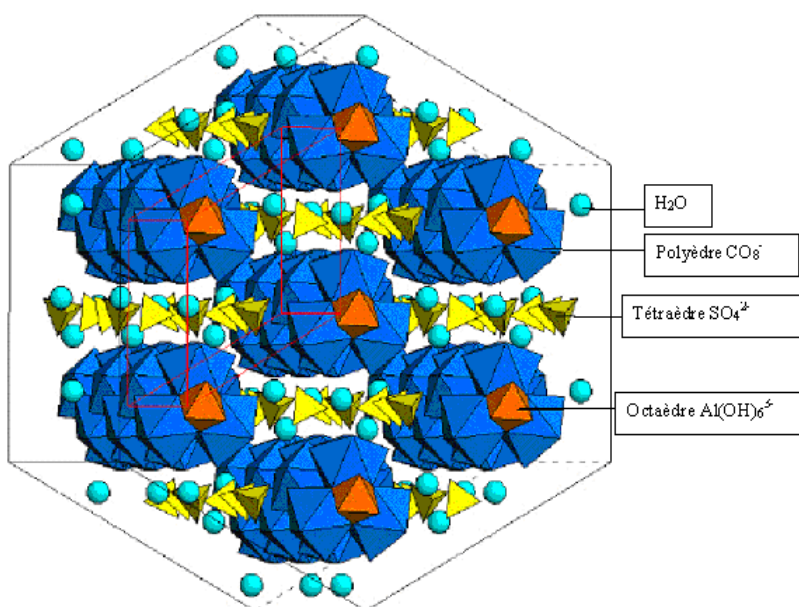


Figure 27 : Structure de l'ettringite ([GOE06]).

Une étude, portant sur la rétention des arsénates (AsO_4^{3-}) par l'ettringite (Cf. Myneni *et al.* [MYN98]), a proposé différents types de sites de surface pouvant intervenir dans les processus de fixation d'une espèce anionique par l'ettringite (voir Tableau 6). Les sites de surface ont été définis d'après un modèle cristallographique et caractérisés par Infra-Rouge à transformée de Fourier et par la technique Raman.

Tableau 6 : Sites de surface de l'ettringite ([MYN98]).

Groupes fonctionnels de surface de l'ettringite
$\equiv\text{Ca-O-H}_2$
$\equiv\text{Ca}_2\text{-O-H}$
$\equiv\text{AlO-H}$
$\equiv\text{Ca}_2\text{AlO-H}$

Les auteurs ont mené une étude de co-précipitation (précipitation de l'ettringite à partir d'une solution contenant des sulfates et des arsénates) et une étude d'adsorption (ajout d'une solution d'arséniate à une suspension d'ettringite). Dans le cas de l'adsorption, ils concluent que les arsénates forment préférentiellement des complexes de surfaces As-OCa en déplaçant des groupements hydroxyles de surface. Par contre, dans le cas de l'étude de co-précipitation, la substitution des sulfates des canaux par les arsénates est le mécanisme qui a été privilégié. Les auteurs concluent que la concentration de sites de surface était moins importante pour les échantillons co-précipités que pour les échantillons adsorbés ; ainsi, les deux mécanismes peuvent coexister.

Ochs *et al.* ([**OCH01**]) ont étudié la rétention de Se(IV) et Se(VI) par l'ettringite, pour des concentrations initiales variant de $5 \cdot 10^{-4}$ M à $6 \cdot 10^{-3}$ M et pour des temps de contact de 13 à 325 jours pour Se(IV) et 552 jours pour Se(VI). Aucune tendance ne peut être extrapolée des graphiques concernant la cinétique sur les valeurs de R_d pour Se(VI) et Se(IV). Les valeurs de R_d oscillent entre 10 et 100 L/kg pour les deux espèces. Pour le sélénite, le $\text{CaSeO}_3(\text{s})$ précipite à partir de $1,8 \cdot 10^{-3}$ M en concentrations initiales ajoutées ; ce qui n'est pas le cas du séléniate.

Dans le cas des sélénites, Baur *et al.* ([**BAU03**]) observent un R_d maximum de (180 ± 80) L.kg⁻¹ pour l'ettringite et de (380 ± 90) L.kg⁻¹ pour l'AFm. Dans le cas des sélénates, Baur *et al.* ([**BAU03**]) observent un R_d de (30 ± 30) L.kg⁻¹ sur l'ettringite et de (2060 ± 590) L.kg⁻¹ sur l'AFm. Les concentrations initiales pour Se(IV) et Se(VI) varient de $3 \cdot 10^{-7}$ M à $4,5 \cdot 10^{-3}$ M. Les temps de contact étudiés sont de 5 min à 80 jours pour l'ettringite et de 5h à 100 jours pour l'AFm. Pour le sélénite, les auteurs indiquent que les valeurs de R_d sont constantes entre 1 et 14 jours. Par contre, pour le séléniate, aucune précision n'est donnée concernant sa cinétique de rétention.

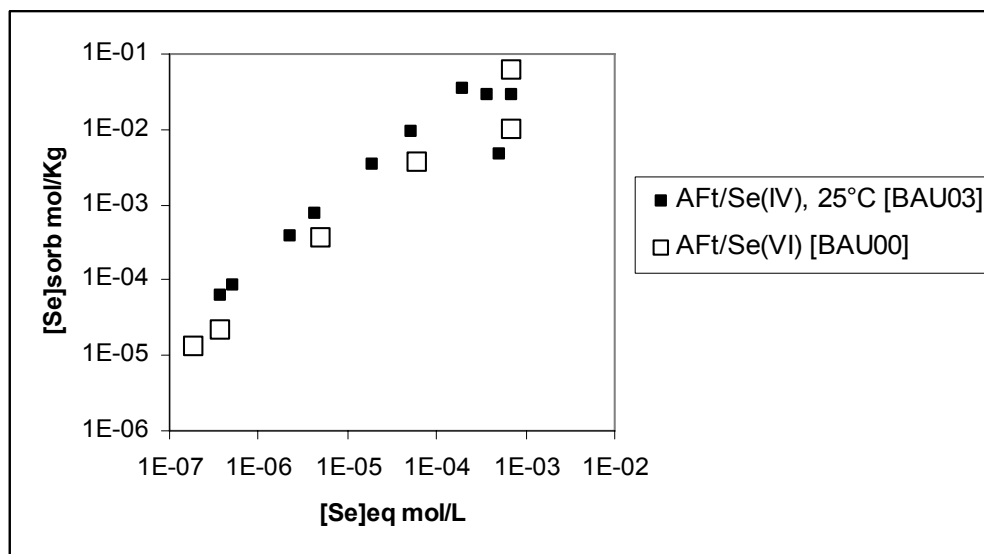


Figure 28 : Isothermes de rétention de Se(IV) et Se(VI) par l'ettringite à 25°C ([BAU02] et [BAU03]).

Nous avons reporté sur la Figure 28 les isothermes de sorption pour les deux espèces de sélénium par l'ettringite. Pour le sélénite, puisque les valeurs de R_d sont comparables pour les différentes phases cimentaires étudiées et que les cinétiques de rétention sont rapides, les auteurs concluent que le mécanisme de rétention de Se(IV) s'apparenterait à une **complexation de surface ou à une précipitation de surface avec le calcium**. Dans le cas des séléniates, Baur *et al.* ([BAU03]) attribuent cette valeur importante de R_d déterminée pour l'AFm à un mécanisme de **substitution des sulfates par les séléniates** suite à une étude DRX. Ce mécanisme de rétention a aussi été suggéré par Ochs *et al.* ([OCH01]).

La synthèse du chromate et séléniate d'ettringite ou d'AFm (remplacements des sulfates par les séléniates ou chromates lors de la synthèse) en conditions alcalines aboutit à l'obtention de phases pures d'ettringite (ou AFm) substituée ([POE93], [KUM90], [PER00], [BAU02], [OCH01]). Les données de solubilité de ces phases analogues ont été étudiées par Perkins *et al.* ([PER00]) pour le chromate d'ettringite et Baur *et al.* ([BAU03]) pour le séléniat d'ettringite et d'AFm. Si ces phases se sont formées alors le processus d'incorporation de Se(VI) dans la structure des aluminates doit être un/le processus de rétention à prendre en compte. Par contre, il n'a pas été reporté dans la littérature de synthèse de ces mêmes analogues pour le sélénite. Suivant le solide étudié, la substitution de Se(IV) et Se(VI) reste un processus à prendre en compte. Dans le cadre d'un processus de substitution, **l'affinité de Se(IV) ou Se(VI) dépendra donc de l'anion en compétition : sulfate, silicate, carbonate...**

Dans une étude EXAFS, Bonhoure *et al.* ([BON06]) observent que **la signature spectroscopique des sélénites et séléniates retenus par une pâte de ciment et/ou par les phases aluminates est très comparable avec celle des espèces libres en solution**. Autrement dit, les seuls voisins observables par EXAFS du sélénium restent les oxygènes. Ils n'ont pas pu mettre en évidence une liaison directe avec l'aluminium ou le calcium, ce qui aurait été observé s'il y avait eu formation de complexes de sphère interne avec une réaction de surface de type échange de ligand. Ils en concluent que le sélénium sous forme redox +IV ou +VI n'interagit pas spécifiquement avec la surface des matériaux et suggèrent une incorporation de ces anions dans la structure des matériaux sans liaison directe avec les atomes voisins donc dans les canaux ou dans les sous-couches des phases aluminates.

La phase d'ettringite a été sélectionnée pour l'étude de rétention au vu des valeurs de R_d importantes relevées dans la littérature et afin de compléter ces observations i.e. en apportant des données expérimentales de rétention en fonction de la température.

Remarque : Nous n'avons pas sélectionné la phase AFm pour l'étude de rétention. D'après la littérature, en particulier d'après les résultats de Baur ([BAU02]), les valeurs de R_d du sélénite au contact de cette phase sont pourtant relativement importantes. Notre décision se justifie, d'une part par la difficulté de synthétiser cette phase sans trace d'ettringite et, d'autre part par son absence dans le cortège minéralogique de nos pâtes de ciment.

2.7. La rétention du sélénium par les phases de type hydrogrenat

Ochs *et al.* ([OCH01]) ont étudié la rétention du sélénite par une phase de type d'hydrogrenat. Pour cela, ils utilisent du C_3A qui est dissout dans de l'eau décarbonatée pendant 2 jours. Après filtration, le solide a été mis en suspension à pH 12,44 (soit un ajout d'une solution de 40 mM en NaOH). Pour une concentration initiale de sélénite de $8 \cdot 10^{-6}M$, ils obtiennent une valeur de R_d de 200 L.kg^{-1} pour un temps de contact 2 semaines et qui **devient supérieure à $7\text{-}9 \cdot 10^5 \text{ L.kg}^{-1}$ pour des temps supérieurs à 3 mois**. Ochs *et al.* ([OCH01]) suggèrent que les sélénites se substituent au groupement des aluminates (AlO_6 ou $Al(OH)_6$ octaédrique Cf. Figure 20) présents dans la phase d'hydrogrenat mais ne peuvent appuyer leur point de vue par des évidences analytiques (caractérisation du solide ou mesure des concentrations en solution).

Intuitivement, le mécanisme de l'incorporation du sélénite ou séléniat dans la structure de l'hydrogrenat devrait être comparable à celui de l'incorporation des silicates pour la formation des katoïtes silicatées. En 1967, Cohen-Addad *et al.* ([COH67]) ont étudié la formation d'une solution solide de $Al_2Ca_3(SiO_4)_{2,16}(OH)_{3,36}$ en ajoutant de la silice à de l'hydrogrenat sous conditions hydrothermales (en autoclave à $350^\circ C$ sous 160 atm pendant 8 jours). La substitution partielle du groupement SiO_4 par $(OH)_4$ a conduit à la conservation (sans déformation) de l'octaèdre AlO_6 de l'hydrogrenat. **La substitution des groupements hydroxyles de l'hydrogrenat par les sélénites pourrait donc être un mécanisme envisageable.**

La cinétique lente observée par Ochs *et al.* ([OCH01]) peut être expliquée par un mécanisme de substitution/incorporation dans le solide mais aussi par une augmentation de l'hydratation du C_3A . En effet, le diffractogramme de la phase hydrogrenat étudiée présente des pics d'intensité non négligeable du solide initial (le C_3A) suggérant que la phase d'hydratation n'était pas complète. Le système ne serait donc pas à l'équilibre au moment du démarrage de l'expérience batch de rétention et l'augmentation des R_d pourrait en fait être attribuée à une augmentation de la quantité d'hydrogrenat dans le solide donc de ses sites de rétention.

Seule l'étude de Ochs *et al.* ([OCH01]) a été relevée dans la littérature quant à l'étude de la rétention des sélénites par une phase type hydrogrenat. Les importantes valeurs de R_d suggèrent que cette phase (même en faible quantité) pourrait jouer un rôle capital dans la rétention du sélénite. De plus, il a été observé par Barbarulo ([BAR02]) et Wilding ([WIL92]) que l'hydrogrenat se forme de façon croissante suite aux élévations de température.

*Afin de compléter l'étude de Ochs *et al.* ([OCH01]), la phase hydrogrenat a été sélectionnée pour cette thèse afin de mesurer sa contribution à la rétention du sélénium par les pâtes de ciment altérées en fonction de la température.*

2.8. La rétention du sélénium par la calcite

La calcite pourrait intervenir dans la rétention du sélénium via la formation de solution solide ([CUR97], [COW90]). Les travaux de Staudt *et al.* ([STA94]) ont été rappelés dans la revue bibliographique de Curti ([CUR97]). Pour l'espèce séléniat à $25^\circ C$, l'auteur reporte de

faibles coefficients de partition ($\ll 1$), ce qui correspond à un défaut de traceur dans le solide et laisse donc penser que **l'interaction Se(VI)/calcite est négligeable aux faibles pH**.

De plus, Cowen *et al.* ([COW90]) observent des **valeurs de K_d faibles pour Se(IV) sur la calcite à pH 9**, de l'ordre de 5 L/kg.

Ochs *et al.* ([OCH01]) ont étudié la rétention de Se(IV) par la calcite à pH 12,6 ($[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4}$ M et $[Na^+] = 40$ mM) pour des concentrations initiales de l'ordre de 10^{-5} M et pour 18, 81 et 281 jours de contact. Les résultats expérimentaux obtenus montrent qu'au bout de 9 mois, les K_d de Se(IV) commencent à être significativement importants (passant de 2 L/Kg pour 2 semaines de contact à 440 L/kg pour 281 jours de contact). Ce résultat suggère donc que **la rétention de Se(IV) par la calcite pourrait être gouvernée par une cinétique lente et être sous-estimée lors des expériences à pH < 12,5**.

La calcite n'a pas été choisie comme phase pure pour notre étude de rétention. Les valeurs de R_d apparaissent, dans l'ensemble, faibles. De plus, nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales exemptes de CO_2 afin d'éviter au maximum la présence de cette phase.

2.9. Conclusions de l'influence de la température vis-à-vis de la rétention du sélénite

Il ressort donc de cette revue bibliographique que les évolutions de température, susceptibles de se produire sur les bétons utilisés dans un site de stockage de déchets radioactifs, peuvent influencer leurs capacités de rétention vis-à-vis du sélénium. En effet, les cycles de température modifient la composition et la structure des phases pures qui composent les pâtes de ciment. Ces phases contribuent, de façon commune ou indépendante, à la rétention des différentes "familles" de RN. Il est alors important d'identifier leur formation ou dissolution et le degré de réversibilité de ces réactions en fonction des cycles de température.

Suivant les études, les valeurs de K_d (ou R_d) concernant le sélénium vis-à-vis des matériaux cimentaires peuvent varier de façon très significative (variant de 0 à $7-9 \cdot 10^5$ L/kg). De même, les cinétiques de rétention sont différentes suivant les études (de quelques heures à plusieurs mois). Ces divergences suggèrent un défaut de contrôle de certaines conditions expérimentales et/ou à la disparité de la nature des matériaux et protocoles utilisés. Les outils spectroscopiques utilisés dans certaines études se sont avérés utiles dans l'illustration, l'identification et la compréhension des mécanismes de rétention.

Afin d'avoir une vue d'ensemble des données de la littérature, nous avons récapitulé les principales tendances concernant la rétention de Se(IV) par les matériaux cimentaires (pâte de ciment et phases pures d'intérêts) dans le Tableau 7. Ce tableau n'a pas pour but d'être exhaustif mais permet de mettre en évidence les lacunes de la littérature.

Remarque : pour des raisons de commodité et en plus de la notation usuelle, nous avons désigné les solides utilisés et les mécanismes proposés par les abréviations suivantes : PCH pour pâte de ciment hydratée, CH pour portlandite, HG pour hydrogrenat, SS pour solution solide, PS pour précipitation de surface, CS pour complexation de surface et EI pour échange d'ions.

Tableau 7 : Récapitulatif des tendances pour la rétention de Se(IV) par les matériaux cimentaires.

Solide	[Se] _{ini} min [Se] _{ini} max (mol/L)	R _d min R _d max (L/kg)	Tps de contact	Mécanisme(s) proposé(s)	Réversibilité	Préparation en température	Rétention en température
PCH (CEM I)	2 10 ⁻⁴	250 1600	35 j	CS ; EI	☹	☺	☹
PCH (autre)	10 ⁻⁹ 8 10 ⁻⁵	820 5000	7 j 700 j	SS	☺	☹	☹
CH	10 ⁻⁵	200 300	20 j 280 j	SS	☹	☹	☹
C-S-H C/S = 0,7- 1,65	5 10 ⁻⁶ 2 10 ⁻⁴	4 210	1 j 154 j	CS, SS	☹	☺	☹
AFt	3 10 ⁻⁷ 6 10 ⁻³	10 180	5 min 325 j	CS, PS, SS	☹	☹	☹
AFm	3 10 ⁻⁷ 5 10 ⁻³	2060	5 h 100 j	SS	☹	☹	☹
HG	8 10 ⁻⁶ 10 ⁻⁵	210 350 000	18 154	SS	☹	☹	☹
Cc	10 ⁻⁷ 10 ⁻²	0 440	18 281	SS	☹	☹	☹

Globalement, on pourra retenir que la température tend à diminuer les valeurs de R_d du sélénium pour les phases de C-S-H (diminution des densités de sites suite à la cristallisation des C-S-H). Le sélénium aurait une meilleure affinité pour les C-S-H à haut rapport C/S. De plus, les températures de cure et/ou de conservation des pâtes impactent sur la rétention des radionucléides via la formation de phase de plus forte affinité (comme les phases de

type hydrogrenat, AFm/Aft). La nature et la composition du matériau amène aussi des différences significatives dans les valeurs de R_d (présence ou pas des phases de forte affinité, degré de cristallinité des C-S-H et état de dégradation).

Nous avons axé notre étude de rétention de sorte à ce qu'elle apporte le maximum d'informations concernant le comportement en température du sélénium par une pâte de ciment altérée. Il paraît donc nécessaire de mener de front :

- o Une étude de spéciation pour déterminer l'espèce (sélénite ou séléniate) majoritaire dans nos systèmes
- o Une étude cinétique en fonction de la température, pour des temps de contact courts et des temps de contact longs
- o Une étude de « solubilité opérationnelle » du sélénium (calcul de la quantité maximale de sélénium à ajouter sans précipitation et caractérisation du solide limitant la solubilité de l'espèce dans nos systèmes)
- o Une étude de sorption en tube à essais (méthode batch) afin d'établir des isothermes (à 20 et 70°C) pour une gamme de concentrations la plus large possible
- o Une étude de réversibilité de sorption
- o Une caractérisation du solide avant et après sorption

3. CONCLUSIONS DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les conclusions que nous pouvons extraire de cette revue bibliographique concernant l'impact de la température sur l'étude de rétention du sélénium par des pâtes de ciment altérées, sont les suivantes :

- o Avec l'augmentation de la température, on relève à la fois une diminution de la solubilité de la portlandite, une augmentation de la stabilité de certains C-S-H en même temps que de profondes modifications de stabilité des différents aluminates (augmentation de la stabilité de C_3AH_6 , présence de l'ettringite différée...).
- o La température semble diminuer globalement les valeurs de R_d même si elle permet *a priori* la formation de phase de plus forte affinité (comme les phases de type hydrogrenat, AFm/AFt).

La nature et la composition de la pâte de ciment amènent aussi des différences significatives dans les valeurs de R_d (présence ou pas des phases de forte affinité, degré de cristallinité des C-S-H, état de dégradation). Nous avons sélectionné pour cette étude les solides suivants :

- o Des pâtes de ciment (CEM I) altérées avec différents cycles de température. L'état de dégradation a été choisi pour simuler les conditions de stockages mais aussi pour obtenir une quantité d'eau d'équilibre suffisante pour les expériences de rétention.
- o La portlandite, puisque cette phase est l'une des phases majoritaires du cortège minéralogique des pâtes de ciment, quelque soit la température.
- o Les C-S-H, puisque ces phases peuvent subir des modifications de cristallinité en fonction de la température. Le rapport C/S de 1,5 a été choisi pour simuler l'état de dégradation des pâtes de ciment et celui de 0,9 pour obtenir une évolution des valeurs de R_d en fonction du C/S.
- o Les phases aluminates (ettringite et hydrogrenat), puisque les valeurs de R_d relevées dans la littérature pour ces phases sont importantes et puisqu'il s'agit de phases cimentaires sensibles à la température.

Ainsi, la revue des connaissances concernant la rétention du sélénium et en particulier du sélénite sur les matériaux cimentaire altérés en température a mis en évidence certaines lacunes qu'il sera intéressant de compléter lors de cette thèse. En effet, la thématique « température » peut être comprise et traitée sous différents angles :

- o Les expériences de rétention sont réalisées en température.
- o Les pâtes de ciment sont préparées (prise, cure et altération) en température.
- o Les phases pures identifiées dans les pâtes de ciment sont préparées en température.

Nous avons choisi d'établir notre programme expérimental en tenant compte de ces trois aspects puisque dans la littérature, aucune étude de ce type n'a été reportée. De plus, les auteurs ne comparent pas systématiquement leurs systèmes en température aux mêmes systèmes à température ambiante. Le manque de données publiées et/ la disparité des données expérimentales concernant l'effet de la température sur la rétention du sélénium par les pâtes de ciment altérées ne permettent donc pas, à l'heure actuelle, de statuer sur un mécanisme précis de rétention. C'est pourquoi, notre étude et notre méthodologie semblent justifiées et nous avons conçu nos expériences de rétention de telle sorte à avoir des données rendant compte de la l'évolution minéralogique d'une pâte de ciment ayant subi un historique particulier de température.

CHAPITRE 2 : Préparation et caractérisation des matériaux cimentaires altérés en température

Ce chapitre traite de la préparation et de la caractérisation des matériaux cimentaires altérés en température. L'étude de l'influence de la température sur ces matériaux se base sur une méthodologie en 3 étapes :

Etape n°1 : Préparation de pâtes de ciment de type CEM I Val d'Azergues altérées en température (20 et 70°C). L'état de dégradation de cette pâte a été choisi de telle sorte que les caractéristiques de son eau d'équilibre (vis-à-vis des concentrations en calcium et silicium) soient compatibles avec celles d'un C-S-H avec un rapport C/S proche de 1,5.

Etape n°2 : Caractérisation des phases pures présentes dans la pâte de ciment saine et altérée à 20°C et à 70°C.

Etape n°3 : Préparation et caractérisation des phases pures constituant la pâte altérée à 20°C et à 70°C.

1. PREPARATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES

1.1. Choix des réactifs et des conteneurs

Un ciment CEM I provenant de Lafarge (Val-d'Azergues) a été utilisé pour cette étude. Comme il a été précisé dans la synthèse bibliographique, les phases anhydres composant ce ciment ont été calculées à partir de la formule de Bogue et représentent par rapport à la masse de ciment 75,9% de C_3S , 0,3% de C_2S , 0,6% de C_3A , 15,2% de C_4AF , 4,8% de Cs et 0,7% de MgO .

CaO (99,9%, ALDRICH ®), fumée de silice (AEROSIL 200, DEGUSSA®), alumine ($\alpha-Al_2O_3$, 99,99% FLUKA) et sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, ALDRICH ®) ont été utilisés pour préparer les phases simples. Les protocoles expérimentaux seront détaillés dans les parties dédiées à chaque solide.

Les suspensions et les solutions aqueuses utilisées ont été exclusivement préparées à partir d'eau déminéralisée et décarbonatée (EDD). De l'eau MilliQ (Millipore ®) fraîchement extraite a été chauffée pendant 4 heures à 50°C et agitée sous vide, pour accélérer le processus de dégazage ; puis refroidie et conservée sous flux d'azote.

Concernant les conteneurs, nous avons utilisé principalement deux types de polymères : le polyéthylène haute densité (High Density PolyEthylène, HDPE) pour les préparations à température ambiante et le polypropylène (PP) pour les préparations à 70°C. Les flacons en HDPE n'ont pas été choisis pour les synthèses en température. En effet, lors de tests préliminaires, quelques pots n'ont pas résisté à l'effet couplé de la température et de la solution basique pour des temps de contact longs. Les flacons en PP ont été changés régulièrement (en moyenne, au bout d'un mois d'utilisation) car il s'est avéré que cette matière s'altérerait (en jaunissant) avec la chaleur et les UV.

1.2. Conditions expérimentales

Les expériences ont été menées à l'abri du CO_2 afin d'éviter la carbonatation des échantillons. Pour ce faire, nous avons travaillé en boîte à gants sous atmosphère inerte (N_2 ,

$P_{CO_2} < 1\text{ppm}$) ou sous flux d'argon. De plus, lors du stockage, les échantillons ont été conservés en dessiccateurs maintenus en atmosphère inerte (N_2 ou Ar) et muni, par précaution supplémentaire, d'un piège à CO_2 (pastilles de chaux sodée, ALDRICH®).

Durant cette étude, la température était le paramètre expérimental le plus important à maîtriser. Ainsi, les montages expérimentaux ont intégré des systèmes de mesures de la température durant tout l'historique des échantillons *i.e.* pendant la préparation, la conservation, la caractérisation du solide et des solutions d'équilibre et, enfin, durant les expériences de rétention. La température a pu être maintenue à $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ ou $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$. L'historique de température des pâtes de ciment est illustré par la Figure 29.

Remarque : Tous les échantillons solides de notre étude sont notés de manière à ce que le cycle de température qu'ils ont subi soit identifié (Cf. Figure 29). Par exemple, pour l'échantillon **CIM1/20-20_sain20**, **CIM1** signifie qu'il s'agit de l'échantillon de ciment, **/20-20** correspondent respectivement à la température de prise et à la température de cure et **_sain20** renseigne sur l'état d'altération et la température (sain vs. altéré à 20°C ou à 70°C) du ciment. De même, on retrouvera le même type de notation pour les phases pures avec, par exemple, **C-S-H1,5/20-20** (phase de C-S-H avec un rapport C/S = 1,5, préparée à 20°C et stockée à 20°C). La notation qui a été adoptée pour les solutions est basée sur le même principe. Ainsi, par exemple **WCH/20** signifie qu'il s'agit de l'eau d'équilibre (**W**) de la portlandite (**CH**) à 20°C (**/20**).

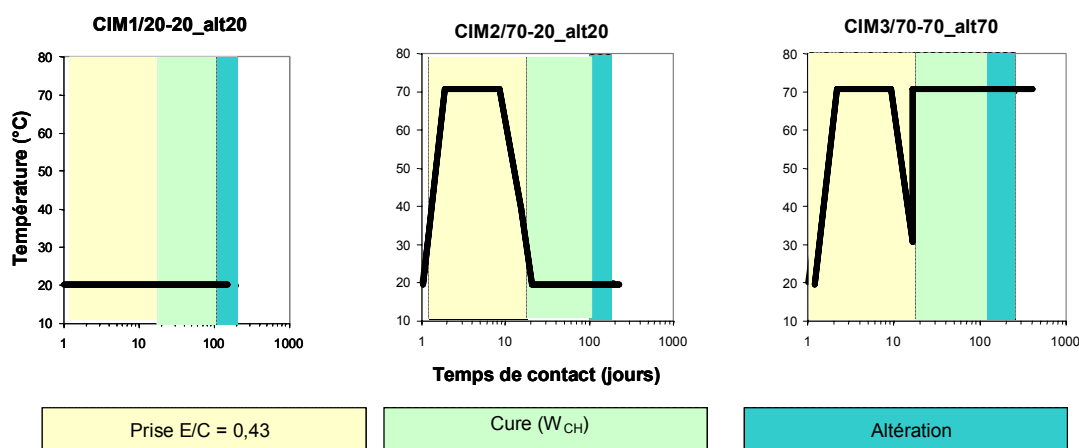


Figure 29 : Cycles de température des pâtes de ciment.

Par analogie avec les pâtes de ciment, les phases simples ont été préparées en faisant varier les températures de synthèse et de conservation.

La température a été contrôlée suivant les besoins de précision par un thermomètre classique à alcool ou des sondes en Pt munies d'un enregistreur et d'un affichage numérique.

La température des échantillons a été maintenue à 70°C dans des étuves ou à l'aide de plaques chauffantes munies de thermostats.

Concernant la préparation des échantillons, un système de filtration à chaud des suspensions a été mis au point pour les phases synthétisées en température. Cette contrainte a été prise en compte dans le protocole expérimental afin d'éviter une éventuelle

précipitation lors du retour à température ambiante. Le schéma du dispositif expérimental adopté est illustré par la Figure 30. Contrairement aux phases préparées à température ambiante, les suspensions préparées à 70°C n'ont pas pu être séparées en boîte à gants. Il a donc fallu filtrer en extérieur de la boîte à gants tout en gardant une atmosphère limitée en CO₂.

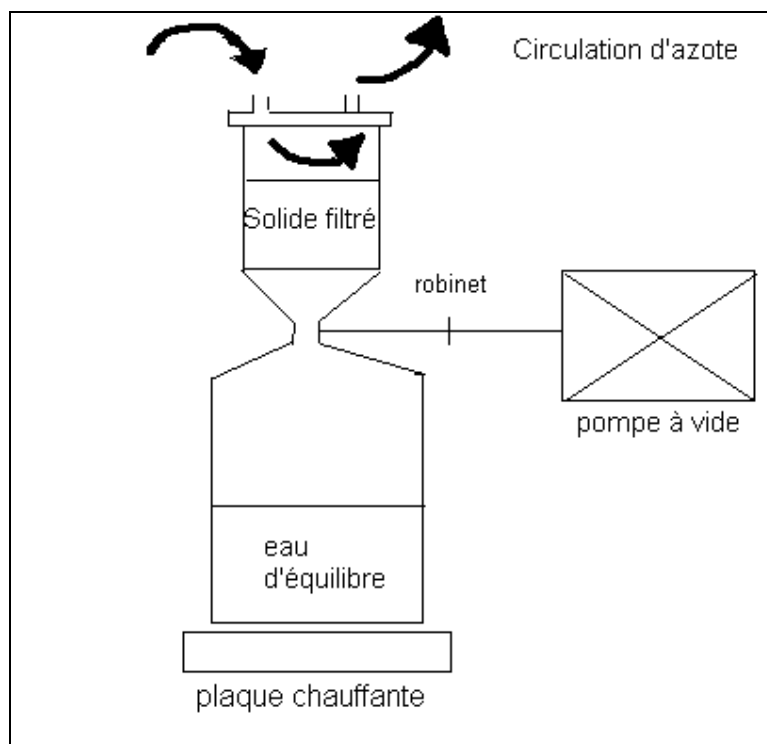


Figure 30 : Dispositif expérimental pour la séparation des suspensions en température.

Le solide est ensuite maintenu à 70°C en étuve dans un dessiccateur sous N₂ muni de gel de silice et de chaux sodée. La solution d'équilibre est maintenue à 70°C directement dans un pot en PP. Les analyses de DRX ont montré que les échantillons de phases pures n'ont pas été carbonatés durant la séparation et le stockage (du moins, dans la limite de détection massique de l'appareil).

1.3. Préparation des pâtes de ciment

Les matériaux initiaux de notre étude ont les caractéristiques suivantes.

Un premier échantillon a été gâché à 25°C avec un E/C de 0,43, amené dès le début de la cure et maintenu pendant 10 jours à 70°C, puis redescendus à 40°C en 10 jours et conservés pendant 145 jours dans une solution saturée en portlandite à 70°C (noté **CIM3/70-70_sain70** dans cette étude).

Un deuxième échantillon a été gâché à 25°C avec un E/C de 0,43, amené dès le début de la cure et maintenu pendant 10 jours à 70°C, puis redescendu à 40°C en 10 jours et conservé pendant 145 jours dans une solution saturée en portlandite à 20°C (noté **CIM2/70-20_sain20**).

Un troisième échantillon a été gâché avec un rapport E/C de 0,43, curé à température ambiante pendant 20 jours et conservé pendant 145 jours dans une solution saturée en portlandite à 20°C (noté **CIM1/20-20_sain20**).

Comme nous l'avons noté dans l'étude bibliographique, nous nous sommes placés à la frontière de la zone d'une pâte dite « saine » et de celle d'une pâte dite « altérée ». C'est pourquoi, le matériau de départ de notre étude de rétention sera une pâte de ciment, ayant les caractéristiques en solution en termes de pH et de $[Ca^{2+}]$ proches d'une eau d'équilibre d'un C-S-H de rapport C/S de 1,5. Le protocole expérimental d'altération de la pâte de ciment est adapté de la littérature ([LAN01], [ADE92]), en dispersant des quantités de broyat ($< 80\mu m$) dans de l'EDD (rapport masse de solide sur volume de liquide, M/V, variable). Les mélanges (broyat + eau) sont homogénéisés manuellement et laissés au repos pendant 3 semaines lorsque l'équilibre est atteint ([ADE92]). Les suspensions sont ensuite filtrées ($0,22\mu m$, Millipore®). Dans notre étude, les conditions opératoires sont : **M/V = 8,5 g/L** ; diamètre des particules compris **entre 63 et 80 μm** et mise en équilibre des suspensions pendant **1 mois à 20°C** et pendant **3 mois à 70°C**.

1.4. Préparation des phases simples

Ce paragraphe détaille les protocoles de préparation de toutes les phases simples utilisées pour cette étude. Après équilibre, le solide est séparé de sa solution par filtration, séché, caractérisé et conservé à l'abri du CO_2 . Nous avons considéré que le solide est à l'équilibre avec son eau de préparation suivant différents critères. Les protocoles de préparation de nos phases cimentaires sont des protocoles qui sont largement utilisés dans la plupart des études. Ainsi, le retour d'expérience nous a permis d'identifier un temps de contact optimal pour les synthèses. De plus, un contrôle de stabilité, essentiellement par mesure de pH de la suspension, a été effectué ponctuellement. Enfin, pour certains échantillons, nous avons volontairement prolongé ou écourté les temps de contact habituellement mis en oeuvre afin d'en vérifier l'impact. La solution dite d'équilibre est quant à elle analysée puis conservée pour pouvoir être utilisée lors des expériences de rétention.

a. La portlandite

Le protocole de préparation de la portlandite consiste à hydrater du CaO, qui au contact de l'eau forme immédiatement de la portlandite (réaction exothermique). Nous avons choisi de saturer de l'EDD avec du CaO (5 g/L) que nous avons placé soit à 20°C soit à 70°C.

b. Les C-S-H

Plusieurs protocoles existent dans la littérature pour la synthèse des C-S-H (par exemple : synthèse par dissolution, par précipitation ou par méthode sol-gel). Le protocole que nous avons choisi pour la synthèse de nos C-S-H est celui qui est le plus couramment utilisé car facile et rapide à mettre en oeuvre. Il repose sur la dissolution de silice et de chaux dans l'eau ([GRE65]). Dans un premier temps, on détermine la perte au feu sur l'oxyde de calcium (Cf. page 79 pour le mode opératoire de la perte au feu), CaO (ALDRICH) et la fumée de silice, SiO_2 (AEROSIL 200, DEGUSSA). Pour la synthèse des C-S-H 0,9 et 1,5, nous avons en moyenne une perte au feu sur CaO de 1,7 % et une perte au feu sur SiO_2 de 2,4 %. De même, pour la synthèse du C-S-H 0,83/20-20, la perte au feu sur CaO était de 3,1 % et pour SiO_2 de 1,6 %. Les réactifs ont été ajoutés à l'EDD avec un rapport moyen eau:solide = 50:1. Les rapports molaires CaO et SiO_2 initiaux ont été calculés pour obtenir les rapports finaux C/S = 0,83 C/S = 0,9 et C/S = 1,5. Le Tableau 8 récapitule les masses de CaO, de SiO_2 et d'eau utilisées pour ces synthèses.

Tableau 8 : Récapitulatifs des réactifs pour la synthèse des C-S-H.

Echantillon	Masse CaO (g)	Masse SiO ₂ (g)	Masse EDD (g)	Eau/solide _{sec}	C/S initial
C-S-H0,83/20-20	19,4	24,4	2000	46,8	0,84
C-S-H0,9/20-20	19,6	23,5	2000	47,3	0,90
C-S-H0,9/70-20	9,8	11,7	1000	47,6	0,91
C-S-H0,9/70-70	9,8	11,6	1000	47,8	0,91
C-S-H1,5/20-20	27,1	18,9	2000	43,9	1,51
C-S-H1,5/70-20	13,6	9,7	1000	43,9	1,52
C-S-H1,5/70-70	13,5	9,8	1000	43,8	1,49

Les suspensions ont alors été maintenues à température ambiante sous atmosphère inerte pendant 1 mois avec une agitation manuelle et quotidienne. Après filtration des suspensions en boîte à gants (0,22µm), les solides ont été séchés sur gel de silice ($RH_{\text{mesuré}} = 30\%$).

En ce qui concerne les C-S-H en température, pour une série, les suspensions ont été maintenues à 70°C pendant 1 mois puis ramenées à température ambiante avant séparation et séchage ; pour une deuxième série les suspensions ont été maintenues à 70°C pendant 290 jours avant filtration.

c. L'ettringite

En ce qui concerne l'ettringite, il s'agit d'une préparation en deux étapes selon le protocole utilisé par Atkins *et al.* ([ATK92]). La première étape consiste à mélanger d'une part 12,5 g de CaO avec 500 ml de EDD à 5°C et d'autre part de mélanger 24,75 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ avec 250 ml de EDD à 5°C. La seconde étape consiste à mélanger les deux suspensions et maintenir le mélange à 5°C pendant 24H. La solution est finalement remise à température ambiante pendant 15 jours, puis filtrée et rincée une fois à l'EDD. A 70°C, l'ettringite a été maintenue en suspension pendant 160 jours avant filtration et caractérisation.

d. L'hydrogrenat

Dans un premier temps, nous avons préparé du C_3A . Un mélange en proportion stœchiométrique de CaO et Al_2O_3 a été placé au four à moufle durant 24 heures à 1250°C. Cette procédure a été répétée trois fois.

Puis, la méthode de synthèse mentionnée par Taylor ([TAY97]) pour la préparation de C_3AH_6 a été appliquée. Il s'agit de la simple hydratation de C_3A à température ambiante pendant 15 jours avec un rapport eau/solide = 6. La même synthèse a été effectuée à 70°C.

1.5. Préparation des échantillons et techniques d'analyse

Après filtration, tous les solides synthétisés ont été **séchés pendant au moins 2 semaines** en présence de gel de silice à 20°C ou à 70°C, en atmosphère inerte (Ar ou N₂ en boîte à

gants ou dans un dessiccateur) et sous une humidité relative d'environ 30%. Pour quelques échantillons, nous avons procédé à un séchage par lyophilisation.

Une perte au feu a été réalisée afin de calculer la teneur en eau des solides après séchage. Pour cela, dans un creuset en platine, environ 1 g de solide sec a été placé à 1000°C pendant 1h. La perte en masse d'eau (noté PF pour Perte au Feu) s'exprime par la relation suivante :

$$P_F (\%) = 100 \frac{M_{humide} - M_{sèche}}{M_{sèche}} \quad (\text{Équation 10})$$

Remarque : chaque solide préparé possède une teneur en eau qui lui est propre. Cette teneur en eau peut affecter radicalement le calcul de la valeur de R_d , qui est directement proportionnelle à la masse sèche introduite donc dépendante du « degré de séchage » de chaque solide. C'est pourquoi, il nous a semblé important de définir la « masse sèche » surtout pour des solides hydratés tels que les C-S-H ou l'ettringite par exemple. Le compromis que nous avons adopté est le suivant. La masse sèche utilisée pour les calculs de R_d est la masse du solide séché sur gel de silice rapportée à sa formule chimique à l'aide de la perte au feu ([VIA00]). Cette méthode de calcul permet de prendre compte de l'eau structurale de chaque solide. La différence de masse obtenue à l'aide du calcul de la PF représente l'eau totale du solide. L'eau totale du solide est constituée de l'eau structurale (*i.e.* le nombre de molécule d'eau présent dans la formule chimique du solide) et de l'eau absorbée par le solide lors de l'hydratation. On a donc ajouté (par le calcul) l'eau absorbée par le solide lors de l'hydratation au volume de solution initialement ajoutée. Nous avons considéré 32 molécules d'eau structurale par molécule d'ettringite, 6 molécules pour l'hydrogrenat, 2 pour la portlandite, 11 pour la jennite, 2 pour les C-S-H avec un C/S >1 et 2,5 pour les C-S-H dont le C/S était inférieur à 1 ([TAY97], [VIA00]).

Pour quelques échantillons, **une analyse de thermogravimétrie (ATG) a été effectuée** (analyse effectuée à l'IMN). L'analyse ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (déshydratation, décomposition ...) ou un gain de masse (fixation de gaz). Cette technique peut être couplée à l'analyse enthalpique différentielle (DSC). Il s'agit d'une technique déterminant la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur (fusion, changement de phase, décomposition). Dans le cadre de cette étude, ces techniques couplées ont été utilisées afin de déterminer le degré d'hydratation de phase pure (le sélénite de calcium hydraté) et d'obtenir une estimation des proportions des principales phases hydratées dans la pâte de ciment altérée. En effet, chaque phase pure constitutive de la pâte de ciment a été étudiée par ATG/DSC afin de déterminer ses caractéristiques thermiques. Par comparaison avec les courbes ATG/DSC de la pâte de ciment, on peut alors identifier les phases pures présentes et les quantifier.

Nous avons caractérisé **les principales phases cristallines par DRX**. Les diffractomètres utilisés (Siemens DX500 ou INEL muni d'un goniomètre équipé d'un compteur courbe) ont été réglés à une longueur d'onde sélectionnée grâce à un monochromateur correspondant à la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$) ou à la raie du cobalt ($\lambda = 1,78897\text{\AA}$). Les diffractogrammes obtenus à partir du DX500 ont été réalisés à l'Institut des Matériaux de Nantes. Pour deux échantillons préparés à 70°C, le diffractomètre DX500 a été muni d'un dispositif en température, permettant les acquisitions à 70°C. Les diffractogrammes obtenus à partir de l'appareil INEL ont été réalisés au L3MR (CEA-Saclay). La base de données JCPD a été utilisée pour lister et identifier les phases cristallines, en choisissant (autant que possible) les fiches référencées de meilleures qualités (*i.e.* pics de diffractions calculés à

partir de données cristallographiques et certifiés par une acquisition expérimentale d'un diffractogramme du solide pur synthétisé). Par soucis de cohérence tous les diffractogrammes ont été récupérés en données brutes puis ont été retravaillés : estimation du bruit de fond (à l'aide d'un polynôme de degré 6), soustraction du bruit de fond, normalisation (en coups/sec) des intensités et présentation en fonction de la longueur d'onde du cuivre. Il est à noter que la raie $K_{\alpha 2}$ n'a pas été soustraite des diffractogrammes présentés. Les conditions d'analyses ont été optimisées afin d'avoir le meilleur rapport signal/bruit et afin de limiter la carbonatation des échantillons en cours d'acquisition. Les échantillons ont été préalablement séchés sur gel de silice avant analyse et étalés sur un porte échantillon avec une lame de verre dépolie (afin de limiter au maximum les orientations préférentielles pour une phase en particulier).

La microscopie à balayage couplé à une microsonde électronique (MEB-EDS, JEOL 5800) a permis d'une part de connaître **la morphologie cristalline de nos solides** (taille et forme) avec une résolution théorique de l'ordre de 4-5 nm et d'autre part **d'identifier et de quantifier les éléments dans chaque phase**. La résolution d'analyse dépend de l'état de surface et de la nature de l'échantillon. Nous n'avons pas utilisé de section polie pour cette étude, ce qui a eu pour effet d'obtenir une moins bonne résolution que celle attendue (de l'ordre de 0,1 μ m). Les poudres de solides ont été directement déposées sur un porte échantillon puis un dépôt d'une fine couche de carbone sous vide partiel a été effectué. Dans certain cas, la métallisation de l'échantillon par un dépôt d'argent a été nécessaire afin d'optimiser la qualité de l'image obtenue. L'inconvénient de cette méthode repose sur la représentativité des résultats. En effet, chaque échantillon a été analysé au moins 5 fois. Statistiquement, on ne peut pas affirmer que chaque cliché soit représentatif du solide mais n'est que le reflet d'un angle de vue particulier. Les clichés MEB obtenus ne peuvent que donner une idée de la morphologie du solide puisqu'ils sont biaisés par le fait que l'image obtenue est en 2D alors que le solide est en 3D. C'est pourquoi nous traiterons ces images avec beaucoup de précaution concernant les informations que nous pourrions en tirer.

La surface spécifique des échantillons solides a été estimée par la méthode BET. La théorie BET est une extension de la théorie de Langmuir. C'est Brunauer, Emmett et Teller qui, en 1938, ont avancé la théorie de l'adsorption en multicouches en se basant sur celle de Langmuir. La méthode BET a été utilisée pour mesurer la surface spécifique de nos matériaux en utilisant des isothermes d'adsorption du N_2 à 77K avec un analyseur MICROMERITICS ASAP 2010. La surface spécifique a été calculée à partir de 15 points de la partie linéaire de l'isotherme. Comme la méthode BET est basée sur l'adsorption d'un gaz, l'échantillon a dû être totalement asséché afin de permettre la diffusion du gaz dans les surfaces internes. Avant chaque mesure, les échantillons, préalablement séchés sur gel de silice, ont été dégazés à 40°C (pour les solides préparés à température ambiante) ou à 70°C (pour les solides préparés à 70°C) pendant au moins une semaine puis dégazés pendant 24 heures à 25°C. Le choix des températures de dégazage repose sur un compromis entre la non altération de la structure cristalline et la cinétique de dégazage.

Une analyse élémentaire de la composition des solides via ICPMS (Induced Coupled Plasma Mass Spectrometer, VG Elemental PC ExCell) des pâtes de ciment a pu être effectuée en dissolvant le solide par de l'acide nitrique après fusion alcaline. Pour ce faire, des protocoles expérimentaux de la littérature ont été adaptés ([BOS00], [TSO02] et [SMI03]). Un échantillon de 0,1g de solide sec est mélangé à 0,2g de $LiBO_2$ (ALDRICH ®) dans un mortier en agate. Transféré dans un creuset en platine, ce mélange est chauffé pendant 5 minutes à 1000°C. Le résultat de la fusion (brillant et translucide) est ensuite refroidi, dilué et chauffé à 50°C pendant 1h dans 100 ml d'acide nitrique (3%).

En ce qui concerne **les solutions d'équilibre**, elles ont été stockées à 20°C ou à 70°C, en boîte à gants ou étuve, avant analyse et utilisation pour les expériences de rétention. Pour éviter la carbonatation, un balayage de gaz inerte a été effectué régulièrement pour chasser le volume mort des pots de stockage. Les analyses des solutions d'équilibre ont consisté principalement **au dosage des concentrations de calcium, de silicium, d'aluminium, du**

soufre, du sélénium et de fer. Les techniques utilisées ont été l'ICP-MS (VG Elemental PC ExCell), la chromatographie ionique (DIONEX DX120 pour les cations et DX500 pour les anions), la spectrofluorométrie (SHIMADZU RF-5301PC) pour le dosage de l'aluminium et la spectrométrie UV-visible (VARIAN CARY 50 PROBE) pour le dosage des silicates. Dans tous les cas des étalons commerciaux certifiés ou préparés ont été utilisés. Les gammes d'étalonnage ont été ajustées suivant les besoins analyses.

Nous avons utilisé une sonde en Pt **pour vérifier la température des solutions pendant les prélèvements d'aliquotes pour les analyses et les mesures de pH.**

Les mesures de potentiel redox ont été effectuées avec une électrode redox en Pt (Radiometer Analytical, Ag/AgCl avec une solution de remplissage en KCl, 3M+AgCl). Un contrôle a été réalisé par une solution redox de référence contenant de l'hexocyanoferrate (couple redox Fe(II/III)). Les mesures de potentiel ont été réalisées avec une incertitude de 0,2 mV/ENH.

Les valeurs de pH ont été mesurées avant et après filtration par méthode potentiométrique en utilisant une électrode pH (Radiometer Analytical, Ag/AgCl avec une solution de remplissage KCl, 3M + AgCl). A 20°C, l'électrode a été étalonnée à pH = 7,00 (solution tampon phosphate $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{PO}_4 \sim 0,020/0,0275 \text{ mol/kg}$) ; puis à pH = 10,01 (solution tampon carbonate $\text{NaHCO}_3/\text{NaCO}_3 = 0,025/0,025 \text{ mol/Kg}$) et enfin à pH = 12,45 (solution tampon filtrée d'une suspension de portlandite saturée). Pour les mesures à 70°C, nous avons préféré l'étalon borate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0,01M) à l'étalon carbonate. En effet, ce dernier n'est plus stable lors du chauffage à 70°C. A cette température, les valeurs de pH des solutions tampons ont été calculées ou extrapolées de la littérature ([**BAT54**], [**BAT62**] et [**ROB69**]). Ainsi à 70°C, les valeurs des étalons deviennent 6,98 ; 8,92 et 11,21 pour respectivement les étalons phosphate, borate et portlandite respectivement. Dans tous les cas, le pH a été mesuré avec une incertitude de 0,1 unité pH.

2. CARACTERISATION DES PATES DE CIMENT SAINES ET ALTEREES EN TEMPERATURE

2.1. La caractérisation des pâtes de ciment saines

a. Identification des principales phases en fonction de l'historique de température

La Figure 31 représente les diffractogrammes réalisés pour nos échantillons de pâte saine, rincés à l'EDD après 3 mois de conservation dans une solution de portlandite saturée à 20°C ou 70°C, puis broyés et séchés. A partir de ces diffractogrammes, nous avons identifié les phases cristallines majoritaires répertoriées dans la base de données du logiciel de traitement des diffractogrammes. Pour simplifier la lecture, nous avons regroupé dans le tableau suivant les différentes phases répertoriées en fonction de la température.

Tableau 9 : Identification des phases cimentaires pures dans les pâtes de ciment saines en fonction de la température.

	CIM1/20-20_sain20	CIM2/70-20_sain20	CIM3/70-70_sain70
Portlandite (CH)	Oui	Oui	Oui
C-S-H (nanocristallin)	Oui	Oui	Oui
Ettringite (C₄As₃H₃₂)	Oui	Oui	Non
AFm (C₃AsH₁₂)	Non	?	Non
Katoïte silicatée (C₃ASH₄) et/ou hydrogrenat (C₃AH₆)	Non	Non	Oui
Oxyde ferrique d'aluminium dicalcique (C₂A_{1,38}F_{0,62})	Oui	Oui	Oui
C₃S	Oui	Oui	Oui
Calcite	Oui	Oui	Oui

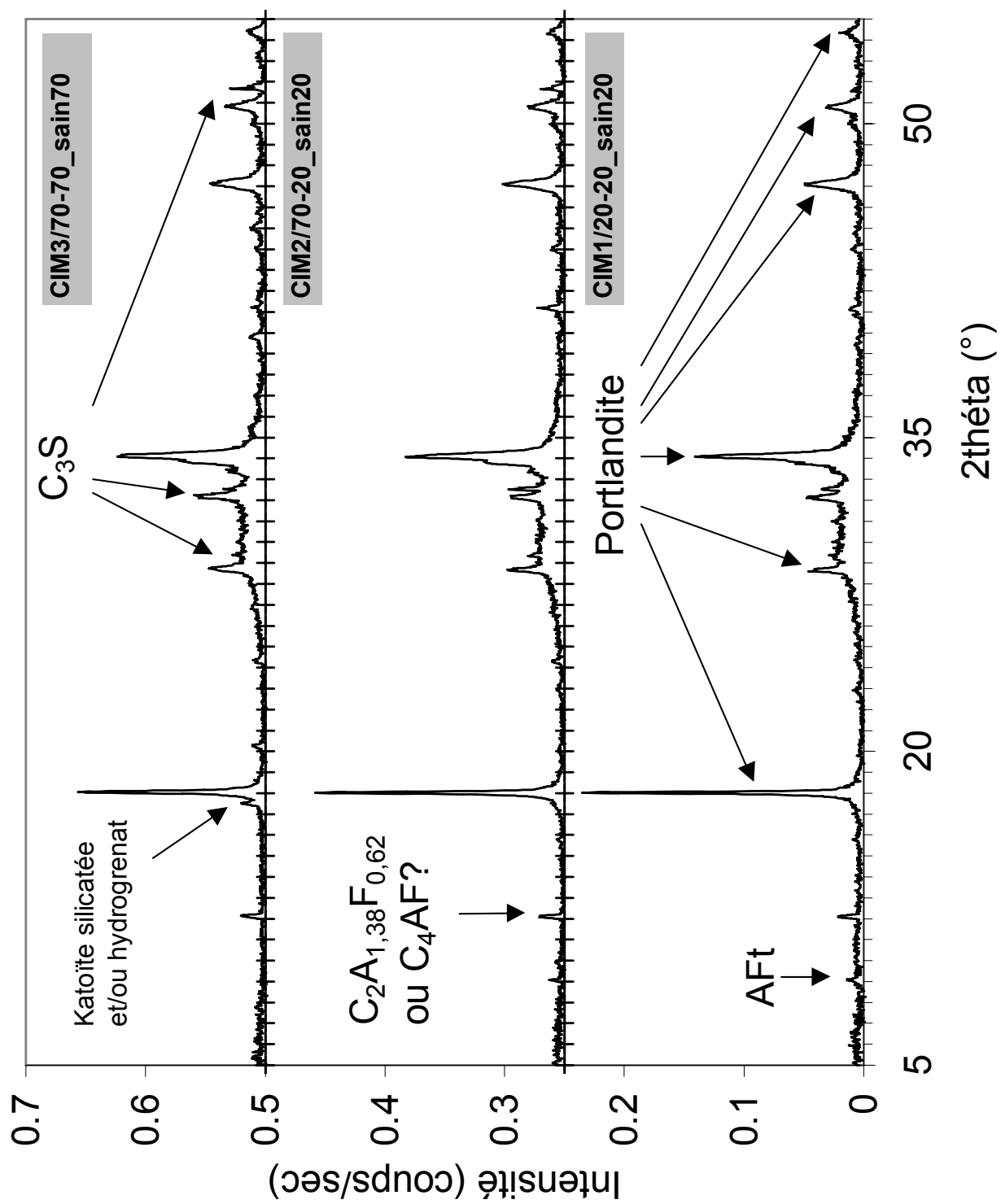


Figure 31 : Diffractogrammes des pâtes de ciment saines.

La **portlandite** est dans les trois cas une des phases majoritaires détectées. La bosse détectée sous les pics de portlandite et de C_3S dans la région comprise entre 25° et 35° en 2 θ représente **les phases C-S-H** présentes dans le matériau. Cette région ne semble pas être modifiée pour nos 3 échantillons. La présence de **l'ettringite** est moins détectée dans CIM3/70-70-sain70 par rapport aux autres. La phase de type **hydrogrenat / katoïte silicatée** (C_3AH_6 ou C_3ASH_4 ou mélange des deux phases) est détectable uniquement pour CIM3/70-70_sain70. La **calcite** est présente dans les trois échantillons de pâte de ciment saine. La quantité de **C_3S** semble augmenter en intensité avec la température, mais reste une phase négligeable. Une phase anhydre référencée sous la formule **$C_2A_{1,13}F_{0,62}$** est détectée pour les trois échantillons. Pour cette dernière phase, il est plus probable que ce soit du **C_4AF** (phase anhydre présente dans le clinker), c'est pourquoi nous avons considéré qu'il s'agissait du C_4AF .

D'après ces premières analyses, il faut distinguer l'effet de la température sur l'assemblage minéralogique au cours de la période de prise de celui pendant la cure.

La température de prise influe peu sur les phases cristallines (comparaison entre CIM1/20-20_sain20 et CIM2/70-20_sain20). Quelques changements peuvent être observés en termes d'intensité de pics, mais d'un point de vue qualitatif **le même cortège minéralogique est présent pour CIM1/20-20_sain20 et CIM2/70-20_sain20**. Par contre, **la température de cure amène des changements** dans les diffractogrammes (comparaison entre CIM2/70-20_sain20 et CIM3/70-70_sain70 dans la Figure 31). Il semble que les phases d'hydrogrenat / katoïte silicatée se forment au détriment de l'ettringite lors de la cure à $70^\circ C$. Cependant, la disparition du doublet de pics caractéristique de l'ettringite ($d = 9,704$ et $5,600$ Å) a déjà été observé par Landesman *et al.* ([LAN01]) sur des échantillons curés à $20^\circ C$ et séchés sur gel de silice. Ce phénomène a été expliqué par Taylor ([TAY97]) par une déshydratation trop brutale du matériau via un séchage sur gel de silice ou par lyophilisation. Cette interprétation est plausible dans le sens où, plus l'ettringite disparaît et, plus les pics caractéristiques du C_3S augmentent. Ce serait le reflet d'une déshydratation partielle de nos matériaux avec la température. Néanmoins, Taylor ([TAY97]) propose une autre hypothèse concernant la disparition de l'ettringite avec l'augmentation de la température. Les ions Al^{3+} pourraient, soit se substituer dans les C-S-H, soit permettre la formation d'hydrogrenat. En effet, d'après le diagramme de phases proposé par Daminot *et al.* ([DAM92]), la stabilité de l'hydrogrenat et celle de l'AFm augmentent avec la température. Nous avons, de plus, cherché sur nos diffractogrammes les pics de l'AFm. Pour cela, nous avons utilisé les pics expérimentaux de l'AFm extraits de la thèse de Baur ([BAU02]). Les deux pics caractéristiques se situent à $2\theta = 10$ et 20° . Ces pics sont présents (en très faibles intensités) sur l'échantillon CIM2/70-20_sain20. On pourrait alors suggérer un mécanisme de transformation de phases lié à la température : l'ettringite se dissout lors de la prise à $70^\circ C$ pour former l'AFm, lui-même se transformant en hydrogrenat lors de la cure à $70^\circ C$. Ce mécanisme est en accord avec le diagramme de phases du système $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$ en température, supposant une augmentation du sulfate en solution soit une disponibilité moindre pour la formation de l'ettringite.

Quelques pics de la calcite ont été identifiés dans nos échantillons avec des intensités très faibles. On pourra considérer que cette phase n'est pas majoritaire dans nos échantillons. Sa présence peut être expliquée de la manière suivante. L'échantillon a été gâché dans les conditions réelles de fabrication d'une pâte de ciment (donc sans précaution particulière pour éviter la carbonatation) et à partir d'un ciment « réel » (*i.e.* un matériau qui peut contenir initialement jusqu'à 2% en masse de carbonate). De plus, l'échantillon a pu se carbonater durant l'acquisition. Toutefois, cette dernière source de carbonatation n'a pas été privilégiée puisque, pour les phases pures, elle n'a pas été observée par DRX. Aucun effort particulier n'a été mis en place afin de discriminer l'une ou l'autre source de carbonatation. Travailler en boîte à gants ou sous flux d'argon pour éviter la présence du CO_2 est cependant nécessaire si on ne veut pas augmenter la proportion de calcite et favoriser la formation du monocarboaluminate de calcium hydraté. Cette dernière phase, qui peut être formée de

façon importante et dominer en pourcentage massique les phases aluminates, n'a jamais été observée dans nos échantillons.

b. Influence de la période de cure

La présence des pics des phases anhydres témoigne d'une hydratation non complète de nos échantillons. C'est pourquoi, nous avons mené la cure jusqu'à 16 mois afin de compléter l'hydratation pour quelques échantillons. Les diffractogrammes de nos échantillons de pâte saine de ciment en fonction de la période de cure sont présentés dans la figure suivante.

Au bout de 16 mois de cure et si on considère les intensités des pics des phases anhydres, les pâtes de ciment semblent plus hydratées. Cependant, seuls les pics de C_3S ont diminué alors que ceux de l'oxyde ferrique d'aluminium dicalcique ($C_2A_{1,13}F_{0,62}$ ou plutôt le C_4AF) restent quasi constants. L'hydratation n'est donc pas complète même après 16 mois de cure. C'est pourquoi, le compromis de 3 mois de cure en solution de portlandite saturée est justifié.

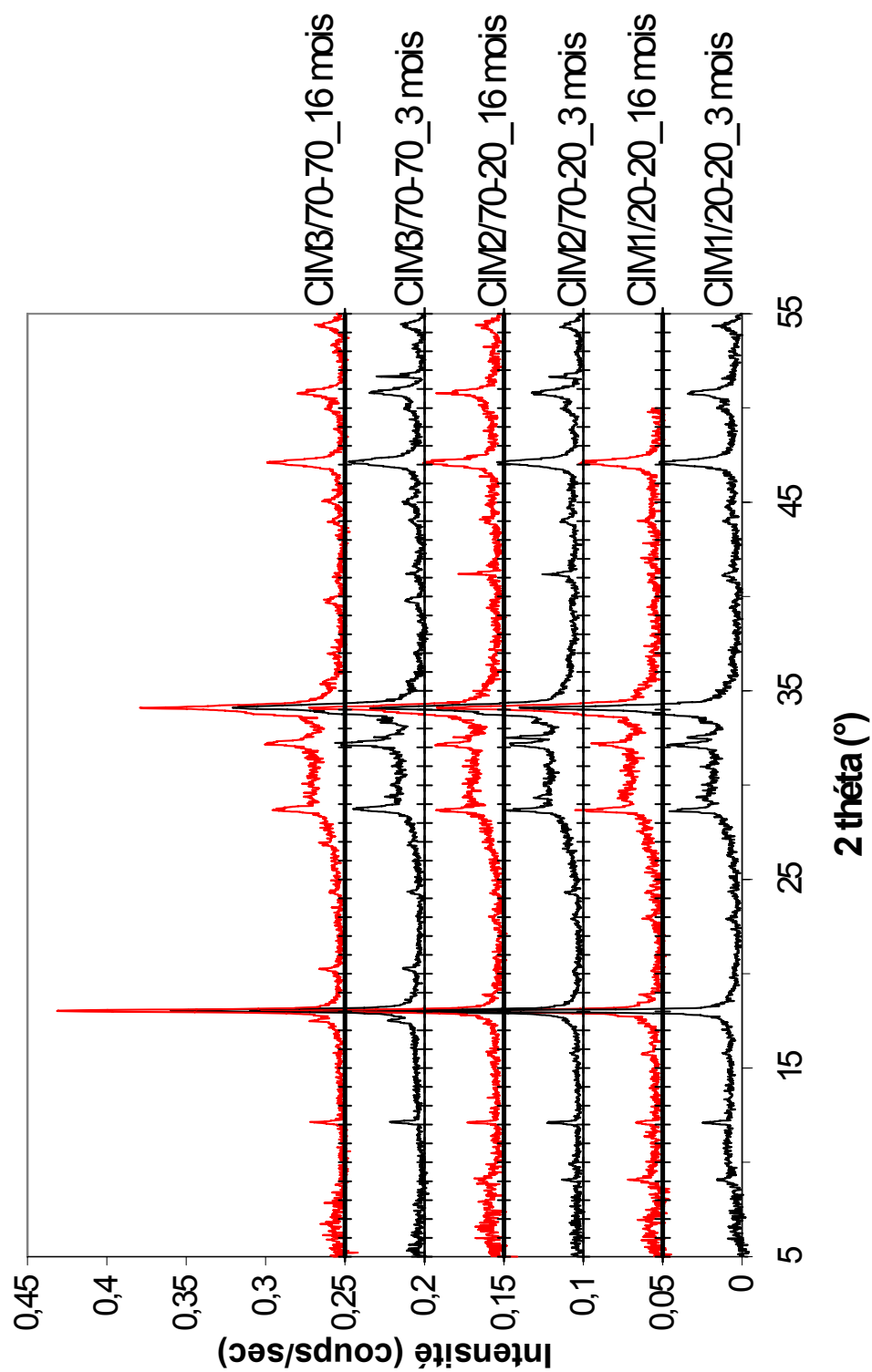


Figure 32 : Comparaison des diffractogrammes des échantillons de ciment en fonction de la période de cure (3 et 16 mois).

2.2. Caractérisation des pâtes de ciment altérées

a. Identification des principales phases après altération

Après 3 mois de cure, les pâtes de ciment ont été altérées avec de l'EDD (avec un rapport M/V de 8,5g/L). L'altération s'est effectuée **pendant 1 mois à 20°C** et **pendant 3 mois à 70°C**. La figure suivante regroupe les diffractogrammes de nos échantillons CIM1/20-20_alt20, CIM2/70-20_alt20 et CIM3/70-70_alt70.

De la même manière que pour les pâtes de ciment saines, nous avons identifié les phases pures présentes dans chacun des cortèges minéralogiques en fonction de la température d'altération et nous avons reporté nos résultats sous forme de tableau (Cf. Tableau 10).

Tableau 10 : Identification des phases pures présentes dans les pâtes de ciment altérées en fonction de la température.

	CIM1/20-20_alt20	CIM2/70-20_alt20	CIM3/70-70_alt70
Portlandite (CH)	Oui	Oui	Oui
C-S-H (nanocristallin)	Oui	Oui	?
Afwillite (C₃S₂H₃)	Non	Non	Oui
Ettringite (C₄A₃H₃₂)	Oui	Oui	Non
Katoïte silicatée (C₃ASH₄) et/ou hydrogrenat (C₃AH₆)	Non	Non	Oui
C₂A_{1,38}F_{0,62} ou C₄AF	Oui	Oui	Oui

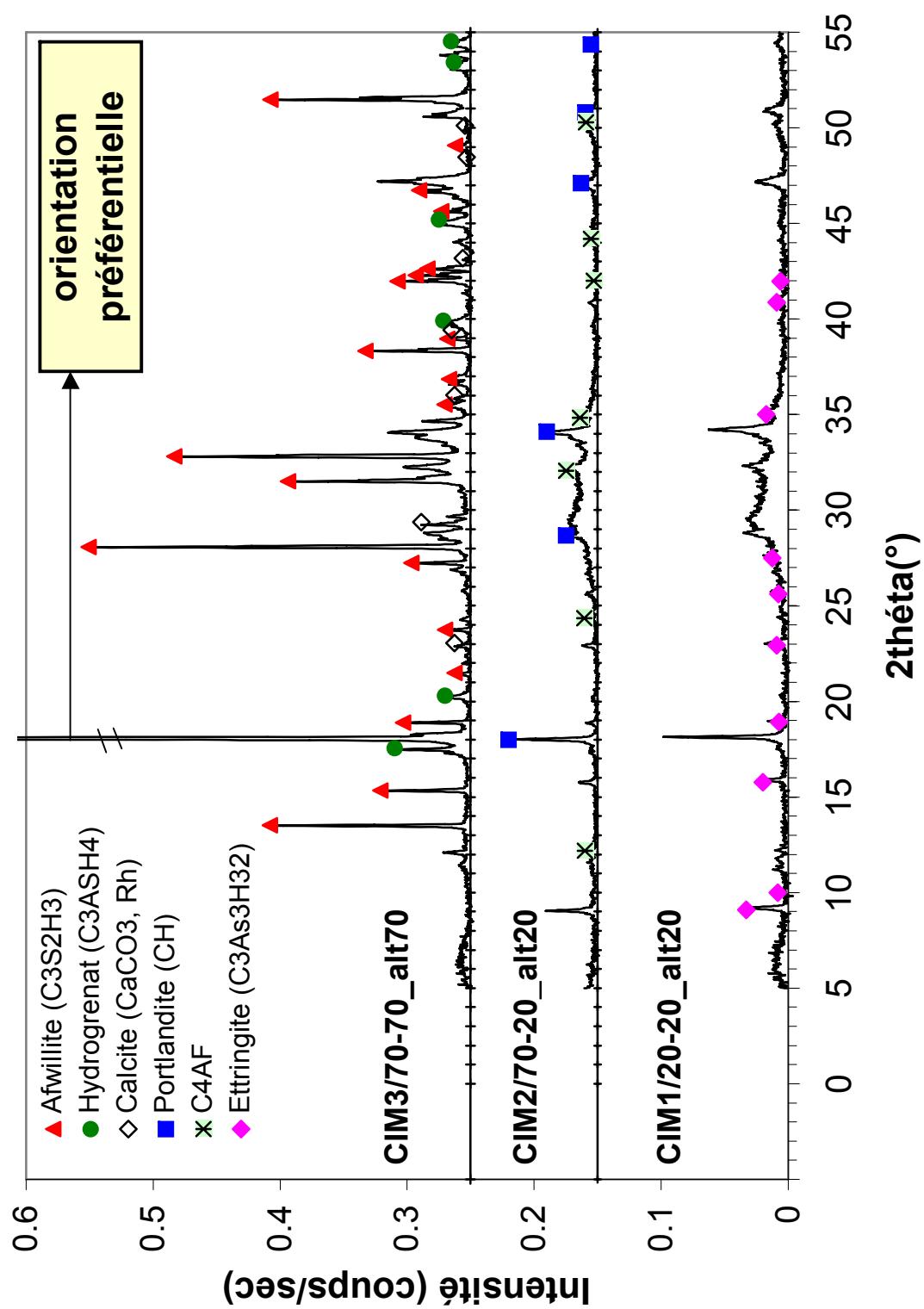


Figure 33 : Diffractogrammes des pâtes de ciment altérées en fonction de la température.

Le cortège minéralogique des pâtes de ciment est considérablement modifié avec la température. Il faut alors distinguer deux groupes : les échantillons altérés à 20°C et l'échantillon altéré à 70°C.

L'altération à 20°C efface les effets de cure en température. En effet, les diffractogrammes de CIM1 et CIM2 sont, après altération, tout à fait comparables. Les phases cristallines alors dominantes sont : la portlandite, l'ettringite et des traces de $C_2A_{1,13}F_{0,62}$ (ou C_4AF). **L'altération à 20°C conduit donc à une intensification de l'hydratation des pâtes de ciment.** La bosse comprise entre 25° et 35° correspond aux phases **C-S-H amorphes**.

L'altération à 70°C change radicalement le cortège minéralogique de la pâte. Ainsi, les phases cristallines détectées sont : la portlandite, une phase de type hydrogrenat (C_3AH_6 ou katoïte silicatée ou mélange des 2), l'afwillite ($C_3S_2H_3$) et des traces de $C_2A_{1,13}F_{0,62}$ (ou C_4AF). L'afwillite est un C-S-H cristallisé de rapport C/S = 1,5. A 70°C, nous n'avons pas identifié de phase cristalline contenant des sulfates (ni ettringite, ni monosulfoaluminate de calcium). La non détection de l'ettringite a été confirmée par ATG/DSC.

Concernant les phases anhydres, seule la phase assimilée au C_4AF a été détectée dans les échantillons altérés. **La phase de C_3S n'est plus représentée dans nos assemblages** quelle que soit la température d'altération. En ce qui concerne les phases minoritaires présentes dans la pâte saine, **nous n'avons plus détecté de calcite pour les trois échantillons**. De même, le monocarboaluminate de calcium n'a pas été observé.

Afin de vérifier les modifications du cortège minéralogique avec le temps, nous avons prolongé l'altération de CIM1/20-20_alt20 et de CIM3/70-70_alt70 jusqu'à 1 an, en gardant le même ratio M/V. La Figure 34 et la Figure 35 représentent les diffractogrammes de chaque série d'altération des pâtes de ciment.

Le cortège minéralogique obtenu pour CIM1 n'est pas modifié au cours du temps, exception faite pour la présence de la portlandite. Au bout d'un an d'altération, les pics de la portlandite (marqués par l'encadré bleu sur la Figure 34) semblent diminuer sans pour autant avoir l'apparition d'une nouvelle phase calcique (par exemple, monocarboaluminate de calcium ou hydrogrenat) ou la croissance d'une phase déjà présente (ettringite). Notons cependant, que les intensités de Bragg de la portlandite sont dépendantes de l'orientation préférentielle. C'est pourquoi, ces diffractogrammes sont utilisés dans un but qualitatif et non quantitatif.

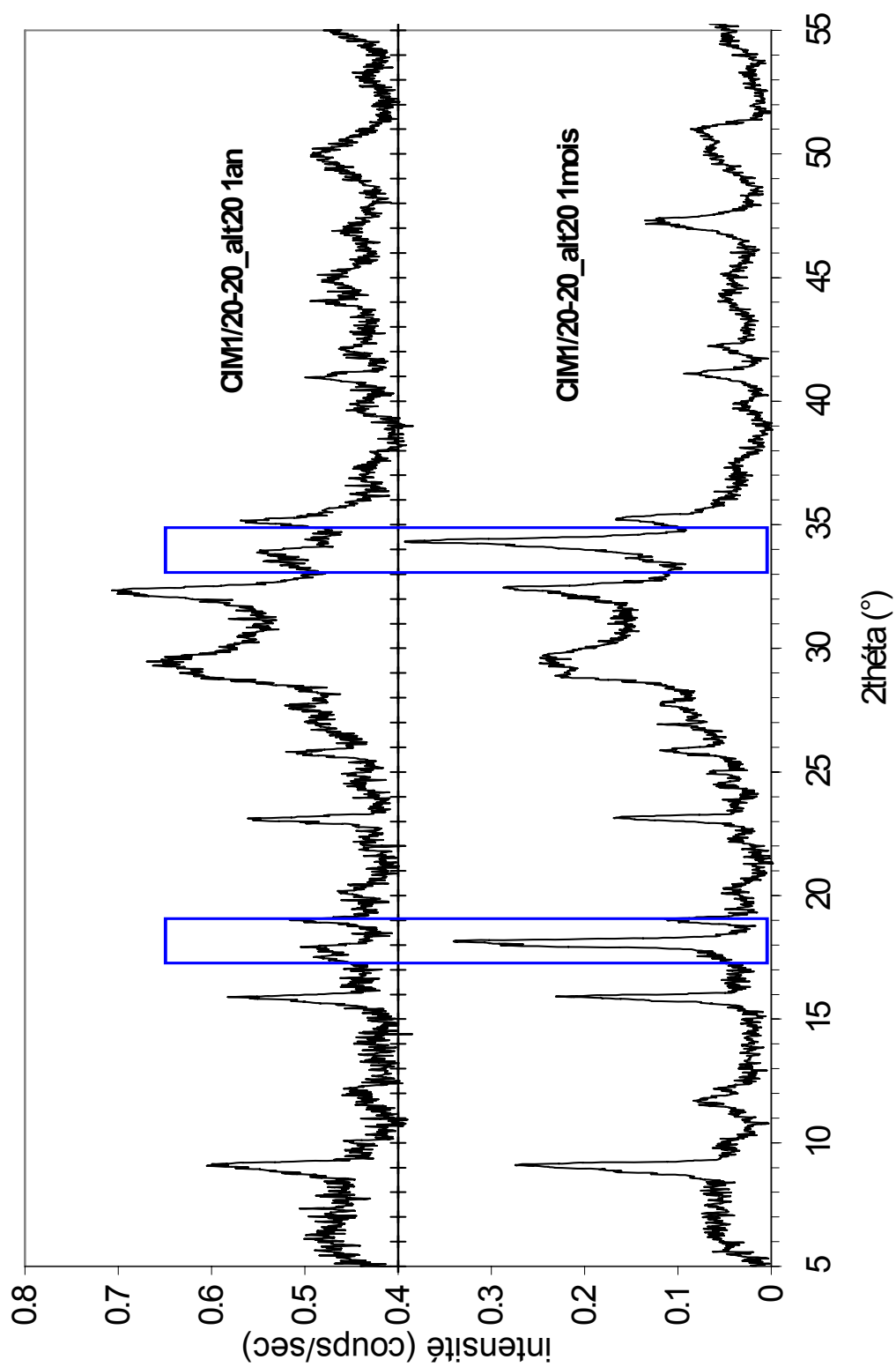


Figure 34 : Influence du temps d'altération sur la minéralogie de CIM1/20-20_alt20 (pics principaux de la portlandite encadrés en bleu).

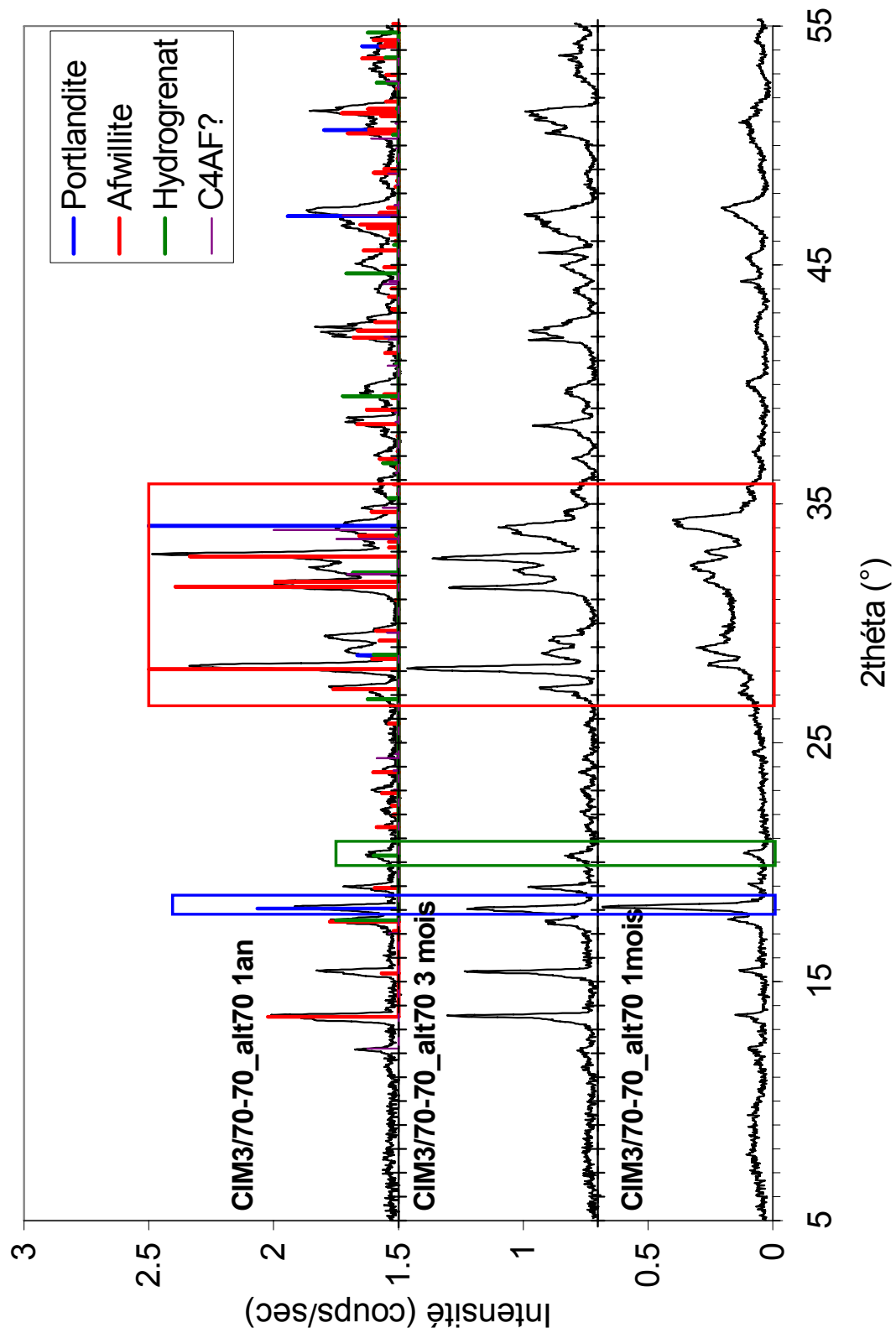


Figure 35 : Influence du temps d'altération sur la minéralogie de CIM3/70-70_alt70.

Concernant l'échantillon CIM3, comme le montre la Figure 35, la présence d'afwillite est confirmée dès 1 mois d'altération. Il semble donc que cette phase se forme et soit stable à 70°C. Notons la présence d'une phase de C-S-H nanocristalline pour l'échantillon altéré 1 mois à 70°C. Cela peut être expliqué de différentes manières : i) la cristallisation totale des C-S-H en afwillite suit une cinétique lente ii) les pics d'afwillite pour les échantillons 3 mois et 1 an d'altération masquent la présence des C-S-H nanocristallins.

Concernant les échantillons CIM1/20-20_alt20 et CIM3/70-70_alt70, nous pouvons donc dire que **l'assemblage minéralogique est identique quel que soit le temps d'altération**. La différence dans le temps pourrait provenir des proportions massiques des différentes phases pures. Les temps d'**un mois d'altération** pour la pâte de ciment CIM1/20-20_alt20 et de **trois mois d'altération** pour la pâte de ciment CIM3/70-70_alt70 ont été utilisés pour obtenir les solides qui nous ont servis pour l'étude de rétention.

Afin de vérifier que la température d'acquisition n'avait pas d'influence sur la pâte de ciment altérée à 70°C, nous avons acquis des diffractogrammes en température. La Figure 36 regroupe les diffractogrammes obtenus. Le diffractomètre muni d'un thermostat a permis de faire subir à notre échantillon un cycle de température lors de l'acquisition.

Après avoir totalement refroidi l'échantillon à 25°C, nous avons acquis un premier diffractogramme (correspondant à la série « CIM3/70-70_alt70 DRX 25°C (1) »), puis la chambre a été chauffée à 70°C (« CIM3/70-70_alt70 DRX 70°C ») pendant plusieurs heures et, finalement, nous avons acquis un dernier diffractogramme après un lent retour à température ambiante (« CIM3/70-70_alt70 DRX 25°C(2) »).

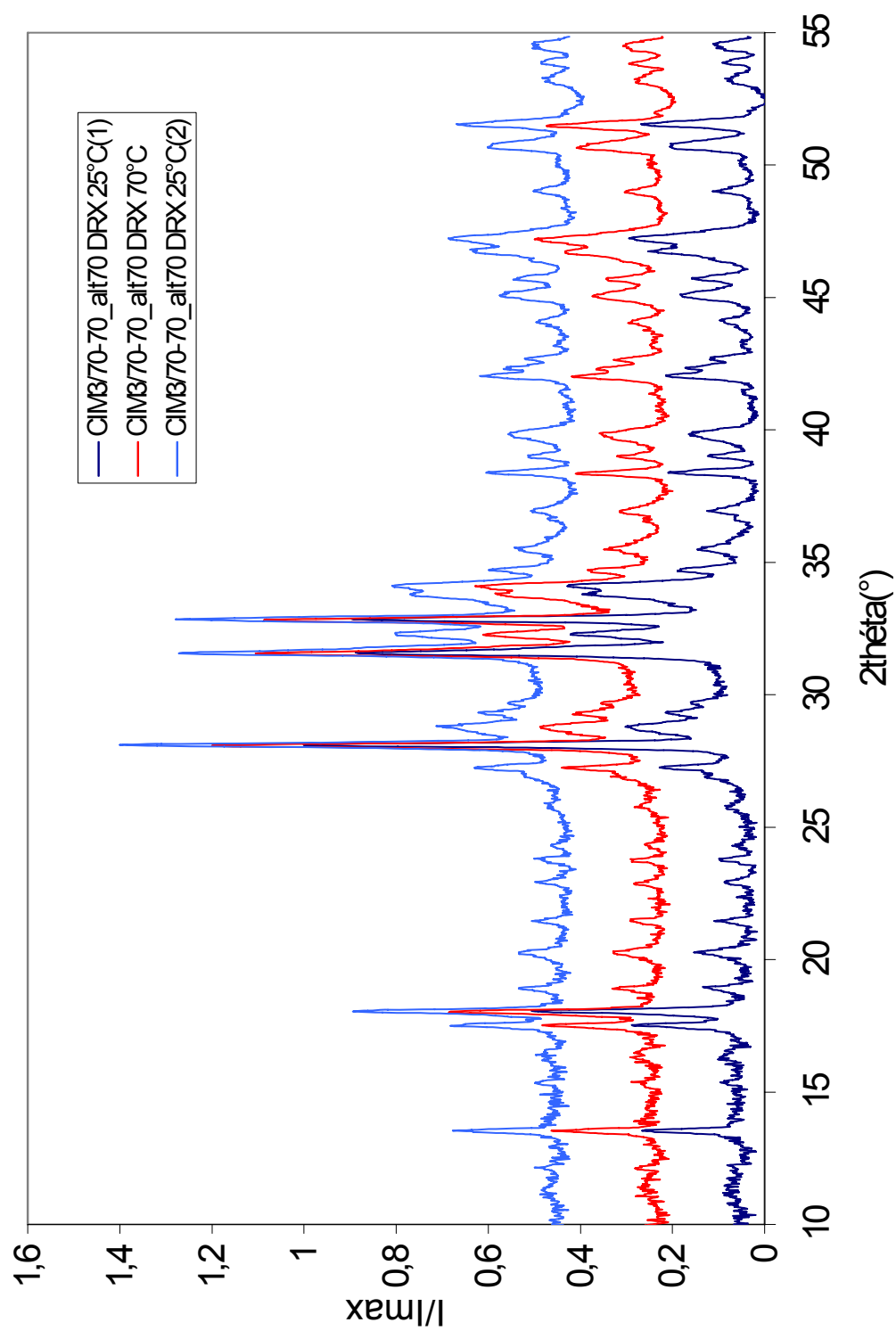


Figure 36 : Comparaison des diffractogrammes effectués en température pour CIM3/70-70_alt70.

Les trois diffractogrammes sont tout à fait comparables entre eux. **Les mêmes phases sont présentes quelque soit la température d'acquisition.** Pour cette série de mesure, nous pouvons cependant trouver quelques différences avec les précédentes acquisitions de ce même échantillon : les pics sont plus larges, moins bien définis et il y a moins d'orientation préférentielle sur les phases de portlandite et d'afwillite. Ces différences sont dues à l'appareillage et aux orientations préférentielles. Fort de ces résultats, nous pouvons donc dire que la température d'acquisition n'influence pas le cortège minéralogique de la pâte. Ainsi, **une acquisition DRX à 25°C reflète fidèlement la minéralogie d'un échantillon préparé à 70°C.** C'est pourquoi, pour plus de commodité, les acquisitions DRX suivantes ont été effectuées à 25°C.

Afin d'illustrer les échantillons altérés en température, nous avons acquis quelques clichés MEB qui sont reportés dans la Figure 37, la Figure 38, et la Figure 39.

La Figure 37 et la Figure 38 concernent la pâte de ciment altérée à 70°C. **L'afwillite semble être la phase majoritaire dans la pâte de ciment altérée à 70°C identifiée par DRX.**

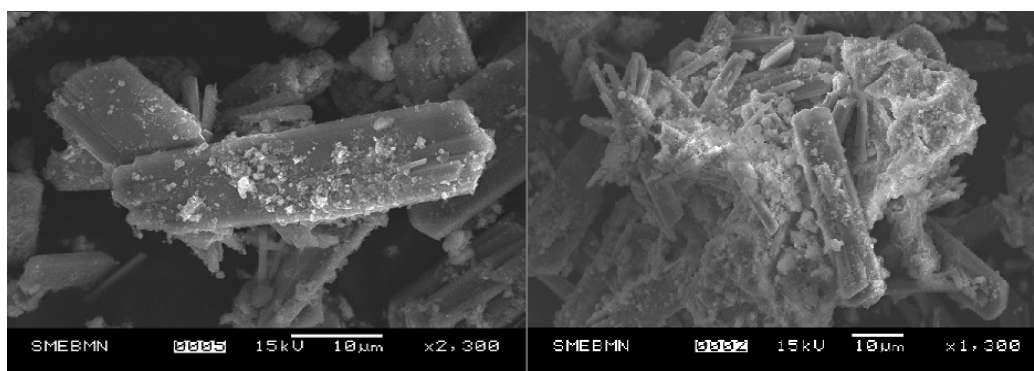


Figure 37 : Clichés MEB de l'Afwillite présente dans CIM3/70-70_alt70.

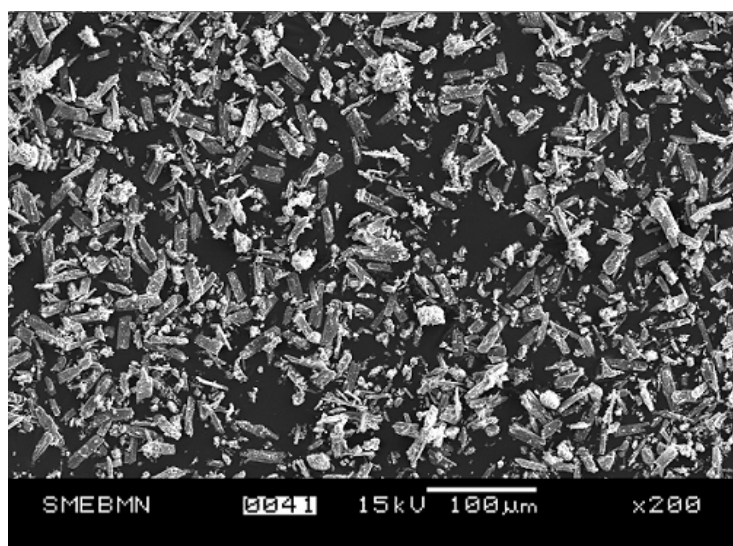


Figure 38 : Cliché MEB de CIM3/70-70_alt 70 (vue globale).

La vue globale de l'échantillon montre que cette phase est réellement dominante (Cf. Figure 38), tout comme le laissait penser les acquisitions DRX. Cependant, du fait de sa structure cristalline (plaquettes), elle peut subir des orientations préférentielles ce qui a pour effet d'exalter certains de ses pics de Bragg (ce qui est aussi le cas de la portlandite). De ce fait, il sera difficile sur nos échantillons de pouvoir quantifier ces phases à l'aide d'une quantification avec un affinement Rietveld.

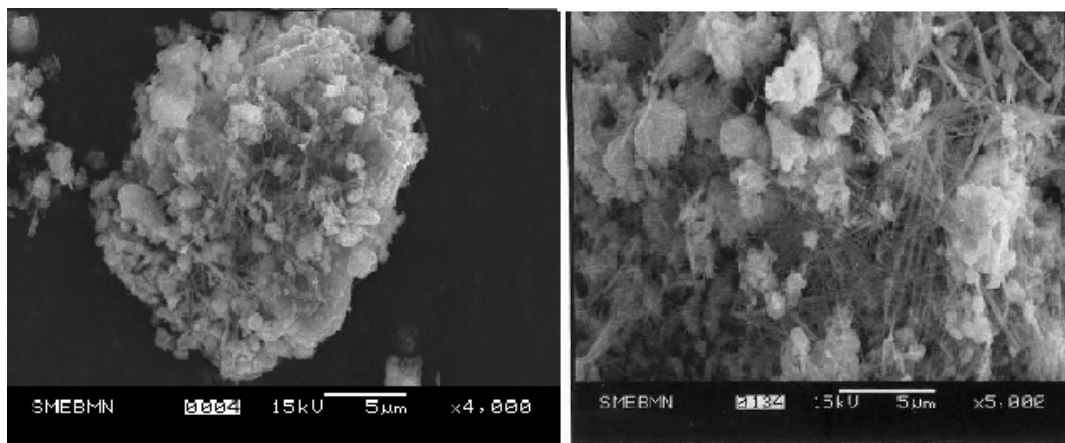


Figure 39 : Comparaison des clichés MEB de CIM1/20-20_alt20 (à gauche) et CIM2/70-20_alt 20 (à droite).

En ce qui concerne les échantillons altérés à 20°C, les clichés MEB sont tout à fait comparables (Cf. Figure 39). Nous avons pu identifier la portlandite (sous forme de plaquettes), l'ettringite (sous forme d'aiguilles) et les C-S-H (phase amorphe). Les données de DRX sont donc confirmées par microscopie.

Nous avons regroupé dans le tableau suivant les analyses que nous avons effectuées sur nos échantillons solides (C/S, teneur initiale en sélénium, PF et surface spécifique).

Après fusion alcaline, nous avons calculé **le rapport C/S global de nos solides**. Il s'est avéré que ce rapport est dans tous les cas proche de 1,5. On pourrait alors penser que le C-S-H qui constitue la pâte de ciment soit un C-S-H de rapport C/S comparable. Cette supposition n'est pas valable puisqu'il peut coexister d'autres phases silicatées (le C_3S , la katoïte silicatée...) et calciques (portlandite, ettringite, hydrogrenat...) dans le cortège minéralogique. Le rapport C/S pour une pâte de ciment ne peut donc pas être directement lié au rapport C/S du (ou des) C-S-H qui la constitue. Dans notre cas et en température, le C-S-H qui a été identifié est un C-S-H de rapport C/S 1,5 (l'afwillite). C'est pourquoi, le rapport C/S de la pâte de ciment est supérieur à 1,5 (*i.e.* il vaut 1,8 pour CIM3/70-70_alt70). Pour les pâtes altérées à 20°C, on peut donc s'attendre à avoir un C-S-H avec un rapport C/S au moins inférieur à 1,5.

Tableau 11 : Récapitulatif des analyses solides pour les pâtes de ciment altérées.

Echantillon		CIM1/20-20_alt20	CIM2/70-20_alt20	CIM3/70-70_alt70
Solide	PF(%)	35	30	25
	CaO/SiO ₂	1,5 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,8 ± 0,2
	[Se] (ppm)	<5	<5	<5
	SP(m ² /g)	36,0 ± 0,2	31,0 ± 0,2	9,5 ± 0,2

Dans une étude de rétention, il est fondamental de quantifier la teneur initiale de l'espèce adsorbée. Elle a pu être déterminée après fusion alcaline et dissolution du solide par HNO₃ 2%. Dans tous les cas, **la teneur initiale en sélénium total** est inférieure à la limite de quantification de l'ICP-MS (soit 5 ppm). Cette quantité peut donc être considérée comme négligeable vis-à-vis des concentrations ajoutées.

D'après **les valeurs obtenues par perte au feu (PF)**, nos échantillons sont, après séchage, peu hydratés.

La méthode BET a été utilisée afin de déterminer **la surface spécifique (SP)** de nos échantillons. Les échantillons altérés à température ambiante ont une surface spécifique du même ordre de grandeur (36 m²/g pour CIM1/20-20_alt20 et 31 m²/g pour CIM2/70-20_alt20). Par contre, **avec la température, la surface spécifique diminue considérablement** atteignant pour CIM3/70-70_alt70 10 m²/g, ce qui est compatible avec une cristallisation du matériau. La diminution de la surface spécifique de cet échantillon avec la température est susceptible de lui conférer une capacité de rétention moindre pour le sélénium.

b. Estimation des phases cimentaires par calcul thermodynamique

Une quantification expérimentale complète des pâtes de ciment altérées en fonction de la température est difficile à obtenir en raison du caractère multi-minéralogique des pâtes de ciment et de la quantité non négligeable de phases amorphes et/ou mal cristallisées (difficilement quantifiable par affinement Rietveld). C'est pourquoi, à l'aide d'un calcul thermodynamique, nous avons estimé la proportion de chacune des phases identifiées par DRX dans la pâte de ciment altérée.

Pour cela, nous avons procédé en deux étapes. Nous avons adapté les calculs de composition en phases cimentaires proposés par Adenot ([ADE92]) pour obtenir une composition théorique de la pâte hydratée et ensuite simuler (à l'aide de PHREEQC) son altération en fonction de la température.

Nous avons supposé pour ce premier calcul que notre pâte de ciment hydratée pouvait être composée au maximum de **portlandite, d'une phase de jennite (représentant le C-S-H de rapport C/S = 1,5), de l'ettringite, d'hydrogrenat, de l'hydrotalcite (Mg₄Al₂O₇·10H₂O) et d'une phase ferrique hydratée (C₄FH₁₃)**. La phase ferrique hydratée que nous avons prise en compte pour ce calcul n'a pas été identifiée par DRX. Cependant, l'introduction de cette phase permet de simuler la présence de la phase C₂A_{1,38}F (ou C₄AF). La même remarque peut être faite pour l'hydrotalcite, mais nous avons préféré l'ajouter pour avoir une composition minéralogique réaliste et comparable avec les données de la littérature ([LOT06a] et [LOT06b]).

La masse humide de ciment que nous avons utilisée pour l'altération est d'environ 8,5 g ce qui représente 6,8 g de solide sec (pour un litre d'EDD). D'après la formule de Bogue, notre solide serait initialement composé de 75,9% de C_3S , 0,3% de C_2S , 0,6% de C_3A , 15,2% de C_4AF , 4,8% de C_s et 0,7% de MgO . Selon les relations suivantes, on a calculé le nombre de mole de calcium (n_{Ca}), de silicium (n_{Si}), d'aluminium (n_{Al}), de fer (n_{Fe}), de magnésium (n_{Mg}), de soufre (n_S) et de fer (n_{Fe}) pour un litre d'EDD.

$$n_{Ca} = \frac{3m_{C_3S}}{M_{C_3S}} + \frac{2m_{C_2S}}{M_{C_2S}} + \frac{3m_{C_3A}}{M_{C_3A}} + \frac{4m_{C_4AF}}{M_{C_4AF}} + \frac{m_{CS}}{M_{CS}} = 8,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{Si} = \frac{m_{C_3S}}{M_{C_3S}} + \frac{m_{C_2S}}{M_{C_2S}} = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{Al} = 2 \times \left(\frac{m_{C_3A}}{M_{C_3A}} + \frac{m_{C_4AF}}{M_{C_4AF}} \right) = 5,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_S = \frac{m_{CS}}{M_{CS}} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{Mg} = \frac{m_{MgO}}{M_{MgO}} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{Fe} = \frac{m_{Fe_2O_3}}{M_{Fe_2O_3}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

De même, nous pouvons écrire un système de 6 équations à 6 inconnues permettant de calculer les proportions massiques de chacune des phases considérées :

$$n_{Ca} = n_{CH} + 9 \times n_{CSH} + 3n_{HG} + 6n_{AFt} + 4n_{C_4FH_{13}} = 8,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{Si} = 6n_{CSH} = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{Al} = 2n_{AFt} + 2n_{HG} = 5,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_S = 3n_{AFt} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{Mg} = n_{HT} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{Fe} = 2n_{C_4FH_{13}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

En résolvant ce système, on aboutit à un cortège minéralogique initial (pour la pâte saine) composé de **40% de jennite, 21% de portlandite, 11% d'ettringite, 15% de C_4FH_{13} , 8% d'hydrogrenat et 5% d'hydrotalcite**. Cette estimation de composition correspond alors à un assemblage théorique de la pâte de ciment totalement hydratée et avant altération par l'EDD.

A partir de l'analyse chimique du ciment CEM I utilisé par Lothenbach *et al.* ([LOT06b]), nous avons vérifié notre calcul et obtenons l'assemblage suivant : 46% de jennite, 26% de portlandite, 6% d'hydrogrenat, 6% de C_4FH_{13} et 7% d'hydrotalcite. Expérimentalement, pour un ratio E/C de 0,4 et après 100 jours d'hydratation, ces auteurs observent un assemblage composé de 42% en C-S-H, 18% en portlandite, 9% en ettringite, 7% en monocarboaluminate de calcium, 2% en calcite et en hydrotalcite. La présence du monocarboaluminate de calcium est, comme nous l'avons noté dans l'étude bibliographique, dépendante de la composition initiale du ciment. De plus, lorsque l'on compare les deux échantillons de pâtes de ciment de l'étude de Lothenbach *et al.* ([LOT06b]), on s'aperçoit que les 7% de monocarboaluminate sont remplacés par une teneur comparable en hydrogrenat.

Après 100 jours d'hydratation, la proportion obtenue de portlandite est plus faible que celle attendue par notre calcul. Cependant, il faut remarquer que notre calcul considère que la pâte de ciment est totalement hydratée or, Lothenbach *et al.* ([**LOT06b**]) estiment à environ 10% en masse de C_2S et de C_3S dans leur échantillon, ce qui nous amène à conclure que notre calcul est satisfaisant (l'objectif étant de connaître la proportion des phases dans la pâte après altération). Pour cela, nous avons utilisé PHREEQC avec la base de données thermodynamique de l'annexe 3 et ainsi calculé les proportions théoriques de la pâte de ciment altérée. Ce calcul a été mené à 20°C et à 70°C. A noter que pour les calculs à 70°C, les valeurs de ΔH° sont nulles pour certaines phases cimentaires par manque de données de la littérature.

Les phases cimentaires qui pouvaient précipiter sont : la portlandite, l'ettringite, l'AFm, l'afwillite, la jennite, l'hydrotalcite, le C_3AH_6 , le C_3FH_6 , le C_4FH_{13} et le C_4AH_{13} . Nous avons considéré les équilibres de solubilité qui sont regroupés en annexe n°3 pour chacune de ces phases pures.

Après équilibre, nous obtenons pour la pâte altérée à 20°C : **50% de jennite, 9% de portlandite, 13% d'ettringite, 12% de C_3FH_6 , 10% d'hydrogrenat et 7% d'hydrotalcite** et pour la pâte altérée à 70°C, **46% d'afwillite, 16% de portlandite, 8% d'ettringite, 12% de C_3FH_6 , 11% d'hydrogrenat et 6% d'hydrotalcite**.

Nous avons procédé à quelques essais de quantification par ATG et par affinement Rietveld. L'échantillon CIM3/70-70_alt70 a été mélangé avec de l'anatase TiO_2 , en proportion connue et analysé par DRX. Le TiO_2 anatase est une phase cristalline qui présente peu de pics de diffractions. De plus, ces pics n'interfèrent pas avec les principaux pics de diffractions des phases pures identifiées dans le cortège minéralogique de la pâte de ciment altérée à 70°C. Nous avons pu quantifier expérimentalement **45% d'afwillite, 12% de portlandite et 0,03% de browmillerite (soit du C_4AF)**. La proportion de portlandite a pu être vérifiée par ATG avec 17 % en masse. Pour cette quantification, il reste donc environ 40% de phases cimentaires amorphes et/ou mal caractérisées. Le manque de références pour les phases cimentaires et l'orientation préférentielle sont les deux principaux facteurs qui affectent l'affinement Rietveld.

Les proportions d'afwillite et de portlandite sont cependant cohérentes avec celles obtenues par le calcul thermodynamique. Ainsi, avec la base thermodynamique dont nous disposons (Cf. annexe 3), nous avons pu simuler la transformation de phase des C-S-H passant de la jennite en afwillite avec la température. La proportion de portlandite est plus importante à 70°C qu'à 20°C, ce qui est cohérent avec la solubilité inverse de cette phase.

Pour l'ettringite, on s'attendait à ne plus en avoir dans le cortège minéralogique théorique puisqu'elle n'a pas été détectée en DRX. Cependant, nos simulations montrent que cette phase est stable en température. Une proportion de 8% (sans orientation préférentielle) d'ettringite pourrait-elle alors être suffisante pour ne plus être détectée par cette technique ? Pour la détection de l'ettringite, le seul pic qui n'interfère pas avec les pics de l'Afwillite est le pic à 9,2°. Pour 13% en masse de la pâte de ciment, ce pic représente 0,03 coups/sec en intensité. Pour 8% en masse, on devrait alors obtenir 0,018 coups/sec pour ce même pic, il devrait donc être clairement détectable. Cependant, ce pic est le pic le plus sensible au mode de séchage de la pâte de ciment ([**LAN01**], [**TAY97**]), où un séchage brutal peut le faire disparaître. Pour les autres pics, ils sont masqués par les autres phases pures et ne pouvons donner aucune certitude concernant leur présence. **Les analyses ATG ont cependant permis de confirmer que l'ettringite ne faisait pas partie du cortège minéralogique de la pâte de ciment altérée à 70°C**. Même si la phase la plus stable d'un point de vue thermodynamique à 20°C et à 70°C reste l'ettringite, aucune caractérisation du solide (DRX, MEB et ATG) n'a permis de mettre en évidence sa présence.

Nous avons testé, par de nouvelles simulations avec PHREEQC, de mettre en équilibre d'autres phases pures contenant des sulfates ($CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, AFm, Fe-ettringite ou Fe-AFm), systématiquement, l'ettringite est la phase qui précipite à 70°C. A 70°C, pour la

phase d'AFm, nous avons considéré que le ΔH° était nul, or Thomas *et al.* ([THO03]) considèrent un ΔH° de 45,57 kJ/mol et une valeur de $\log K$ de -29,43 pour la dissolution de cette phase. En introduisant ces constantes, on obtient le même cortège minéralogique à 20°C alors qu'à 70°C, l'assemblage devient : 47% d'Afwillite, 16% de CH, **13% d'AFm**, 12% de C_3FH_6 , 7% de HT et 6% de HG. La non détection d'AFm peut-elle être causée par un séchage trop brutal ? Pourquoi avec 13% en masse ne détectons nous pas cette phase pure ? Est-ce que les phases d'AFm représentées dans notre échantillon peuvent être amorphes ? **L'analyse des solutions d'équilibre de ces échantillons pourront alors confirmer l'absence à 70°C de l'ettringite et d'une phase AFm amorphe.**

Concernant les phases ferriques et aluminates, les quantités obtenues sont (certainement) surestimées, ce qui peut être expliqué de plusieurs manières. Le calcul des phases à l'équilibre est très sensible par rapport à la composition initiale du ciment. Ainsi, une variation de quelques dixièmes de pourcent en oxyde peut complètement changer la stabilité d'une phase au profit d'une autre. De plus, les incertitudes sur les constantes thermodynamiques peuvent aussi ajouter des différences sur l'assemblage final calculé.

Les constantes de solubilités des phases cimentaires utilisées dans nos calculs sont référencées par Lothenbach ([LOT06b]) pour une température de 25°C, or nous avons travaillé à 20°C et à 70°C. Les valeurs de ΔH° correspondant à ces équilibres n'ont pas été référencées par Lothenbach *et al.* ([LOT06b]), ce qui nous a amené à les fixer arbitrairement à 0. Nous n'avons pas mené d'étude de solubilité des phases pures en fonction de la température afin de nous permettre d'obtenir ces constantes. Cependant, la base de données ThermoChimie et celle proposée par Atkins sont plus complètes et contiennent ces valeurs pour certaines phases cimentaires.

Nous avons donc principalement utilisé la base de données thermodynamiques proposée par Lothenbach ([LOT06b]) en intégrant certains équilibres issus de la base de données ThermoChimie (ANDRA) et de celle proposée par Atkins ([ATK93]), en prenant garde à la compatibilité des équilibres en fonction des espèces en solution.

c. Caractérisation des eaux d'équilibre des échantillons altérés

Le tableau suivant regroupe les données expérimentales concernant les solutions de nos pâtes de ciment altérées en fonction de la température. A ce tableau, nous y avons ajouté les concentrations totales calculées à l'aide de PHREEQC pour une solution en équilibre avec les compositions théoriques précédemment calculées à 20°C et à 70°C.

Nous rappelons que les cortèges minéralogiques pris en compte pour ce calcul sont :

- o A 20°C : 50% de **jennite**, 9% de **portlandite**, 13% **d'ettringite**, 12% de **C_3FH_6** , 10% **d'hydrogrenat** et 7% **d'hydrotalcite**
- o A 70°C : 46% **d'afwillite**, 16% de **portlandite**, 8% **d'ettringite**, 12% de **C_3FH_6** , 11% **d'hydrogrenat** et 6% **d'hydrotalcite**

Tableau 12 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour les principales teneurs des solutions d'équilibre des pâtes de ciment altérées en fonction de la température.

Echantillon		CIM1/20-20_alt20	CIM2/70-20_alt20	CIM3/70-70_alt70
Solution d'équilibre	pH	12,5 ± 0,1	12,3 ± 0,1	11,3 ± 0,1 ⁽¹⁾
	pH _{calc}	12,7		11,1
	[Ca] (mol/L)	(2,16 ± 0,03)10 ⁻²	(1,9 ± 0,2)10 ⁻²	(1,4 ± 0,2)10 ⁻²
	[Ca] _{calc} (mol/L)	2,1 10 ⁻²		1,4 10 ⁻²
	[Si] (mol/L)	(5,1 ± 0,7)10 ⁻⁶	-	(1,7 ± 0,8)10 ⁻⁶
	[Si] _{calc} (mol/L)	4,2 10 ⁻⁶		2,4 10 ⁻⁴
	[Al] (mol/L)	(7,5 ± 0,2)10 ⁻⁶	(1,5 ± 0,7)10 ⁻⁵	(6,2 ± 0,2)10 ⁻⁶
	[Al] _{calc} (mol/L)	1,2 10 ⁻⁵		6,6 10 ⁻⁵
	[SO ₄] (mol/L)	(2,3 ± 0,3)10 ⁻⁵	-	(7,8 ± 0,8)10 ⁻⁴
	[S] _{calc} (mol/L)	9,9 10 ⁻⁶		8,9 10 ⁻⁴
	[Mg] (mol/L)	(2,3 ± 0,1)10 ⁻⁵	(1,2 ± 0,1)10 ⁻⁵	(2,5 ± 0,1)10 ⁻⁵
	[Mg] _{calc} (mol/L)	4,1 10 ⁻⁸		1,3 10 ⁻⁶
	[Fe] _{calc} (mol/L)	8,0 10 ⁻⁸		4,5 10 ⁻⁷
	[K] (mol/L)	(4,0 ± 0,2)10 ⁻⁴	-	(3,4 ± 0,2)10 ⁻⁴
	[Na] (mol/L)	<1,4 10 ⁻⁵	(8,8 ± 0,9)10 ⁻⁶	<1,4 10 ⁻⁵
	[Se] (mol/L)	< 6 10 ⁻⁸	< 6 10 ⁻⁸	< 6 10 ⁻⁸
	FI ⁽²⁾ (mol/L)	3,6 10 ⁻²	4,1 10 ⁻²	4,7 10 ⁻²
	Eh (mV/ENH)	30,3 ± 0,1	22,0 ± 0,1	-

⁽¹⁾ mesure effectuée à 70°C ⁽²⁾ FI= Force Ionique

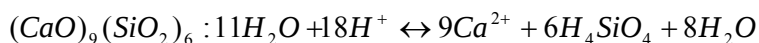
La température de cure n'a qu'un effet mineur sur la composition des solutions d'équilibre. En effet, aux incertitudes de mesures près, CIM1/20-20_alt20 et CIM2/70-20_alt20 ont les mêmes concentrations en calcium (respectivement 2,2 10⁻² M et 1,9 10⁻² M) et les mêmes valeurs de pH (12,5 et 12,3). Cette observation est cohérente avec la caractérisation du solide. Un même cortège minéralogique (dans la limite de détection des appareils) ne peut être associé qu'à une même spéciation des ions ou éléments majeurs en solution, pour une température identique, puisqu'ils sont gouvernés par les mêmes équilibres de solubilité. Les différences obtenues expérimentalement par exemple, pour la

concentration d'aluminium et de magnésium, pourraient alors correspondre à des proportions différentes des phases de type ettringite ou hydrotalcite dans le cortège minéralogique des pâtes de ciment fraîches.

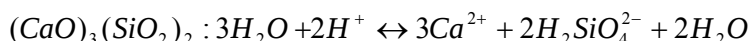
En termes de pH et de [Ca], les solutions d'équilibre des pâtes de ciment altérées à 20°C sont comparables avec une solution saturée en portlandite. L'altération à 70°C diminue la concentration en calcium en solution. De même, la valeur de pH diminue jusqu'à 11,3 lorsqu'elle est mesurée à 70°C pour CIM3/70-70_alt70. Les valeurs obtenues pour la concentration en calcium et le pH sont cohérents avec le calcul effectué à l'aide du code géochimique PHREEQC. Ces diminutions peuvent être expliquées par l'influence de la température sur la solubilité de la portlandite et sur la constante de dissociation de l'eau (Cf. les calculs de solubilité de la portlandite effectués à partir de p.35). La différence entre les valeurs calculées pour la portlandite et les valeurs mesurées pour les solutions cimentaires provient du cumul entre les incertitudes de mesures, les incertitudes sur la valeur de la constante d'équilibre de solubilité de la portlandite et les incertitudes sur la valeur du ΔH° . C'est pourquoi, nous pouvons conclure, pour les trois échantillons, que **quelle que soit la température d'altération, la portlandite est la phase qui contrôle en solution les concentrations du calcium et le pH. La diminution du pH reflète aussi la variation de la constante de dissociation de l'eau avec la température.**

Les mesures concernant la concentration en silicium en solution pour CIM1/20-20_alt20 et CIM3/70-70_alt70 montrent que **la température d'altération joue un rôle sur la concentration des silicates en solution, en la diminuant.** Ce résultat est en bon accord avec les données de Barbarulo ([BAR02]) obtenues pour les C-S-H à 85°C. Cependant, l'auteur précise que l'évolution des silicates en solution en température est controversée dans la littérature, suggérant des difficultés analytiques lorsque le prélèvement est fait en température et l'analyse à température ambiante. Ces résultats ne sont pas en accord avec les calculs effectués par PHREEQC qui prévoient une augmentation de la concentration en silicium en solution. Le calcul de la concentration totale de silicium à 20°C correspond au même ordre de grandeur obtenu expérimentalement. La prédiction d'une concentration en silice trop élevée peut être expliquée par une mauvaise appréhension de l'évolution avec la température des propriétés thermodynamiques des diverses phases pures de l'assemblage minéralogique. Par exemple, pour les équilibres suivants :

Jennite



Afwillite



Si on fixe pour la jennite les valeurs de $\log K$ à 147 et ΔH° à -200 kcal et pour l'afwillite les valeurs de $\log K$ à 18 et ΔH° à -200 kcal, on obtient une concentration en silicium total de $5,1 \cdot 10^{-6}$ mol/L à 20°C et $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol/L à 70°C. Ces concentrations sont en accord avec les concentrations obtenues expérimentalement pour les solutions d'équilibre de CIM1/20-20_alt20 et CIM3/70-70_alt70 respectivement. Cependant, un tel ajustement ne peut être effectué sans autres données expérimentales acquises en température sur ces phases pures.

Le calcul effectué par PHREEQC aboutit à des concentrations qui sont dans les mêmes ordres de grandeurs par rapport aux teneurs en sulfate mesurées. Cependant la valeur calculée à 20°C est deux fois plus faible que celle mesurée. Si les concentrations en sulfate à 20°C n'atteignent pas les valeurs expérimentales, cela peut être alors expliqué par les erreurs liées à la mesure et aux incertitudes sur les valeurs des constantes. De plus, les concentrations en sulfate sont dépendantes de la température. Avec l'augmentation de la température d'altération, la concentration mesurée est à peu près 40 fois supérieure. Ce qui est cohérent avec l'étude de Perkins *et al.* ([PER99]) où le produit de solubilité mesuré pour

une phase pure d'ettringite augmente linéairement avec la température de 5°C à 75°C. Comme nous avons noté dans la caractérisation des solides, **un des effets de l'altération à 70°C est la non détection de l'ettringite (et/ou de l'AFm) au profit des phases hydrogrenats**. Cette absence pourrait être expliquée soit par sa non détection (cf. la discussion concernant le pic principal d'ettringite), **soit par une dissolution complète de l'ettringite en température**. D'après notre calcul, en conservant l'ettringite comme phase stable à 70°C, la concentration en sulfate sous l'effet de la température atteint $8,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, ce qui représente 8 % en masse de la pâte de ciment altérée à 70°C. Si l'ettringite se dissout totalement, soit les sulfates se retrouvent totalement en solution ou, soit ils peuvent être disponibles pour la formation (cristallisation) d'une autre phase. La première hypothèse peut être écartée car on aurait alors $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L de sulfate en solution. Du moment où, les autres phases cristallines susceptibles de contenir des sulfates (AFm, Fe-ettringite ou Fe-AFm) n'ont pas été détectées par DRX, il est possible que l'ettringite soit encore présente. Une autre piste pourrait provenir de la sorption des sulfates par les C-S-H présents dans la pâte de ciment. Barbarulo ([BAR02]) a montré que la sorption des sulfates par les C-S-H était dépendante de la température et dépendante du C/S du C-S-H. Il a pu modéliser la sorption des ions sulfates sur les sites $>\text{SiOCa}^+$ des C-S-H en utilisant le modèle de complexation de surface. D'après Barbarulo ([BAR02]), la quantité de sulfate fixée sur les C-S-H augmente avec la température. Si on considère une concentration de sites de sorption équivalente quelque soit la température, on devrait alors avoir une diminution de la concentration en sulfate en solution à 70°C, ce qui n'est pas le cas. On peut donc au moins dire que les sulfates ne sont pas totalement retenus par les C-S-H. L'étude à 85°C proposée par Paul et Glasser ([PAU00]) a montré que les phases d'hydrogrenat pouvaient aussi avoir des inclusions en sulfates, avec un rapport Ca/S d'environ 10 dans le solide. Nous pouvons donc au moins conclure que **l'ettringite est suffisamment dissoute pour ne plus être détectée, mais peut être encore présente dans la pâte ou remplacée par une phase amorphe d'AFm ou les sulfates sont gérés par une autre phase cimentaire (C-S-H et/ou hydrogrenat)**.

Il semble que la température joue un rôle moindre sur les concentrations en aluminium et magnésium. En effet, les concentrations obtenues pour CIM1/20-20_alt20 et CIM3/70-70_alt70 sont comparables. On s'attend donc à obtenir le même type de phase contrôlant la solubilité de ces espèces. Concernant la solubilité du magnésium, l'hydrotalcite pourrait être un bon candidat. Cependant, les concentrations observées en solution sont environ 3000 fois supérieures que ce que prévoit le calcul et l'hydrotalcite n'a pas été détecté par les techniques de caractérisation du solide. Une explication possible peut provenir d'une mauvaise estimation de la quantité initiale de MgO et/ou de la dissolution lors de l'altération de MgO sans précipitation de l'hydrotalcite. Ainsi, il suffirait de dissoudre 2% de la quantité de MgO présente initialement dans le ciment pour conduire aux concentrations mesurées. Pour l'aluminium aussi, les concentrations calculées par le modèle ne correspondent pas aux concentrations mesurées. Deux hypothèses sont possibles. Une source d'erreur dans notre calcul provient du fait que les valeurs de ΔH° ont été fixées à 0. D'autre part, les phases aluminates (C_3AH_6 , C_3FH_6 , C_4AH_{13} et C_4FH_{13}) prises en compte peuvent ne pas être celles qui contrôlent la solubilité de l'aluminium. Ainsi, on a pu remarquer que la phase C_4AF est toujours présente dans nos échantillons quelle que soit la température d'altération et n'est pas prise en compte dans nos calculs. Il est donc possible que cette phase gère (au moins en partie) la solubilité de l'aluminium et du fer.

En résumé, les principales caractéristiques des solutions d'équilibre mesurées montrent que **la température influence les équilibres thermodynamiques de solubilité des phases présentes dans les différentes pâtes de ciment**. La majorité des écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales proviennent des incertitudes sur les phases minoritaires présentes dans le cortège minéralogique (hydrotalcite, par exemple), des incertitudes sur les valeurs des constantes de solubilité et absence de valeurs fiables pour les ΔH° des principales phases (jennite, afwillite par exemple).

d. Réversibilité des effets de la température sur la pâte de ciment altérée à 70°C

Nous avons testé la stabilité du cortège minéralogique de la pâte de ciment altérée à 70°C après un retour à température ambiante. Pour cela, nous avons mis en suspension pendant 140 jours sous agitation continue à 20°C un échantillon de la pâte de ciment altérée à 70°C (CIM/70-70_alt70) avec l'eau d'équilibre de la pâte de ciment altérée à 20°C (CIM1/20-20_alt20). Après ces 5 mois d'agitation, nous avons filtré la suspension et séché à 20°C, en présence de gel de silice, le solide obtenu. La figure suivante correspond au diffractogramme de cet échantillon (nommé CIM3/70-70_alt70-REV20) comparé à l'échantillon altéré à 70°C (CIM3/70-70_alt70).

Comme le montre cette figure, les diffractogrammes obtenus sont tout à fait superposables, mise à part les orientations préférentielles pour la portlandite et l'afwillite et la diminution du pic principal du C_4AF . **D'un point de vue minéralogique, il semble que les effets de l'altération à 70°C aient un caractère irréversible.**

En ce qui concerne l'eau d'équilibre de cet échantillon, **nous avons déterminé le pH, la concentration en calcium, silicium et sulfate**. La valeur du pH après retour à température ambiante ($12,6 \pm 0,1$) est identique (aux incertitudes près) à celle obtenue pour CIM1/20-20_alt20 ($12,5 \pm 0,1$). Pour les concentrations en calcium, silicium et sulfate, nous avons obtenu respectivement $(1,96 \pm 0,04)10^{-2}$ mol/L, $(7 \pm 3)10^{-7}$ mol/L et $(1,39 \pm 0,01)10^{-4}$ mol/L. Ces concentrations ne sont pas comparables avec celles déterminées pour CIM1/20-20-alt20, **le caractère irréversible semble donc être confirmé par ces analyses en solution.**

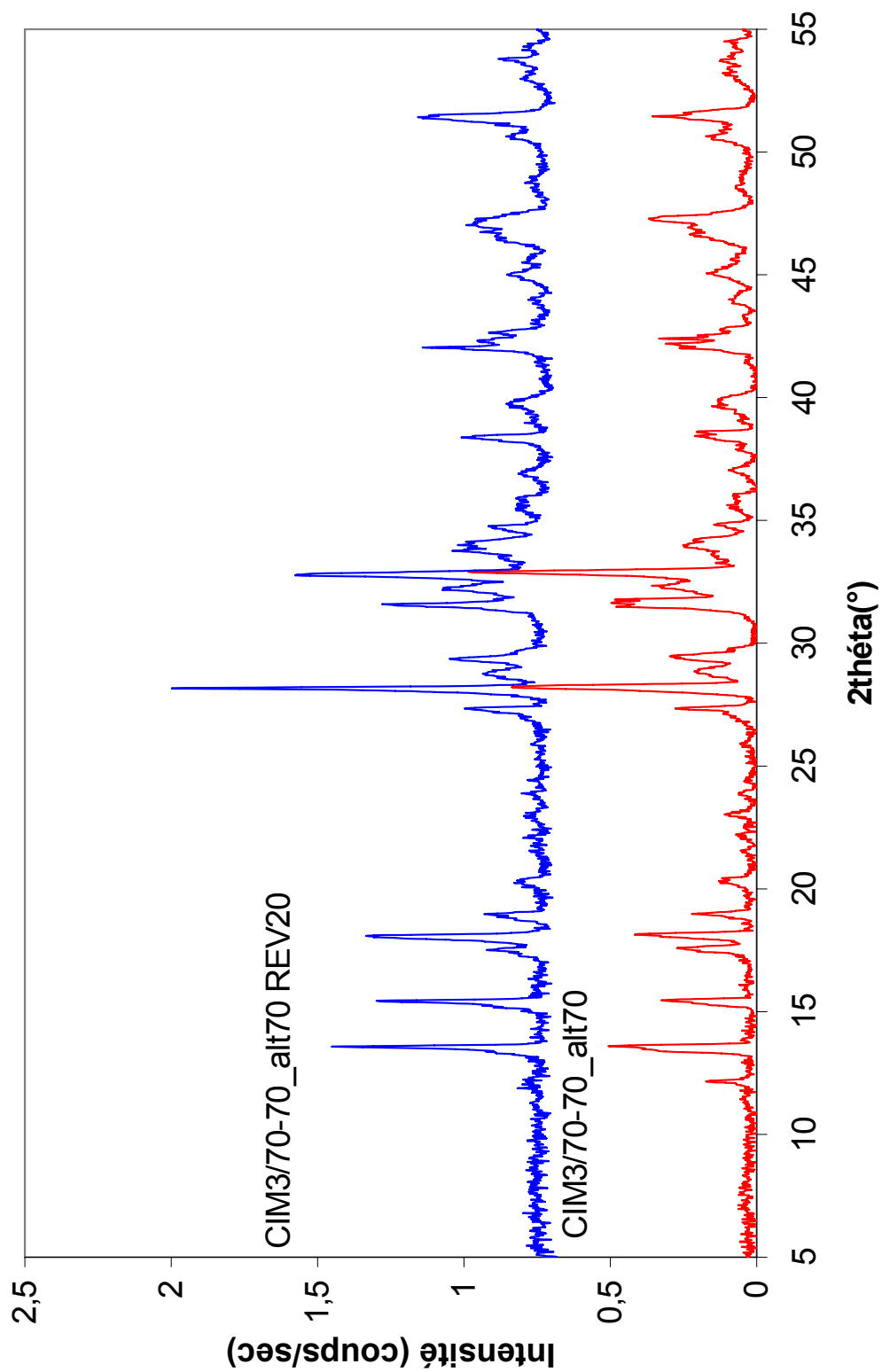


Figure 40 : Diffractogramme de l'échantillon CIM3/70-70_alt70-REV20.

e. Récapitulatif des effets de la température sur les pâtes de ciment

Les effets de température sur la prise de la pâte de ciment sont peu importants : les échantillons ont le même cortège minéralogique avec une prise à 20°C ou avec une prise à 70°C.

La cure en température amène des effets plus perceptibles : formation d'une phase hydrogrenat, non détection de l'ettringite, déshydratation partielle de la pâte (augmentation de l'intensité des pics de C_3S).

Le cortège minéralogique de la pâte de ciment se modifie avec l'altération en température.

Avec la température, la portlandite reste stable puisque présente dans chacune des pâtes de ciment altérées.

L'altération à 70°C apporte une meilleure cristallinité pour les C-S-H. Nous avons observé pour l'échantillon CIM3/70-70_alt70 la formation de l'afwillite qui est un C-S-H cristallisé de rapport C/S = 1,5.

Concernant les phases aluminates, l'ettringite ne semble plus présente dans le cortège minéralogique après l'altération en température. Cependant, ni $CaSO_4$, ni une phase d'AFm n'ont été détecté pour les échantillons altérés (*i.e.* ceux qui ont servi à l'étude de rétention). Une explication possible consisterait à dire que l'ettringite serait présente dans la pâte mais en quantité suffisamment petite pour ne plus être détectée. Cependant, on pourrait aussi penser qu'il existe d'autres phases cimentaires (en particulier l'hydrogrenat, les C-S-H et/ou l'AFm) qui peuvent contrôler la solubilité des sulfates.

Un calcul a été réalisé à l'aide du code géochimique PHREEQC concernant la quantification des phases pures dans le cortège minéralogique et la quantification des espèces en solution. Les tendances obtenues pour la pâte de ciment altérée à 20°C et pour sa solution d'équilibre sont cohérentes avec les données expérimentales. Le manque de données de solubilité en température ne permet pas d'effectuer un calcul rigoureux.

Les tendances obtenues pour les pâtes de ciment devraient également être observées pour les phases pures. Avec la température, on peut donc s'attendre à une cristallisation des C-S-H, à l'augmentation de la solubilité de l'ettringite, à une diminution de la valeur tampon du pH de la portlandite et à la stabilité des phases de type hydrogrenat.

3. CARACTERISATION DES PHASES PURES

Par analogie avec les pâtes de ciment et en utilisant la même méthodologie, nous avons procédé sur les phases pures aux caractérisations des phases solides et des solutions d'équilibre.

3.1. Caractérisation de la portlandite

a. Cristallographie de la portlandite

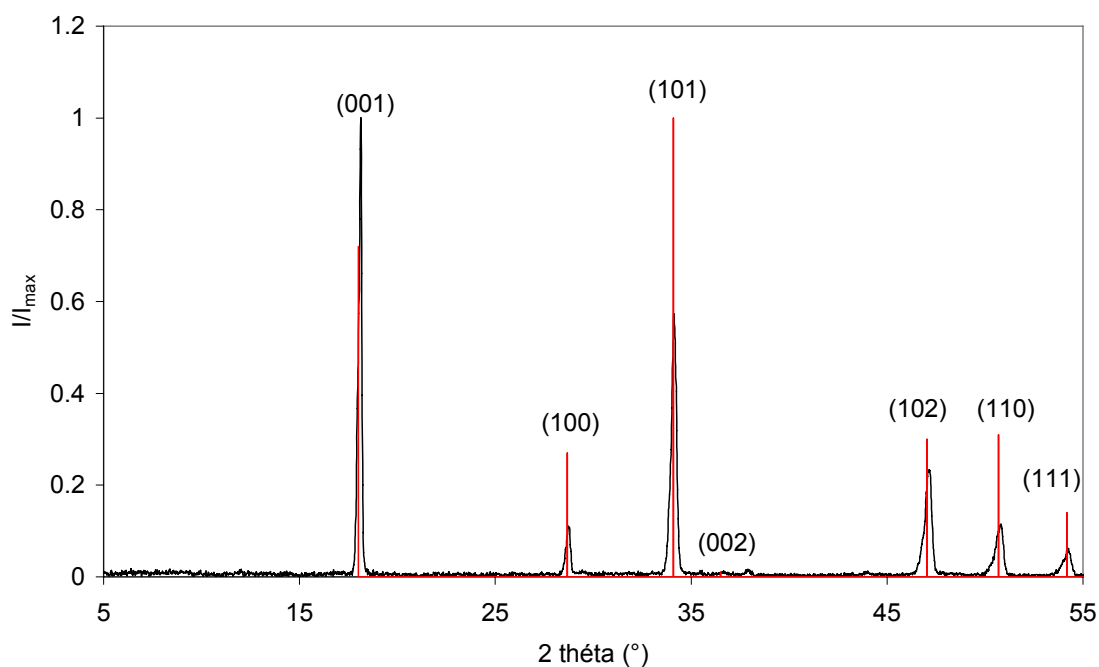


Figure 41 : Diffractogramme de la portlandite préparée à 20°C.

Comme le montre la Figure 41, le solide synthétisé par simple hydratation de CaO a été identifié comme une phase de portlandite pure. Il n'y plus aucune trace du réactif CaO et le solide n'a pas été carbonaté durant la synthèse et l'acquisition.

b. Influence de la température sur la solubilité de la portlandite

Le tableau suivant regroupe les principales caractéristiques des concentrations en calcium et des valeurs de pH obtenues pour la portlandite en fonction de la température.

Tableau 13 : Données en solution pour la portlandite à 20°C et à 70°C comparées aux valeurs calculées par PHREEQC.

Echantillon		CH/20-20	CH/70-70
Mesure	[Ca] (mol/L)	$(3,0 \pm 0,1)10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1)10^{-2}$
	pH	$12,5 \pm 0,1$	$11,3 \pm 0,1$
Calcul	[Ca] _{total} (mol/L)	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
	[Ca ²⁺] (mol/L)	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
	[Ca(OH) ⁺] (mol/L)	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	pH	12,7	11,1

Nous avons ajouté aux valeurs expérimentales les valeurs calculées à l'aide de PHREEQC et de la base de données de l'Annexe n°3. Les valeurs obtenues à 20°C sont plus élevées que celles attendues par le calcul, alors que celles obtenues à 70°C sont tout à fait comparables aux valeurs calculées, ce qui suggère des écarts de température pour les prélèvements à température ambiante.

Dans l'ensemble, compte tenu de la caractérisation du solide et des données en solution, nous pouvons conclure que **le solide que nous avons obtenu est conforme à nos attentes i.e. une phase pure de portlandite.**

La portlandite a été choisie pour l'étude de rétention à 20°C et à 70°C puisque cette phase a été identifiée dans les pâtes de ciment altérées en fonction de la température.

3.2. Caractérisation des C-S-H

a. Cristallographie et morphologie des C-S-H

La Figure 42 représente les diffractogrammes bruts obtenus pour les échantillons C-S-H_{0,83/20-20}, C-S-H_{0,9/20-20} et C-S-H_{1,5/20-20}. Ces échantillons ne diffèrent donc que de leur rapport C/S et ont subi le même historique de température i.e. synthèse et stockage à 20°C. Comme le montrent les diffractogrammes, les signatures cristallographiques des C-S-H sont comparables. Nos échantillons ne présentent ni des traces de calcite ni des traces de portlandite. Nous avons donc synthétisé des phases pures de C-S-H. Il s'agit de matériaux nano-cristallins, voire amorphes, d'où la présence de pics larges. Cependant plus le C/S augmente et plus les pics semblent être mieux définis ce qui suggère une meilleure cristallinité des matériaux. La raie autour de $2\theta = 5^\circ$ indexée (002) renseigne sur l'espace interfeuille. **Plus le C/S augmente et plus la distance interfoliaire diminue** (14,5 Å, 14,1 Å et 11,5 Å pour respectivement C/S = 0,83, 0,9 et 1,5). Cette tendance est en bon accord avec les résultats de Klur ([**KLU96**]) qui observe 13,9 Å ; 12,7 Å et 12,2 Å pour respectivement C/S = 0,8 ; 1,0 et 1,2. Si on considère le modèle structural de la Tobermorite proposé par Hamid, ([**HAM81**]), les molécules d'eau sont intercalées dans les feuillets. Ainsi, l'écart entre deux feuillets indique le degré d'hydratation des C-S-H : le C-S-H_{1,5/20-20} est donc moins hydraté que les C-S-H_{0,83/20-20} et C-S-H_{0,9/20-20}.

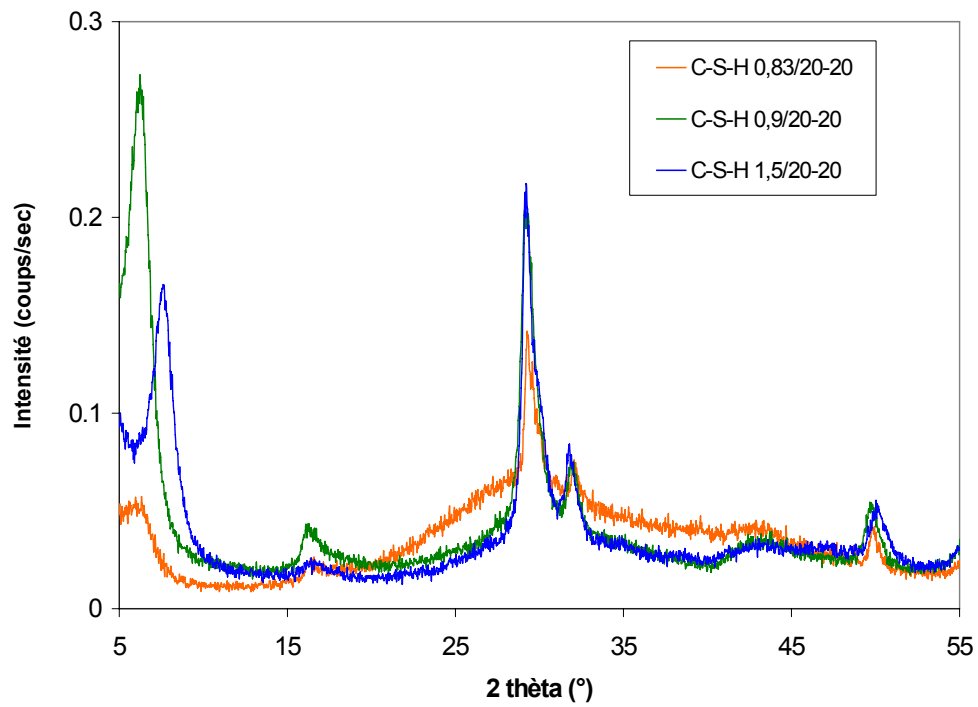


Figure 42 : Comparaison des diffractogrammes de C-S-H en fonction du C/S à 20°C.

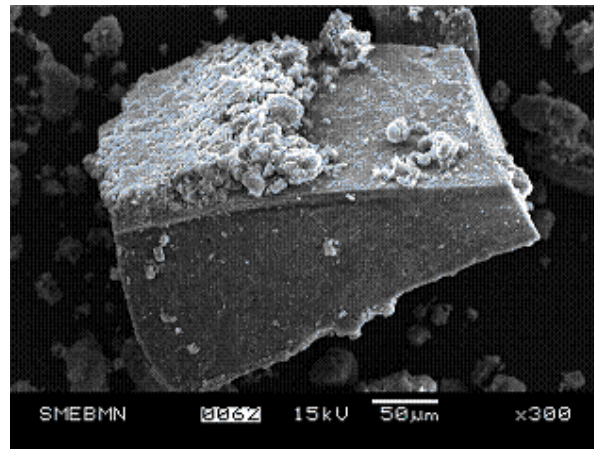


Figure 43 : Cliché MEB du C-S-H1,5/20-20 sur un filtre.

La Figure 43 représente le cliché MEB du C-S-H1,5/20-20 sur un morceau de filtre. Cette figure illustre le fait que cette phase de C-S-H ne possède pas une structure cristalline observable à cette échelle.

b. Influence de la température sur les C-S-H

Pour les C-S-H, l'aspect « température » a été traité en distinguant la température de préparation de la température de conservation. De plus, des cinétiques longues ont été privilégiées à 70°C afin d'assurer de l'obtention d'un équilibre de phase.

▪ C-S-H préparés à 70°C et conservés à 20°C

La Figure 44 montre l'influence de la température de synthèse et du mode de séchage pour les C-S-H de rapport C/S = 0,9. Globalement, le seul pic qui évolue avec les paramètres température et séchage est le pic indexé (002).

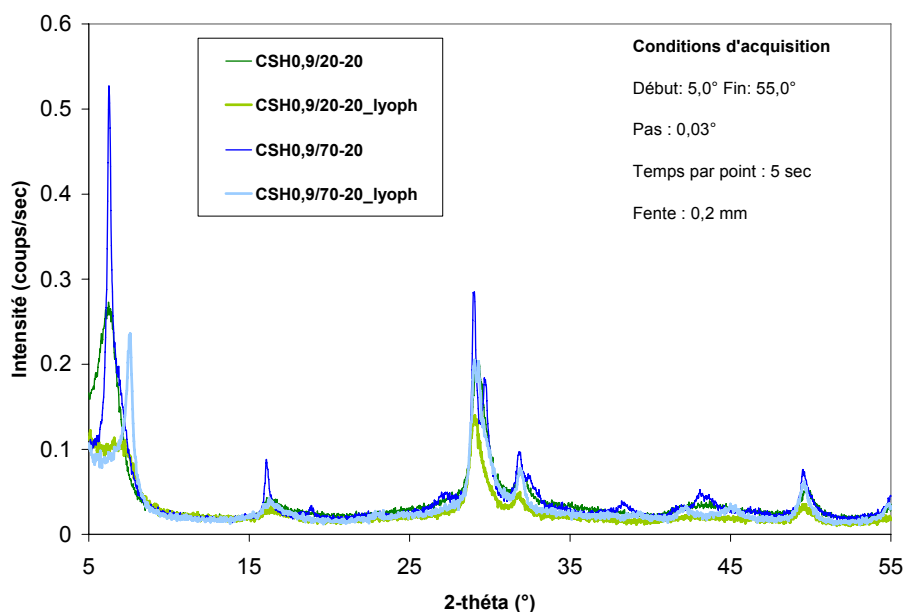


Figure 44 : Influence de la température et du mode de séchage pour le C-S-H0,9.

Initialement, la lyophilisation a été envisagée comme un mode potentiel de séchage. En effet, lorsque les C-S-H sont lyophilisés, leur stockage et utilisation nécessitent moins de précaution car leur sensibilité à la carbonatation est plus faible. Cependant, l'étude DRX indique que la lyophilisation entraîne une modification de la structure du feuillet puisque le positionnement de la raie (002) diminue dans tous les cas d'environ 2 Å. En effet, lors de la lyophilisation, l'eau contenue dans les C-S-H, passe par une phase de congélation puis de sublimation, ce qui modifie la distance de l'interfeuillet puisque la raie (002) varie. Cette tendance est en désaccord avec l'étude de Viallis ([VIA00]) qui conclue, suite à une étude de RMN et de DRX, que la lyophilisation ne change pas la structure du solide. Nous n'avons pas testé la réversibilité d'hydratation des échantillons lyophilisés, c'est pourquoi, la lyophilisation sera dans notre étude considérée comme une méthode trop radicale de séchage à laquelle nous avons préféré le séchage sur gel de silice.

La Figure 45 représente les diffractogrammes obtenus pour le C-S-H1,5/20-20 et pour le C-S-H1,5/70-20. Cette figure montre l'influence de la température de synthèse pour un rapport C/S constant. Globalement, les diffractogrammes sont tout à fait comparables, seule la raie (002) est modifiée. La distance interfoliaire augmente avec la température de

synthèse contrairement à ce qui a été observé pour le C-S-H0,9, où la distance est la même quelque soit la température de synthèse (Figure 44). On pourrait alors conclure **à une meilleure hydratation du C-S-H1,5 avec la température.**

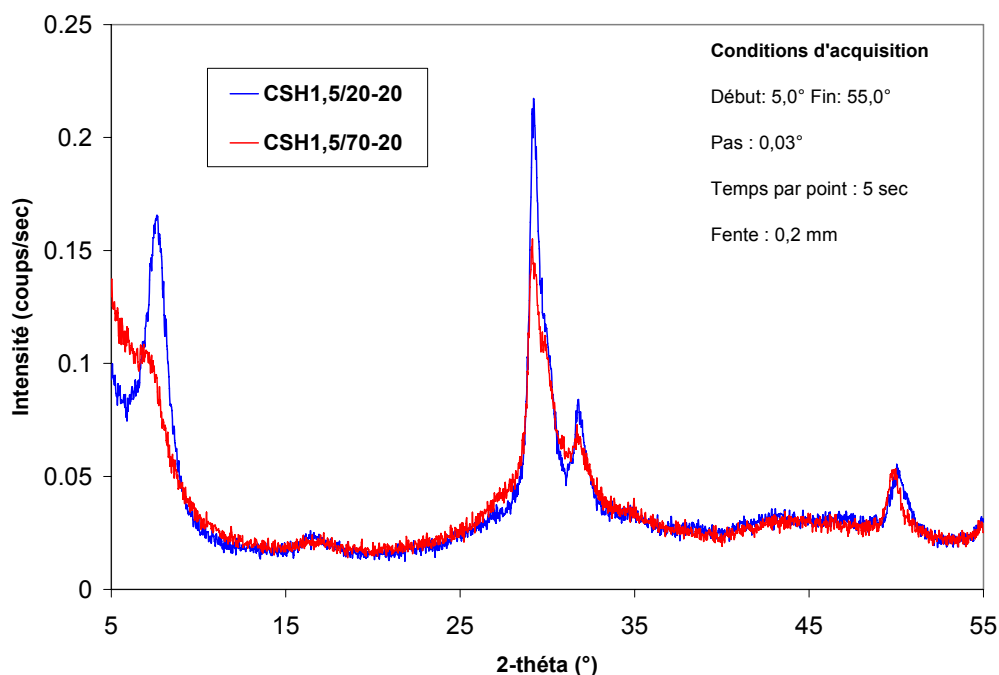


Figure 45 : Influence de la température de préparation sur le C-S-H 1,5.

Pour le C-S-H 0,9, la synthèse à 70°C lui confère une meilleure cristallinité, ce qui est représenté par une meilleure définition de la raie (002) (Cf. Figure 44). Cependant, l'effet inverse a été remarqué pour le C-S-H 1,5 ; pour lequel la raie (002) s'élargit avec la température. Cet effet de la température a été observé par Barbarulo ([BAR02]) qui l'explique par le fait que l'agitation thermique dans le solide pourrait conduire à une destruction partielle de l'ordre à longue distance.

- La Jennite

Le diffractogramme et le cliché MEB du C-S-H1,5/70-70 après 290 jours à 70°C sont représentés dans la Figure 46. Nous avons donc obtenu, **à 70°C, une phase pure de jennite ($\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_8$) qui est un C-S-H cristallisé avec un rapport C/S de 1,5.**

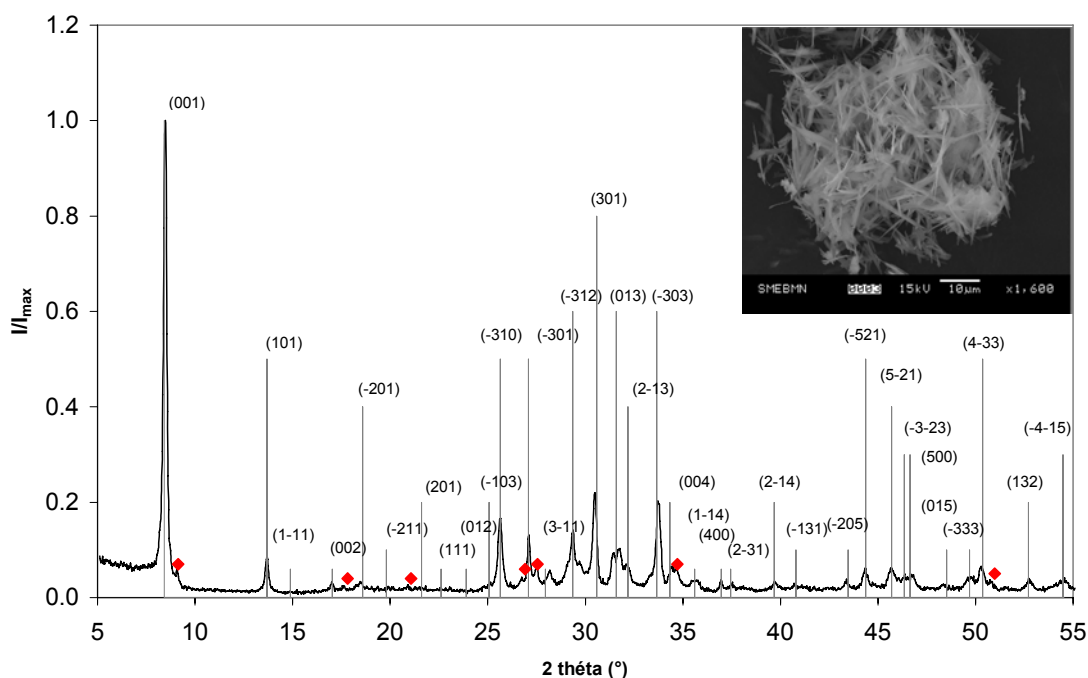


Figure 46 : Diffractogramme et cliché MEB de la Jennite (les intensités de la fiche 18.1206, en gris). Losanges rouges : pics non indexés.

Nous avons également reporté les intensités référencées sous la fiche 18 1206 de la base de données JCPD (Cf. Figure 46). Même si, les raies expérimentales correspondent aux raies de la référence, en terme d'intensité ce n'est plus le cas. La fiche référencée pour ce solide est une fiche dite « indexée » c'est-à-dire que les données de diffraction ont été obtenues par une acquisition expérimentale (généralement sur un échantillon naturel) et n'ont pas été vérifiées par des données calculées. La qualité moyenne de la fiche de référence peut être une explication concernant les différences relevées pour les intensités de pics.

Il est à noter que la phase de C-S-H qui a cristallisé pour les phases C-S-H pures n'est pas celle qui a été obtenue dans la pâte de ciment altérée à 70°C, où de l'afwillite s'est formé. Le diagramme de stabilité des C-S-H proposé par Hong *et al.* ([HON04]) et représenté par la Figure 47 peut donner une explication, bien que le domaine de température ne soit pas le même que celui que nous étudions.

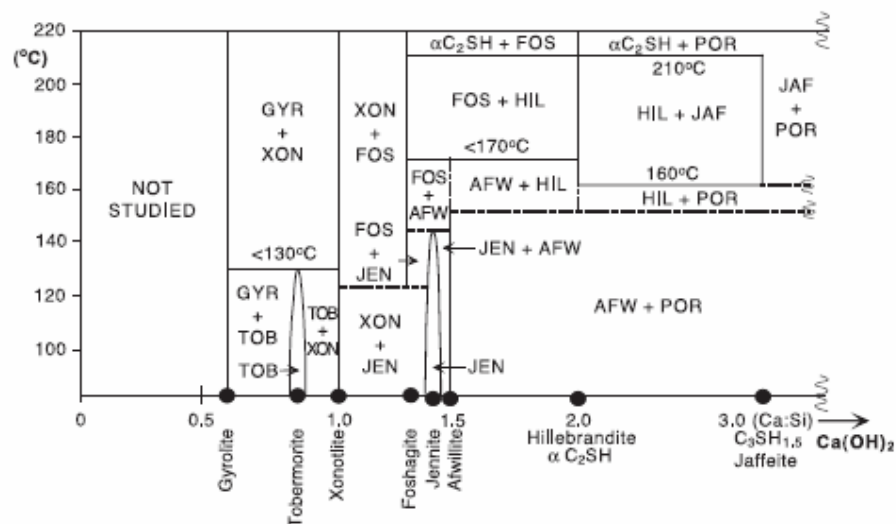


Figure 47 : Diagramme de stabilité des C-S-H en fonction de la température proposé par Hong et al. ([HON04]).

D'après ce diagramme de stabilité, la jennite est stable pour un rapport C/S ~ 1,4-1,5 tandis que l'afwillite cristallise en présence de portlandite, donc pour des rapports C/S > 1,5. On peut donc conclure que **la présence de l'afwillite dans la pâte de ciment altérée à 70°C relève de la présence de portlandite** dans le cortège minéralogique. Nous avons, pour l'étude de rétention, retenue la jennite comme phase pure pour représenter les C-S-H_{1,5} à 70°C, puisque les ratios C/S (1,5 et 0,9) ont été choisis afin de rendre compte de la zone des pâtes de ciment altérées (Cf. Figure 6).

▪ La Tobermorite

Le diffractogramme du C-S-H_{0,9/70-70} après 290 jours à 70°C est représenté dans la Figure 48. La raie (002) se situant à 14,32 Å, nous renseigne sur le degré d'hydratation et sur les similitudes avec la Tobermorite correspondante. Nous avons reporté sur le diffractogramme les intensités référencées pour la tobermorite 14 Å. Le C-S-H_{0,9/70-70} s'apparente à une Tobermorite 14 Å. Nous avons donc obtenu, **à 70°C, une phase pure de C-S-H tobermoritique**. Les raies ne sont pas suffisamment bien définies pour conclure s'il s'agit d'un C-S-H totalement cristallisé (dans ce cas la tobermorite 14 Å), d'où la dénomination « C-S-H tobermoritique ».

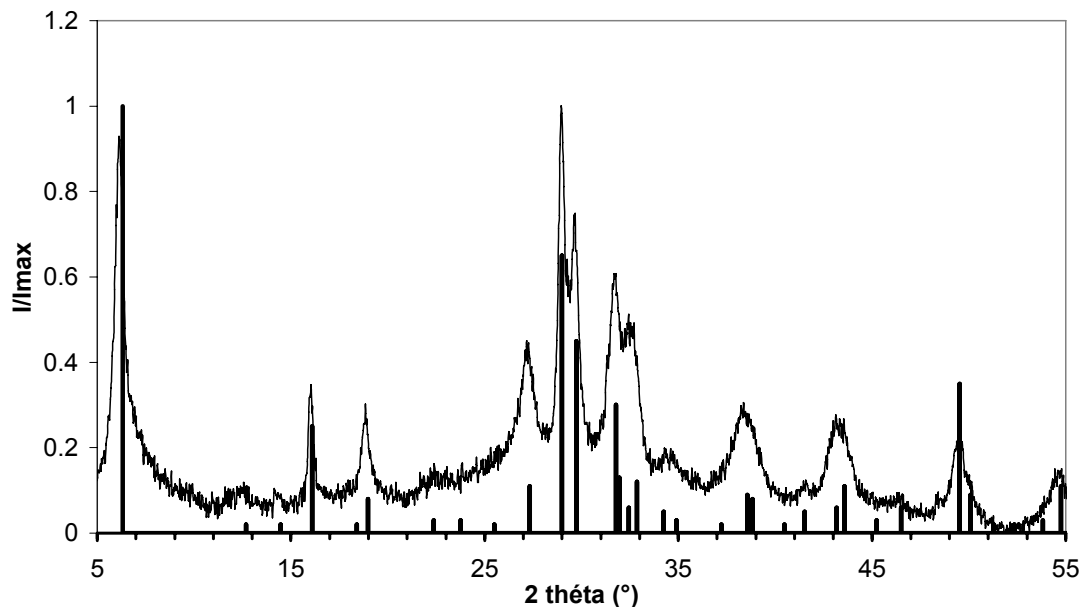


Figure 48 : Diffractogramme de la Tobermorite (pics indexés 29 0331).

Le Tableau 14 regroupe quelques caractéristiques des C-S-H synthétisés : la perte au feu (PF), le rapport C/S du solide et la surface spécifique (SP).

Tableau 14 : Caractéristiques des C-S-H étudiés (Perte au feu PF, C/S et Surface Spécifique SP).

Solide	Echantillon	PF(%)	C/S	SP (m ² /g)
	C-S-H0.83/20-20	950 ± 1	0,83 ± 0,08	-
	C-S-H0.9/20-20	935 ± 1	0,89 ± 0,01	85 ± 1
	C-S-H0.9/70-20	765 ± 1	0,91 ± 0,03	-
	C-S-H0.9/70-70	1085 ± 1	0,91 ± 0,08	57 ± 1
	C-S-H1,5/20-20	770 ± 1	1,47 ± 0,19	103,9 ± 0,2
	C-S-H1,5/70-20	740 ± 1	1,51 ± 0,17	-
	C-S-H1,5/70-70	12 ± 1	1,48 ± 0,08	24,1 ± 0.1

Le rapport C/S du solide a été déterminé suivant 2 méthodes. La première, dite « directe », consiste à dissoudre le solide par fusion alcaline et l'analyse des concentrations en calcium et silicium permet alors directement d'obtenir le rapport C/S. La deuxième méthode, « dite

indirecte », consiste faire un bilan de masse entre les concentrations introduites et celles mesurées à l'équilibre. Les valeurs de C/S reportées dans le tableau représentent la moyenne des valeurs obtenues par la méthode directe et par la méthode indirecte.

Les résultats présentés dans le Tableau 14 reflètent les tendances que nous avons observées *via* l'étude DRX de nos solides. A température ambiante, plus le C/S augmente, plus la distance interfoliaire diminue, moins le solide est hydraté (diminution de la perte au feu, passant de 935% à 765% pour le C-S-H_{0,9}).

Pour le C-S-H_{0,9/70-70} conservés à 70°C pendant 290 jours, nous avons noté une augmentation de la distance interfoliaire et, de même, la valeur de perte au feu est plus grande. Pour le C-S-H_{1,5/70-70}, après un mois de séchage à 70°C, la PF était de 1200%. Cependant, au bout de trois mois, cette valeur a diminué jusqu'à 12%. Même si les C-S-H semblent incorporer plus d'eau en température, cette eau s'évapore lors d'un séchage prolongé. A 70°C, nous avons observé par DRX une meilleure cristallinité des C-S-H (présence de jennite et de C-S-H tobermoritique). Les surfaces spécifiques sont plus faibles pour les C-S-H cristallisés (diminution de 104 m²/g à 24 m²/g pour le C-S-H_{1,5} et de 85 m²/g à 57 m²/g pour le C-S-H_{0,9}).

Ces différences cristallographiques et morphologiques seront donc importantes à prendre en compte lors de l'étude de la rétention du sélénium. Si on considère le modèle structural de la Tobermorite proposée par Hamid, ([HAM81]), la diminution de l'espace interfeuille pourrait nous renseigner sur la capacité du C-S-H à incorporer le sélénium. En effet, on pourrait considérer l'incorporation du sélénite entre les feuillets des C-S-H comme un mécanisme potentiel de rétention du sélénite. Si dans ce feuillet, il n'y a plus suffisamment de place pour des molécules d'eau (déshydratation du C-S-H), on pourrait alors difficilement penser qu'un anion beaucoup plus gros (comme SeO₃²⁻) puisse être incorporé dans ce même feuillet. **Une diminution de l'espace interfeuille pourrait donc diminuer l'affinité du sélénium pour les C-S-H.** De plus, les résultats montrent que la température de stockage a pour effet d'augmenter la cristallinité des C-S-H, donc, de diminuer la surface spécifique. **Une diminution de la surface spécifique entraînerait alors une diminution des sites potentiels (sites de surface et/ou dans l'interfeuille) de rétention, donc une diminution de la capacité de rétention des C-S-H cristallisés pour le sélénite.**

c. Analyses des solutions d'équilibre des C-S-H

Le tableau suivant regroupe les principales analyses des solutions pour les C-S-H étudiés à 20°C : les concentrations en calcium et silicates, le pH et le potentiel redox.

Tableau 15 : Récapitulatif des analyses des solutions pour les C-S-H.

		[Ca] (mol/L)	[Si] (mol/L)	pH	Eh (mV/ENH)
Solution d'équilibre	C-S-H _{0.83/20-20}	(1,0 ± 0,2)10 ⁻³	(4,6 ± 1,8)10 ⁻⁵	11,1 ± 0,1	64,1 ± 0,1
	C-S-H _{0.9/20-20}	(1,5 ± 0,4)10 ⁻³	(2,7 ± 0,6)10 ⁻⁵	11,5 ± 0,1	73,8 ± 0,1
	C-S-H _{0.9/70-20}	(2,5 ± 0,8)10 ⁻³	(1,4 ± 0,7)10 ⁻⁵	11,8 ± 0,1	65,8 ± 0,1
	C-S-H _{1,5/20-20}	(2,1 ± 0,2)10 ⁻²	(4,8 ± 1,2)10 ⁻⁵	12,4 ± 0,1	47,6 ± 0,1
	C-S-H _{1,5/70-20}	(1,3 ± 0,3)10 ⁻²	(7,7 ± 2,6)10 ⁻⁵	12,2 ± 0,1	45,0 ± 0,1

En termes de concentration en calcium et de pH, les résultats obtenus ne permettent pas de conclure à un effet systématique de la température de préparation et de stockage sur la composition en solution des C-S-H. La concentration en calcium augmente de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ avec la température de synthèse pour le C-S-H_{0,9/20-20} et le C-S-H_{0,9/70-20} respectivement. Il en est de même pour le pH de ces solutions qui augmente de 11,5 à 11,8. Cependant, l'effet inverse a été obtenu pour les C-S-H_{1,5/20-20} et C-S-H_{1,5/70-20}.

De plus, nous avons reporté nos résultats expérimentaux sur les représentations graphiques généralement reportées dans la littérature. Même si ces données sont dépendantes des conditions expérimentales (température et réactifs) et du mode de détermination du rapport C/S ; ces représentations permettent de situer les concentrations en solution obtenues au cours de cette étude avec les résultats de la littérature.

Lorsque les compositions des eaux d'équilibre des C-S-H synthétisées sont comparées avec celles de la littérature, **les valeurs des concentrations sont en bon accord à température ambiante**. On peut donc conclure qu'un **contact de courte durée en température n'entraîne pas d'effet sur la solubilité des C-S-H**.

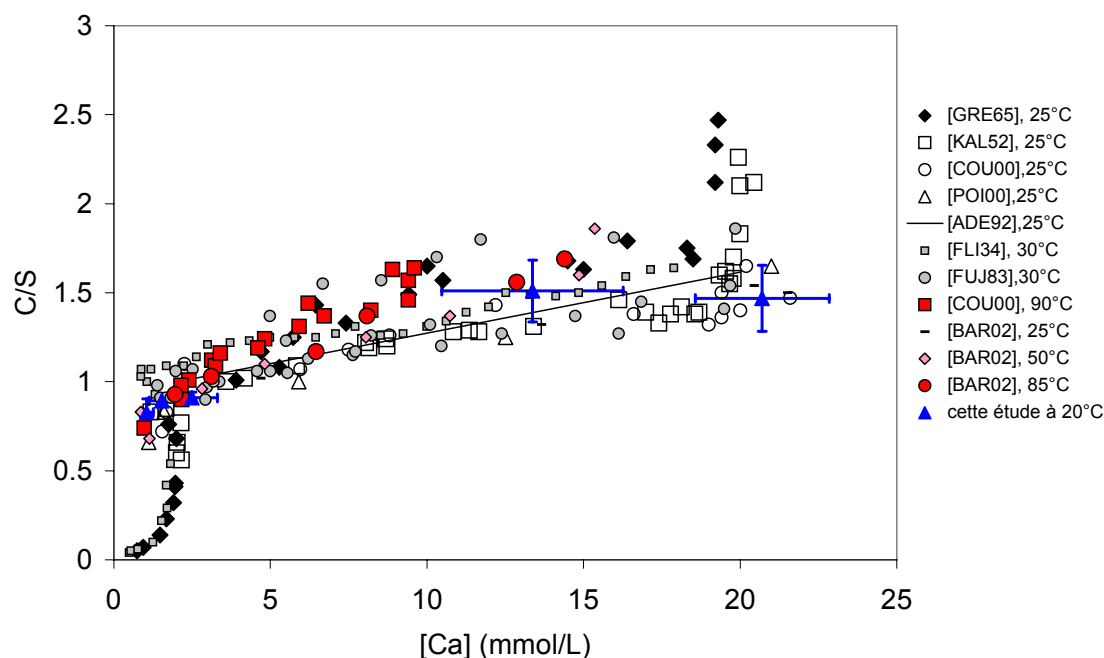


Figure 49 : Comparaison des données expérimentales obtenues pour les C-S-H et des valeurs de la littérature (1/2).

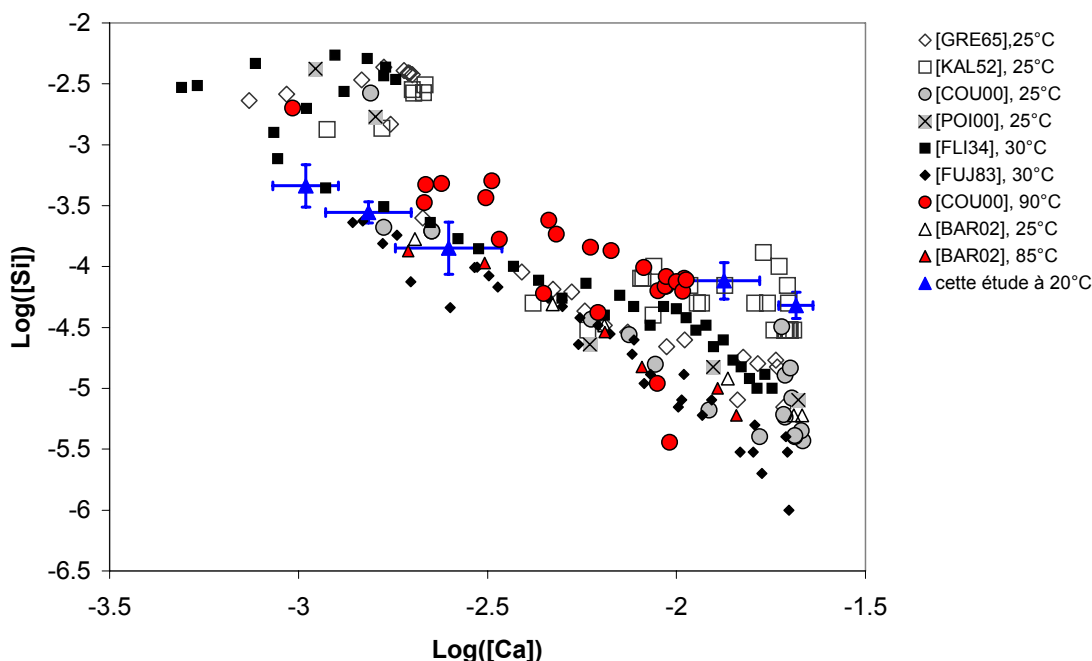


Figure 50 : Comparaison des données expérimentales obtenues pour les C-S-H et des valeurs de la littérature (2/2).

Pour pouvoir appréhender les effets de la température sur les phases C-S-H cristallisées, nous avons déterminé des données thermodynamiques « empiriques » de la jennite et de la tobermorite. Pour cela, nous avons mis le solide cristallisé (jennite ou tobermorite) dans de l'EDD jusqu'à saturation. Les suspensions ont été maintenues à 20 et à 70°C pendant 15 jours, puis les solutions ont été prélevées et analysées. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 16 : Détermination des Log(IAP)_T de la jennite et de la tobermorite en fonction de la température.

Echantillon	[Ca] (mol/L)	[Si] (mol/L)	pH	Log(IAP)_T
C-S-H0.9/70-70 (20°C)	$(5,1 \pm 0,5)10^{-4}$	$(2,8 \pm 0,1)10^{-4}$	$10,8 \pm 0,1$	-75,4
C-S-H0.9/70-70 (70°C)	$(1,1 \pm 0,1)10^{-3}$	$(2,0 \pm 0,1)10^{-4}$	$9,5 \pm 0,1$	-74,2
C-S-H1,5/70-70 (20°C)	$(1,0 \pm 0,5)10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,1)10^{-4}$	$11,3 \pm 0,1$	144,0
C-S-H1,5/70-70 (70°C)	$(1,7 \pm 0,6)10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,1)10^{-4}$	$10,2 \pm 0,1$	127,4

Nous avons déterminé les valeurs des Log(IAP) en fonction de la température à partir des équilibres de la jennite et de la tobermorite donnés en *Annexe 3*, à l'aide de PHREEQC et en considérant les concentrations mesurées comme les concentrations élémentaires totales. En

utilisant la loi de Van't Hoff, les valeurs des $\text{Log}(\text{IAP})_T$ calculées permettent alors d'obtenir une valeur empirique des données thermodynamiques de ces solides, à savoir :

- o **pour la jennite**, $\text{Log}_K(25^\circ\text{C}) = 144$ et $\Delta H^\circ = -152$ kcal/mol
- o **pour la tobermorite**, $\text{Log}_K(25^\circ\text{C}) = -75$ et $\Delta H^\circ = 11$ kcal/mol

Les valeurs des $\text{Log}_K(25^\circ\text{C})$ sont comparables avec celles des bases de données d'Atkins ($\text{Log}_K = -74$ pour la tobermorite) et de ThermoChimie ($\text{Log}_K = 150$ pour la jennite). Pour la jennite, nous n'avons pas recensé dans la littérature de valeur pour la constante ΔH° . Par contre, pour la tobermorite, Atkins *et al.* ([**ATK93**]) proposent un ΔH° de 66 Kcal/mol. Notre étude ne peut être considérée comme une étude de détermination de constantes thermodynamiques, mais elle a l'avantage de donner une tendance pour l'évaluation de la solubilité de ces phases en fonction de la température. Nous pouvons alors conclure que l'augmentation de la concentration de calcium et les diminutions de la concentration de silicium et de pH, avec l'augmentation de la température, reflètent la variation de la constante thermodynamique de solubilité des phases jennite et tobermorite.

Nous avons obtenu des phases C-S-H à 20°C et à 70°C de rapports C/S différents, de cristallinités différentes et possédant des caractéristiques en solution différentes. Ces solides vont donc permettre de mener une étude de rétention en fonction de paramètres variables.

3.3. Caractérisation de l'ettringite

a. Cristallographie et morphologie de l'ettringite en fonction de la température

La figure suivante représente le diffractogramme de l'ettringite synthétisée à 20°C, ainsi que le cliché MEB obtenu.

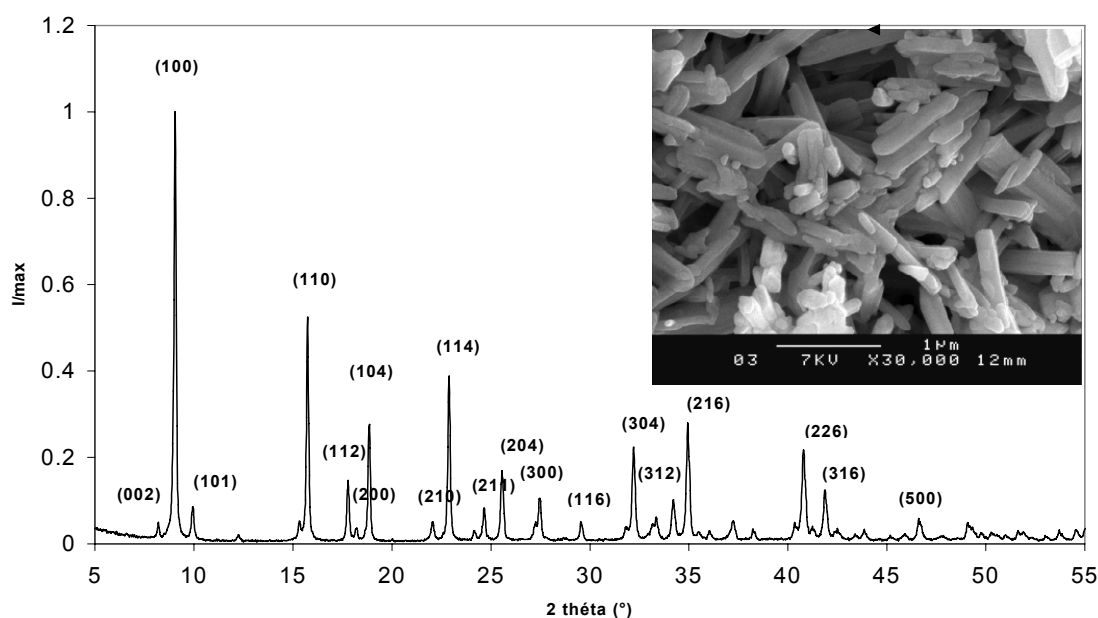


Figure 51 : DRX et cliché MEB de l'ettringite à 20°C.

Comme le montre la Figure 51, l'ettringite préparée présente des caractéristiques, en termes de cristallinité et morphologie, identiques aux phases d'ettringite étudiées dans la littérature. En effet, nous avons comparé le diffractogramme avec les raies de Bragg calculées (à partir de la référence 72-0646) et tous les pics ont été attribués à l'ettringite. Le cliché MEB représente des cristaux caractéristiques d'ettringite, sous forme de plaquettes hexagonales d'environ 1 µm de long pour 0,2 µm de large. L'équation cristallographique suivante, valable pour les symétries hexagonales, permet de calculer les paramètres de maille a et c à partir des données expérimentales.

$$d_{(hkl)} = \frac{ac\sqrt{3}}{\sqrt{4c^2 * (h^2 + hk + k^2) + 3a^2 + l^2}} \quad (\text{Équation 11})$$

Les pics indexés (002) et (008) ont conduit à l'obtention d'une valeur de $c = (21,50 \pm 0,05) \text{ \AA}$. De la même manière, les pics (100), (110), (200), (210), (300), (220), (310), (320), (410) et (500) donnent $a = (11,24 \pm 0,05) \text{ \AA}$. Ces paramètres expérimentaux sont comparables avec ceux publiés par Perkins *et al.* ([PER99]) qui calculent une maille élémentaire de dimension $a = (11,23 \pm 0,01) \text{ \AA}$ et $c = (21,49 \pm 0,05) \text{ \AA}$.

Suivant la même méthodologie que la pâte de ciment altérée en température, nous avons vérifié pour l'ettringite préparée à 70°C que sa structure cristallographique ne changeait pas avec la température d'acquisition. La figure suivante regroupe les diffractogrammes acquis en température pour l'échantillon ETTRI/70-70.

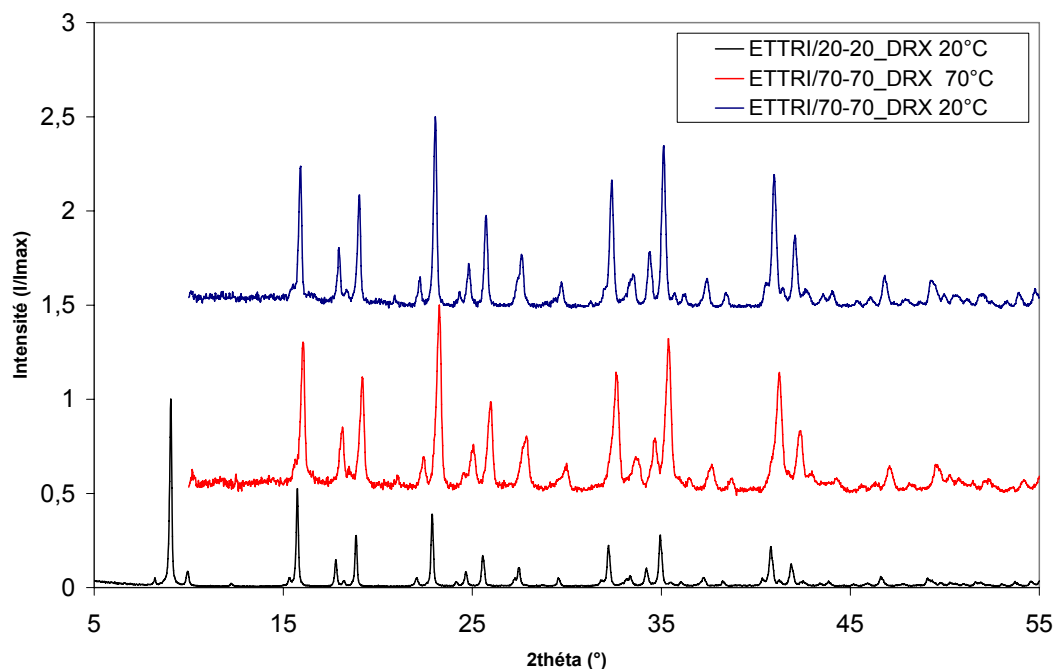


Figure 52 : Comparaison des diffractogrammes obtenus à 20°C et 70°C de ETTRI/70-70.

D'après la Figure 52, on peut conclure que la température d'acquisition du diffractogramme n'influe pas sur la cristallinité de l'ettringite. De plus, il ressort que **la température de**

synthèse n'affecte pas la cristallographie et la morphologie de l'ettringite. Cette phase semble donc stable en température.

Le tableau suivant regroupe, pour les deux échantillons d'ettringite, les analyses concernant la phase solide. Ainsi, nous avons mesuré la perte au feu et la surface spécifique par la méthode BET.

Tableau 17 : Analyse du solide pour les échantillons d'ettringite en fonction de la température.

Echantillon		ETTRI/20-20	ETTRI/70-70
Solide	PF(%)	670	230
	SP (m ² /g)	9,7 ± 0,1	16,1 ± 0,1

En ce qui concerne la phase solide, la température diminue le degré d'hydratation de l'ettringite puisque la valeur du PF diminue. Pour les C-S-H, la température semble favoriser leur degré d'hydratation par incorporation de molécule d'eau dans les feuillets. Pour l'ettringite, les molécules d'eau structurale sont localisées dans les canaux et en surface des colonnes (Cf. Figure 27). Une diminution du degré d'hydratation de l'ettringite avec la température peut donc s'apparenter à une contraction de la structure de ce solide.

De plus, la surface spécifique totale de l'ettringite augmente avec la température. Une augmentation de la surface spécifique peut être reliée à un matériau amorphe ou de grande taille. Ces deux résultats sont contradictoires. De plus, nous avons observé par DRX que la cristallinité de la phase d'ettringite n'avait pas évolué avec la température. Les surfaces spécifiques ont été mesurées 2 fois pour chaque échantillon et la même évolution est retrouvée à chaque fois. On remarque toutefois, que cette variation est moins importante que dans le cas des C-S-H, où les surfaces spécifiques diminuent d'un facteur 4 contre une augmentation d'un facteur 1,7 pour l'ettringite.

Si on se base sur les valeurs de surface spécifique, on pourrait donc s'attendre à une meilleure affinité du sélénite pour l'ettringite avec la température.

b. Influence de la température sur la composition chimique des solutions d'ettringite

Le tableau suivant regroupe les mesures de concentrations en calcium, sulfate et aluminium, ainsi que les mesures de pH et Eh pour les solutions d'équilibre d'ettringite en fonction de la température. Comme le montre les valeurs de ce tableau, la solubilité de l'ettringite est fonction de la température. Les concentrations en calcium et sulfate augmentent avec la température tandis que la concentration en aluminium reste constante et le pH diminue.

Tableau 18 : Analyses des solutions d'équilibre des phases ettringite en fonction de la température.

Echantillon		ETTRI/20-20	ETTRI/70-70
Solution d'équilibre	[Ca] (mol/L)	$(2,8 \pm 0,1) 10^{-3}$	$(3,4 \pm 0,8) 10^{-3}$
	[SO ₄] (mol/L)	$(1,7 \pm 0,1) 10^{-3}$	$(2,6 \pm 0,3) 10^{-3}$
	[Al] (mol/L)	$(2,8 \pm 0,4) 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,1) 10^{-3}$
	pH	$11,1 \pm 0,1$	$10,2 \pm 0,2$
	Eh(mV/ENH)	77,1	-

Afin de comparer nos résultats expérimentaux aux données de la littérature, nous nous sommes intéressés aux valeurs des indices de saturation en fonction de la température et de la base de données utilisée.

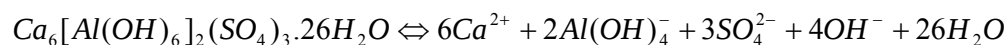
Tableau 19 : Calcul des indices de saturation pour l'ettringite pour la phase pure et pour la pâte de ciment altérée à 22°C et à 70°C.

Référence	LogKs25°C ΔH°(Kcal/mol)	Log Ks22°C	Log Ks70°C	Delta log KsT
[PER99]	-44,9 48,9	-45,3	-40,2	5,1
[ATK93]	-44,7 53,0	-45,1	-39,6	5,5
ThermoChimie	-47,1 49,4	-47,5	-42,4	5,1

	Référence	Log IAP _{22°C}	IS	Log IAP _{70°C}	IS	Delta log IAP _T
Phase pure cette étude	[PER99]	-44,9	0,4	-40,0	0,2	4,9
	ThermoChimie	-44,9	2,6	-40,0	2,3	4,9
	[ATK93]	-44,9	0,2	-40,0	-0,4	4,9
Pâte de ciment cette étude	[PER99]	-45,0	0,3	-42,0	-1,8	3,0
	ThermoChimie	-45,0	2,5	-42,0	0,3	3,0
	[ATK93]	-45,0	0,1	-42,0	-2,4	3,0

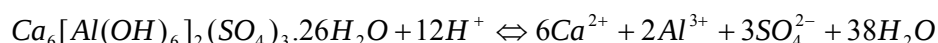
Le tableau précédant regroupe les valeurs calculées à l'aide de PHREEQC des indices de saturation et de la variation des log K et des log_IAP (Ionic Activity Product ou produit des activités ioniques) pour les solutions d'équilibres de la phase pure d'ettringite et pour la pâte de ciment altérée en fonction de la température. Pour cela, nous avons utilisé les constantes de solubilité de Perkins *et al.* ([PER99]), de la base de données ThermoChimie et de l'équilibre proposé par Atkins *et al.* ([ATK93]).

Nous rappelons que l'équilibre de solubilité utilisé par Perkins *et al.* ([PER99]) est le suivant :



(Réaction 6)

L'équilibre de solubilité utilisé par la base de données ThermoChimie et par Atkins *et al.* ([ATK93]) est le suivant :



(Réaction 7)

Afin de rendre ces équilibres comparables, nous avons transformé la Réaction 7 en utilisant les espèces présentes dans la Réaction 6 ($Al(OH)_4^-$ et OH^-). Les produits de solubilité obtenus à 25°C ainsi que les ΔH° sont peu différents et révèlent les incertitudes de détermination de ces constantes. De plus, on obtient une variation des valeurs des log Ks en fonction de la température (notée **Delta Log KsT** dans le tableau) de 5,1 pour les constantes de Perkins *et al.* ([PER99]) et de ThermoChimie et de 5,5 pour celles d'Atkins, ce qui montre une bonne cohérence entre les valeurs de ces constantes.

Si on compare les valeurs des Delta LogKsT avec celles obtenues pour la variation des log IAP (notée **Delta Log IAP_T** dans le tableau) pour la phase pure, on observe que la valeur obtenue pour la phase pure (4,9) est proche des valeurs théoriques (Delta LogKsT). La déviation entre ces deux valeurs est indépendante de la température, ce qui indique dans chaque cas que le ΔH° utilisé est correct.

Lorsqu'on compare les indices de saturation (notés IS) pour la phase pure en fonction de la température et de la base de donnée, on observe que seuls les IS calculés à partir des constantes proposées par Perkins sont sensiblement égales à 0 quelque soit la température d'équilibre (*i.e.* dans les deux cas, le solide est en équilibre avec la solution). Avec la base de données ThermoChimie, les valeurs de IS sont trop importantes quelque soit la température. La valeur de IS négative obtenue avec la constante d'Atkins suggère que la solution à 70°C est sous-saturée en ettringite (ce qui ne peut être le cas pour la phase pure). Ainsi, la variation des IS avec la température montre que **les constantes déterminées par Perkins peuvent être considérées comme valeurs de référence**.

De plus, entre la phase pure et la pâte de ciment altérée la différence des delta Log(IAP)_T est environ 2 fois inférieure à 70°C, ce qui signifie que la solubilité de l'ettringite serait inférieure dans la pâte de ciment par rapport à la phase pure. Cette **diminution de la solubilité** pourrait provenir de **la taille des cristaux d'ettringite** (aiguilles plus fines observées par MEB pour la pâte de ciment altérée), d'une **impureté de l'ettringite** (stoéchiométrie non idéale, surface enrichie en aluminium, présence de fer...) ou à **un degré d'hydratation différent** de l'ettringite lorsqu'elle est présente dans un système multi minéralogique telle qu'une pâte de ciment altérée.

Cependant, ne considérant maintenant que les constantes de Perkins, nous avons calculé la variation des valeurs de IS pour la pâte de ciment altérée en fonction de la température. Avec la température, l'indice de saturation pour la pâte de ciment altérée diminue jusqu'à une valeur négative de -1,8. On peut conclure que **l'augmentation de la température entraîne la dissolution complète de l'ettringite (puisque la valeur de IS est négative)**

dans la pâte de ciment altérée. Ainsi, l'exploitation des données en solutions est en bon accord avec la non détection de l'ettringite par DRX et par ATG/DSC.

La phase d'ettringite a donc été choisie pour l'étude de rétention du sélénium à 20 et à 70°C. A 20°C, ce choix se justifie par la présence de cette phase dans le cortège minéralogique de la pâte de ciment altérée. A 70°C, l'ettringite a été choisie pour représenter formellement la ou les phase(s) cimentaire(s) contenant les 8% des sulfates présents en phase solide.

3.4. Caractérisation de l'hydrogrenat

a. Caractérisation du C₃A synthétisé

La Figure 53 représente le diffractogramme brut obtenu pour la phase de C₃A que nous avons synthétisée.

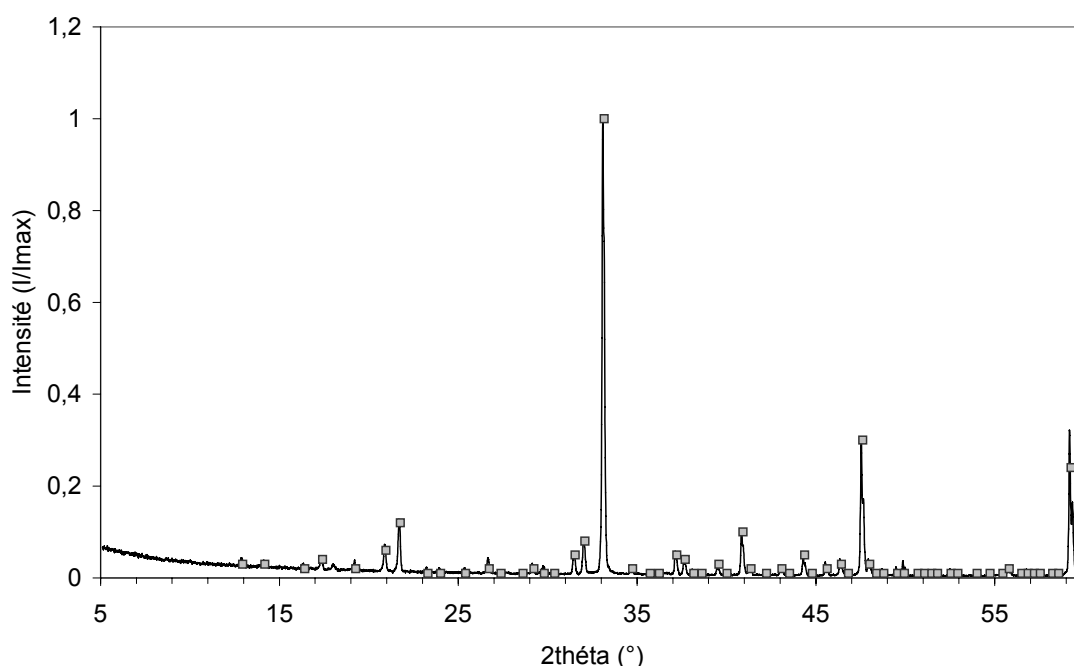


Figure 53 : Diffractogramme du C₃A synthétisé.

Nous avons pointé sur le diffractogramme expérimental du C₃A les pics correspondant à la fiche référencée pour ce solide (38 1429). Comme le montre la figure, nous avons obtenu une phase pure de C₃A sans réactifs (CaO et Al₂O₃) ni trace de carbonatation.

b. Influence de la température sur l'hydratation du C₃A

La figure suivante montre les diffractogrammes obtenus pour les essais d'hydratation de C₃A en fonction de la température, après deux semaines d'agitation.

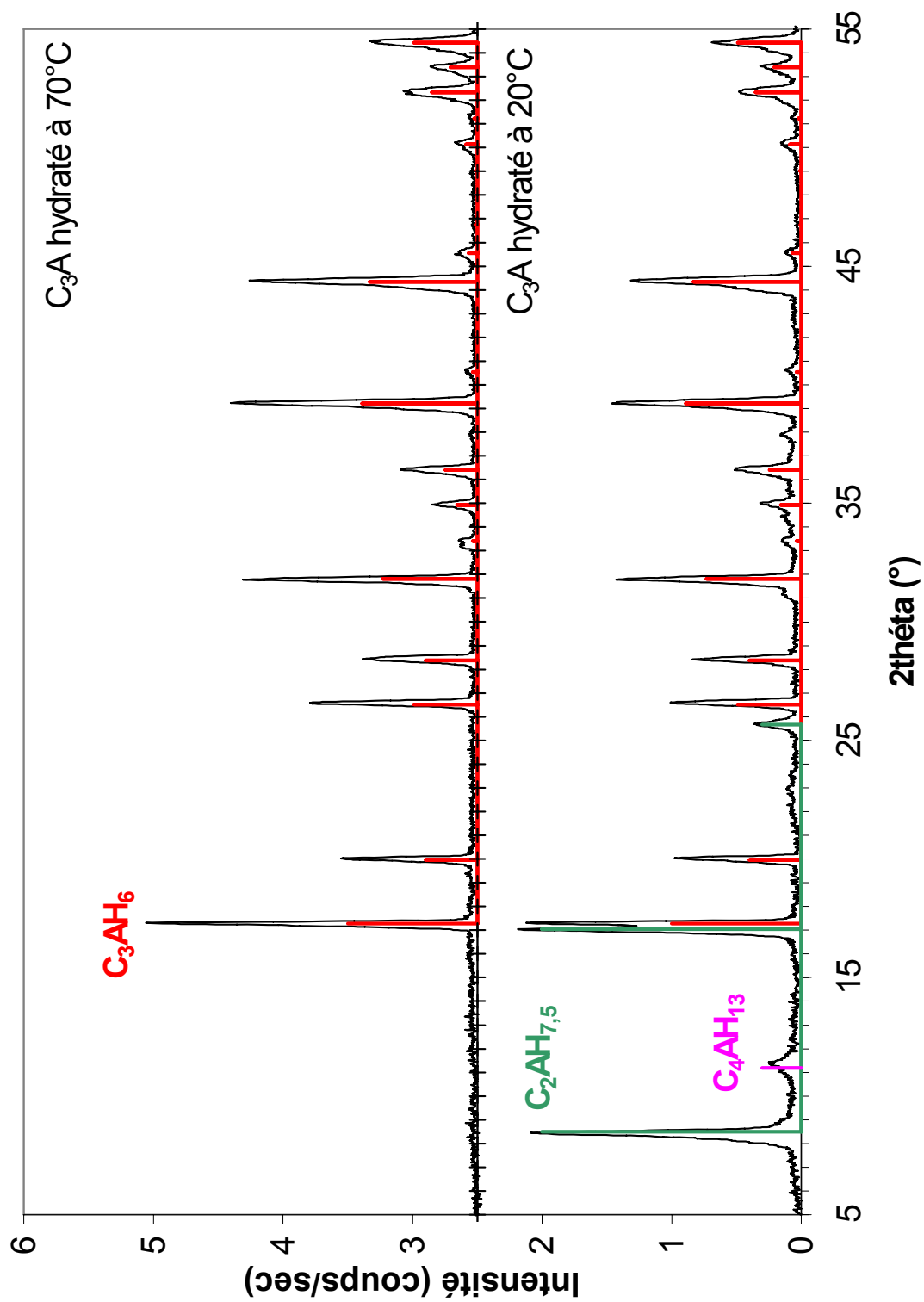


Figure 54 : Diffractogrammes obtenus après hydratation du C_3A à 20 et à 70°C.

Pour les deux températures, tout le C_3A a été consommé et n'est plus présent sur les diffractogrammes. D'après les diffractogrammes obtenus, la température influence l'hydratation du C_3A . Ainsi à $20^\circ C$, nous avons obtenu un mélange de phases aluminates hydratées (C_3AH_6 , $C_2AH_{7,5}$ et C_4AH_{13}), qui va évoluer avec le temps, la température et l'hygrométrie vers une phase pure de C_3AH_6 .

La raie à $7,9 \text{ \AA}$ (soit $2\theta = 11,2^\circ$) a été attribuée par Roberts ([ROB68]) à l'hydrate C_4AH_{13} . Cette phase ne semble pas être majoritaire puisque ce pic principal correspond à environ 10% de l'intensité du pic principal de l'hydrogrenat.

La phase $C_2AH_{7,5}$ a pu être étudiée par Scheller *et al.* ([SCH74]). Les auteurs ont attribué à cette phase les raies à $10,4 \text{ \AA}$, $5,2 \text{ \AA}$ et $3,5 \text{ \AA}$ (soit respectivement $8,5^\circ$, $17,0^\circ$ et $25,7^\circ$). Le pic à $8,5^\circ$ est comparable en intensité au pic principal de l'hydrogrenat. Cela indiquerait alors que ces deux hydrates sont présents en même quantité dans le mélange.

Si on se réfère aux intensités de pics (en admettant qu'il n'y ait pas d'orientation préférentielle et dans la limite des possibilités de cette technique de quantification), **à $20^\circ C$, le mélange serait alors composé de 48% de C_3AH_6 , 48% de $C_2AH_{7,5}$ et 4% de C_4AH_{13} . A $70^\circ C$ et pour la même période d'hydratation, nous avons obtenu une phase pure d'hydrogrenat.** D'après Taylor ([TAY97]), l'hydratation du C_3A à température ambiante forme du C_3AH_6 . Au regard de nos résultats, **nous pouvons donc conclure que si le C_3AH_6 est la phase la plus stable à $20^\circ C$, sa formation suit une cinétique plus lente que 15 jours et est favorisée par la température.**

Il est aussi à noter que la phase monocarboaluminate de calcium hydratée n'a pas été détectée, montrant que nos échantillons ont été suffisamment à l'abri du CO_2 durant la période d'hydratation et au cours de l'analyse.

Remarque : Nous n'avons pas mesuré les valeurs de perte au feu et de surface spécifique pour les solides obtenus (car trop peu de solide obtenu). Lors des expériences de rétention, nous avons directement ajouté du C_3A à l'EDD et équilibré notre suspension pendant deux semaines à la température d'étude. Ainsi, nous avons considéré l'assemblage obtenu par DRX pour calculer la masse finale de phase aluminate à $20^\circ C$ et le C_3AH_6 comme phase hydratée pour les expériences à $70^\circ C$. La perte au feu prise en compte pour le C_3A est de $(10 \pm 1)\%$. Pour la surface spécifique, nous avons fixé la surface spécifique à $40 \text{ m}^2/\text{g}$ quelle que soit la température de synthèse.

c. Influence de la température concernant les solutions d'équilibre des phases hydrogrenats

Nous avons mesuré les concentrations en solution en fonction de la température et reporté nos résultats dans le tableau suivant.

Tableau 20 : Analyses des solutions d'équilibre des phases aluminates hydratées en fonction de la température.

	HG/20-20	HG/70-70
$[Ca]_{\text{mesurée}} \text{ (mol/L)}$	$(1,05 \pm 0,02) 10^{-2}$	$(7,1 \pm 0,3) 10^{-3}$
$[Al]_{\text{mesurée}} \text{ (mol/L)}$	$(9,2 \pm 0,3) 10^{-3}$	$(4,4 \pm 0,3) 10^{-3}$
$pH_{\text{mesuré}}$	$12,0 \pm 0,1$	-

Pour les calculs de solubilité des phases aluminates, nous avons à notre disposition deux jeux de valeurs provenant des études de Lothenbach *et al.* ([**LOT06b**]) et Atkins *et al.* ([**ATK93**]). La différence entre ces deux jeux de données provient du fait que les équilibres de dissolution sont écrits en fonction de l'espèce $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ou en fonction de l'espèce Al^{3+} . Atkins *et al.* ([**ATK93**]) renseignent sur la valeur du ΔH° pour l'équilibre concernant la phase C_3AH_6 , ce qui n'est pas le cas pour l'étude de Lothenbach *et al.* ([**LOT06b**]). Nous avons regroupé dans le tableau suivant les deux jeux de données exprimés en fonction de l'espèce Al^{3+} . Les valeurs des constantes pour les phases C_3AH_6 et C_4AH_{13} sont comparables, indépendamment de la base de données utilisée.

Nous avons testé les deux jeux de constantes à 20°C et à 70°C, en simulant l'ajout dans l'eau d'un mélange composé de $4,8 \cdot 10^{-3}$ mole de C_3AH_6 , $4,8 \cdot 10^{-3}$ mole de C_2AH_8 et de $4 \cdot 10^{-4}$ mole de C_4AH_{13} . Faute de constante de solubilité pour l'hydrate $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$ nous l'avons assimilée à la phase C_2AH_8 .

Aucun des calculs de solubilité effectués n'a permis de simuler nos résultats expérimentaux. Nous n'avons pas poussé nos interprétations plus loin.

Tableau 21 : Equilibres et constantes de dissolution des phases C_3AH_6 , C_2AH_8 et C_4AH_{13} ([LOT06b**] et [**ATK93**]).**

Réf.	Equilibre	$\log K_{25^\circ\text{C}}^0$	ΔH_r^0 (kcal/mol)
[ATK93]	$\text{C}_4\text{AH}_{13} + 14\text{H}^+ \Leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 20\text{H}_2\text{O}$	106,0	-
[ATK93]	$\text{C}_3\text{AH}_6 + 12\text{H}^+ \Leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$	81,2	-136,7
[LOT06b]	$\text{C}_4\text{AH}_{13} + 14\text{H}^+ \Leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 20\text{H}_2\text{O}$	104,2	-
[LOT06b]	$\text{C}_2\text{AH}_8 + 10\text{H}^+ \Leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 13\text{H}_2\text{O}$	60,2	-
[LOT06b]	$\text{C}_3\text{AH}_6 + 12\text{H}^+ \Leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$	79,3	-

Les hydrates d'aluminate ont été choisis pour l'étude de rétention à 20°C et à 70°C. A 20°C, nous avons obtenu un mélange de différents hydrates. A 70°C, la phase pure d'hydrogrenat a été choisie pour cette étude afin de simuler les phases type hydrogrenats ou katoïte silicatée présentes dans le cortège minéralogique.

4. CONCLUSIONS DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES PATES DE CIMENT ALTEREES ET SUR LES PHASES PURES

Ce travail a été effectué dans le but de caractériser les effets de la température sur une pâte de ciment altérée et sur ses phases pures constitutives, pour ensuite tenter de relier ces effets minéralogiques à l'affinité du sélénium pour la pâte de ciment altérée.

Concernant les phases pures, **des changements de minéralogies ont été observés avec la température** sur le C-S-H 1,5 (cristallisation en jennite), sur le C-S-H_{0,9} (formation d'un C-S-H tobermoritique) et sur les phases aluminates (stabilité de l'hydrogrenat en température). D'un point de vue minéralogique, l'ettringite et la portlandite ne semblent pas être affectées.

Avec la température, nous avons observé par différentes techniques de caractérisation du solide des changements minéralogiques de la pâte de ciment altérée. Par un calcul thermodynamique, nous avons quantifié les phases pures constituant nos pâtes de ciment altérées en fonction de la température (Cf. le tableau suivant).

Tableau 22 : Compositions calculées des pâtes de ciment altérées en fonction de la température.

	CIM1/20-20_alt20	CIM3/70-70_alt70
C-S-H	50% (Jennite)	46% (Afwillite)
Ettringite	13%	8%
Portlandite	9%	16%
Hydrogrenat	10%	11%
C ₃ FH ₆	12%	12%
Hydrotalcite	7%	6%

L'ettringite n'a pas été observée dans le cortège minéralogique des pâtes de ciment altérées à 70°C. Cependant, cette phase nous permet de simuler la ou les phases cimentaires contenant 8% de sulfate à 70°C. Si on exclut l'ettringite à 70°C, nous avons obtenu 47% d'Afwillite, 16% de portlandite, **13% d'AFm**, 12% de C₃FH₆, 7% d'hydrotalcite et 6% d'hydrogrenat.

Dans tous les cas, les résultats obtenus montrent que le principal effet de la température sur les systèmes cimentaires est la **modification de la solubilité des phases cimentaires pures, ce qui implique une modification du cortège minéralogique dans la pâte de ciment altérée, ainsi que la composition chimique des eaux d'équilibre**. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature.

Pour cette étude, **nous avons utilisé un modèle reposant sur la solubilité des phases pures**. Des calculs prédictifs de composition de pâtes de ciment et de spéciation en fonction de la température peuvent être effectués en utilisant un code de calcul à condition d'utiliser une base de données thermodynamiques solide, appuyée sur des résultats expérimentaux acquis sur une large gamme de température.

Les données acquises pour le solide et les solutions d'équilibre seront utiles pour mener à bien l'étude de rétention. En effet, connaître la composition des solutions d'équilibre permet de déterminer la spéciation de l'espèce à étudier (limite de solubilité, espèce majoritaire...), de connaître les éléments majeurs pouvant avoir un effet compétiteur vis-à-vis de la rétention du RN, de vérifier s'il y a un échange par une évolution de la composition de l'eau d'équilibre lors de la rétention du RN....

CHAPITRE 3 : Rétention du sélénite par les matériaux cimentaires altérés en température

Ce chapitre est construit en trois parties. La première partie détaille les conditions expérimentales d'acquisition des données de rétention du sélénite par les matériaux cimentaires. Ensuite, les données acquises en termes de cinétique et d'isothermes de rétention sont exposées pour chaque système (C-S-H, portlandite, ettringite, hydrogrenat et pâtes de ciment altérées) en fonction de la température. Finalement, différents types de modélisation (semi)empirique sont appliqués et testés sur les phases cimentaires avant de discuter de leur possible transposition à la prédiction de la rétention du sélénite par les pâtes de ciment.

1. PREPARATION DES EXPERIENCES DE RETENTION

1.1. Protocole expérimental de détermination du R_d

Comme nous l'avons noté dans la synthèse bibliographique, habituellement, la grandeur expérimentale utilisée pour traduire les quantités d'une espèce retenue par un solide à l'équilibre est le coefficient de distribution, noté K_d . Cette notation ne sera pas utilisée dans notre étude au profit de la notation R_d . Le schéma ci-dessous représente le protocole expérimental que nous avons adopté pour la détermination des valeurs de R_d .

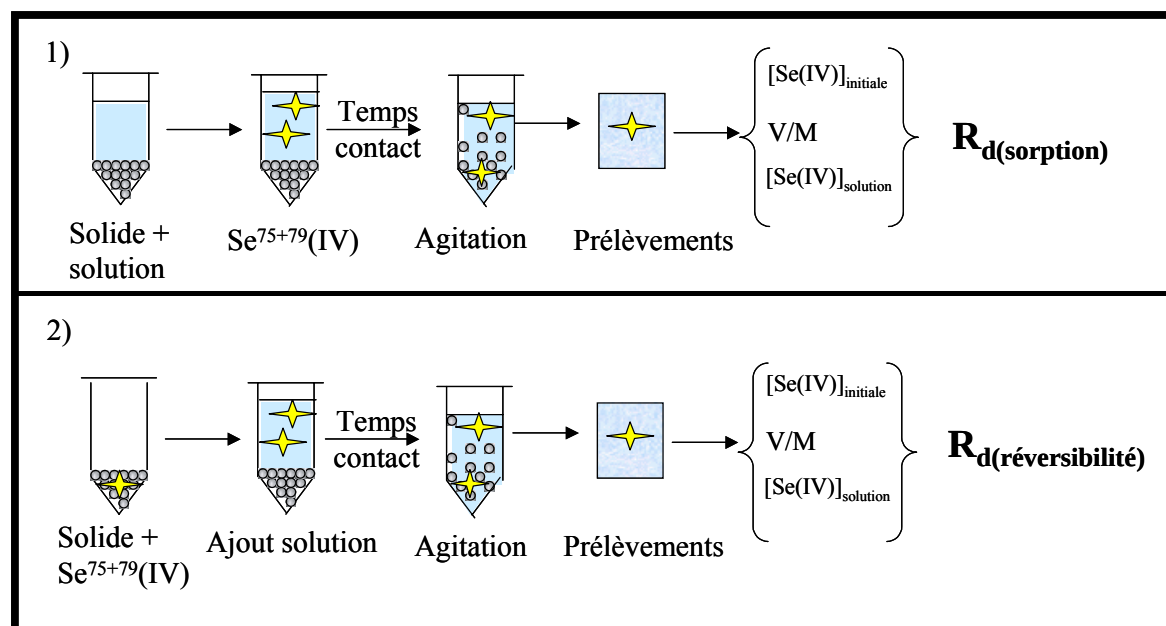


Figure 55 : Protocole expérimental de la détermination du R_d par la méthode « batch »

(1) détermination du $R_{d(sorption)}$ et (2) détermination du $R_{d(réversibilité)}$

D'après la Figure 55, la détermination de la valeur de R_d a été effectuée en suivant la méthode dite « batch ». Pour cela, après avoir mis en suspension une certaine quantité de solide avec sa solution d'équilibre, du sélénite a été ajouté sous forme de traceur (^{75}Se) et sous forme stable. Après un temps de contact défini au préalable par une étude cinétique de rétention, la suspension a été soit centrifugée (1 heure à 50 000g) et le surnageant prélevé soit centrifugée (30 minutes à 4000g) et le surnageant filtré (0,22 μm , Millipore®). Le surnageant a ensuite été analysé afin de déterminer la concentration en Se(IV) résiduelle. La concentration en sélénite résiduelle a été calculée par rapport à un « blanc », *i.e.* une solution radioactive de concentration connue en sélénite ne contenant pas de matériau cimentaire. Puis, d'après la formule du R_d (Cf. p.57), nous avons calculé sa valeur pour différentes concentrations en sélénite initiale. Nous avons regroupé les données brutes de rétention ($[\text{Se(IV)}]_{\text{initiale}}$, V/M , R_d , $[\text{Se(IV)}]_{\text{solution}}$ et $[\text{Se(IV)}]_{\text{solide}}$) concernant chaque système cimentaire sous forme de tableau en *annexe 4*. La méthode que nous avons appliquée pour calculer les erreurs sur les valeurs de R_d est présentée en *annexe 5*.

La réversibilité a été étudiée de la manière suivante. Le tube de fin d'expérience de rétention est pesé puis centrifugé. Après centrifugation, le maximum de surnageant est enlevé du tube *i.e.* on enlève du surnageant tant que le prélèvement de la solution n'entraîne pas de particule solide. Après prélèvement du surnageant, le tube contenant le solide et un reliquat de surnageant a été pesé afin de déterminer exactement la quantité de solution restante. Le solide restant et contenant le sélénite retenu est ensuite remis en contact avec la solution d'équilibre issue de la synthèse et exempte de sélénite. L'ensemble est pesé, ce qui permet de déterminer le rapport initial M/V et la $[\text{Se(IV)}]$. Après agitation et centrifugation, le surnageant a été prélevé et analysé de la même manière que l'étude de sorption.

L'utilisation de traceur radioactif (^{75}Se $T_{1/2} = 119,78$ j) permet **d'étudier des concentrations initiales faibles** (de l'ordre de 10^{-11}M) sans pour autant être restreint par les limites de détection. En effet, le traceur radioactif possède l'avantage d'être émetteur de particules ionisantes (capture électronique et γ , dans le cas du sélénium) et peut donc être quantifié par les méthodes classiques de comptage en radiochimie. Pour cette étude, nous avons mesuré la concentration en Se(IV) **par scintillation liquide** (PARKARD TRICARB 2500 TR/AB) et **par comptage gamma** (WIZARD™ 3" 1480). Il est à noter que le traceur utilisé est sous la même forme physico-chimique que l'espèce stable et permet donc, après échange isotopique, de suivre le comportement de l'espèce stable.

Afin de ne pas perturber la minéralogie de nos systèmes, chaque solide a été remis en suspension pendant une semaine avec son eau de synthèse avant ajout du sélénite. De même, la température de rétention de Se(IV) a été la même que celle qui a été choisie pour l'altération des solides. Les batchs à 70°C ont été maintenus en étuve et agités manuellement et quotidiennement. En boîte à gants, un dispositif de chauffage a été mis en place pour effectuer les prélèvements et pour mesurer le pH à 70°C. Le dispositif adopté est illustré par la Figure 56.

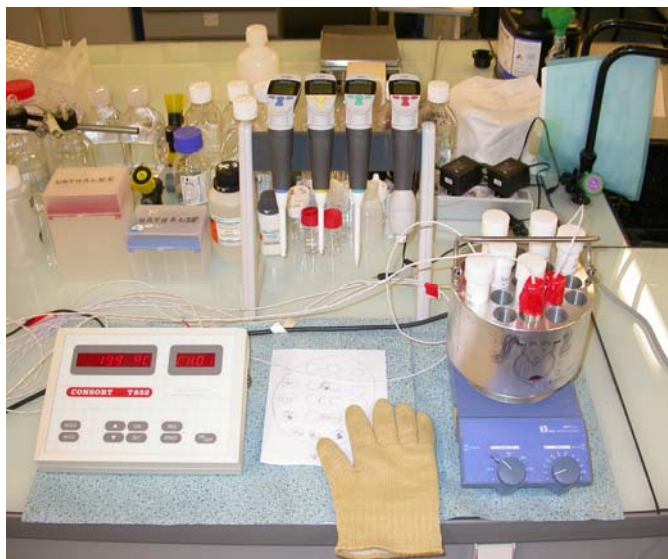


Figure 56 : Photo du dispositif adopté pour les expériences de rétention à 70°C.

D'après la Figure 56, ce dispositif consiste à chauffer un bloc alvéolé d'aluminium par une plaque chauffante. Cette technique de chauffage présente l'avantage de ne pas utiliser l'eau comme conducteur de chaleur et d'obtenir une température homogène de $(70 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ pour toutes les alvéoles. L'utilisation de l'eau comme conducteur de chaleur (utilisation d'un bain muni d'un thermostat par exemple) a été exclue dans notre cas pour deux raisons principales : par précaution en termes de radioprotection (contamination éventuelle du bain par fuite d'un tube) et pour ne pas perturber l'atmosphère de la boîte à gants (en terme d'humidité relative).

1.2. Conditionnement des expériences de rétention

En ce qui concerne les expériences de rétention, nous avons choisi d'étudier les solides suivants : CH/20-20, CH/70-70, C-S-H_{0,9}/20-20, C-S-H_{1,5}/20-20, C-S-H_{1,5}/70-70, ETTRI/20-20, ETTRI/70-70, HG/20-20, HG/70-70, CIM1/20-20_alt20, CIM2/70-20_alt20 et CIM3/70-70_alt70.

Afin de déterminer les conditions expérimentales, nous avons procédé à quelques études préliminaires qui ont consisté en la spéciation du sélénium, l'évaluation de la rétention du sélénium par les tubes et filtres utilisés et vérification/mesure de la solubilité du sélénite dans nos solutions cimentaires.

a. Calcul de spéciation du sélénium dans les eaux cimentaires

Le calcul de spéciation du sélénium dans nos systèmes cimentaires nous a permis de choisir l'espèce à étudier, *i.e.* la plus stable entre le sélénite et le séléniat.

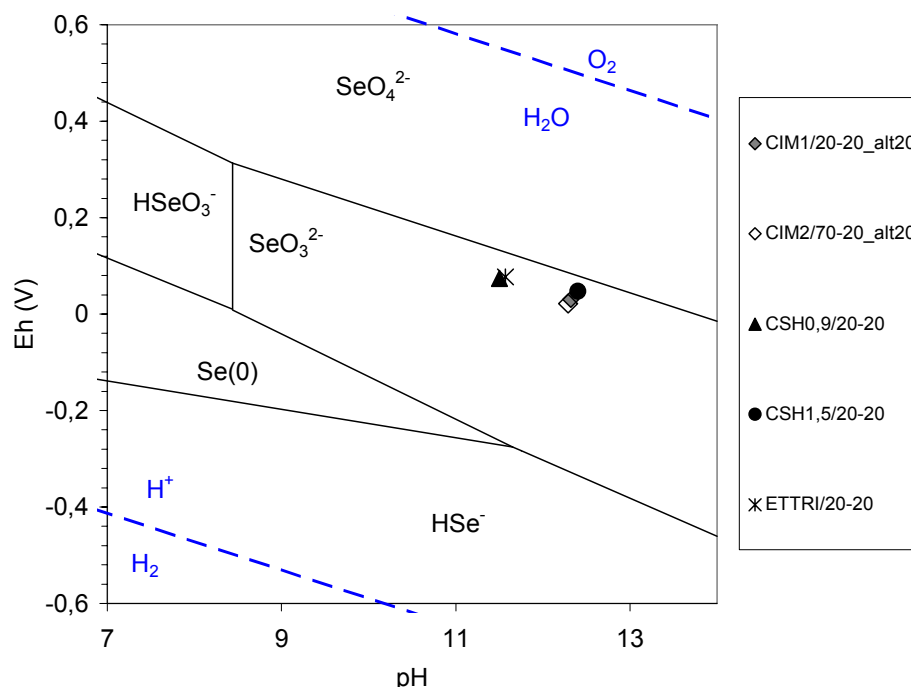


Figure 57 : Diagramme Eh/pH pour le sélénium dans les systèmes cimentaires étudiés (à partir des données de Seby [SEB01]).

Pour nos conditions expérimentales (en terme de pH, Eh et $[Ca^{2+}]$), les calculs de spéciation montrent que le sélénium se trouve sous la **forme Se(IV)** et se partage entre les espèces **SeO₃²⁻ à plus de 99%** et HSeO₃⁻ à moins de 1%. De plus, nous avons contrôlé pour deux séries de douze batches, l'évolution de la spéciation du sélénite par chromatographie ionique en fonction du temps pour les systèmes « Se(IV)/ETTRI/20-20 » et « Se(IV)/CIM1/20-20_alt20 ». **Après un mois de contact, l'espèce sélénite est l'espèce majoritaire détectée.** Compte tenu des limites de quantifications de la chromatographie ionique, si le sélénite s'est tout de même oxydé en sélénate au cours du temps, on peut alors dire que la concentration en Se(VI) est au moins inférieure à $6 \cdot 10^{-7}$ mol/L, ce qui représente pour ces séries de mesures 2% de la concentration minimale de sélénite initialement ajoutée.

Remarque : Les sources de sélénium radioactives que nous avons utilisées pour ces études de rétention sont préparées principalement à partir de sel de sélénite (Na₂SeO₃) dissout dans l'eau ou dans de l'acide. Dans les deux cas, et avant ajout dans les batchs, nous avons rajouté une solution de NaOH suffisamment concentrée pour atteindre un pH supérieur à 9 afin d'avoir la même spéciation en solution du sélénium en trace et en entraîneur.

b. Solubilité opérationnelle de Se(IV) dans les systèmes étudiés

Dans quelques solutions d'étude à 20°C, nous avons mesuré la concentration maximale de sélénite à ajouter dans ces solutions sans avoir précipitation du CaSeO₃.xH₂O. D'après la littérature, cette phase semble être la phase limitant la solubilité du sélénite dans les eaux cimentaires ([SEB01], [BAU02], [OCH01], [BER02], [NEA05]). D'après les données de la littérature, il existe plusieurs valeurs pour le produit de solubilité de cette phase (Cf. Tableau 5). Nous avons décidé de mener une étude de solubilité opérationnelle de Se(IV) dans nos solutions cimentaires, afin de choisir le produit de solubilité à prendre en compte. Pour cela, 25 mL de solution d'équilibre (C-S-H_{0,9}/20-20, C-S-H_{1,5}/20-20, ETTRI/20-20, CIM1/20-20_alt20 et CIM2/70-20_alt20) ont été mélangés avec 5 mL d'une solution marquée

de $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de 10^{-1}M soit une concentration initiale de $1,2 \cdot 10^{-2}\text{M}$. Un précipité blanc s'est formé immédiatement. Après centrifugation des tubes, nous avons prélevé et analysé le surnageant par scintillation liquide. Nous avons vérifié nos résultats expérimentaux en les comparant au produit de solubilité du sélénite de calcium hydraté fourni par la base de données concernant le sélénium éditée par l'OCDE ([NEA05]). Les valeurs calculées à 20°C par PHREEQC, reportées dans le Tableau 23, tiennent compte de l'erreur (soit $\pm 0,25$) sur la valeur du pKs.

Tableau 23 : Valeurs expérimentales et calculées de la concentration en sélénite après précipitation de $\text{CaSeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

	$[\text{SeO}_3^{2-}]_{\text{mesurée}}$ (mol/L)	$[\text{SeO}_3^{2-}]_{\text{calculée}}$ pKs _{min} = 6,15	$[\text{SeO}_3^{2-}]_{\text{calculée}}$ pKs = 6,4	$[\text{SeO}_3^{2-}]_{\text{calculée}}$ pKs _{max} = 6,65
C-S-H0,9/20-20	$(1,4 \pm 0,2)10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
C-S-H1,5/20-20	$(2,1 \pm 0,4)10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
ETTRI/20-20	$(1,3 \pm 0,2)10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
CIM1/20-20_alt20	$(1,6 \pm 0,3)10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
CIM2/70-20_alt20	$(1,7 \pm 0,4)10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$

Pour les faibles concentrations en calcium (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$), les concentrations en sélénite mesurées après précipitation sont comparables aux valeurs calculées (en gris dans le tableau). Dans ces cas, la variation entre le sélénite ajouté et le sélénite à l'équilibre est faible, voire nulle. Pour les plus fortes concentrations en calcium (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$), les erreurs sur la valeur du pKs ont un effet sur la concentration en sélénite théorique à l'équilibre. Dans tous les cas, nos mesures sont comprises dans la gamme de concentrations théoriques mais ne sont pas suffisamment précises (et complètes) pour affiner la valeur de ce pKs. Ainsi, nous pouvons conclure que le précipité considéré ($\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) contrôle la solubilité du sélénite dans nos solutions cimentaires. **La valeur du pKs = $6,4 \pm 0,25$ sera prise en compte pour notre étude de rétention.**

Le précipité blanc nacré a été synthétisé pour caractérisation dans l'eau cimentaire CIM1/20-20_alt20 et après 7 mois de contact. La Figure 58 représente le diffractogramme et le cliché MEB obtenu. D'après le cliché MEB, le sélénite de calcium hydraté cristallise sous forme de plaquettes ($5 \times 15 \mu\text{m}$) de faible épaisseur. La morphologie de cette phase a influencé le diffractogramme obtenu. En effet, les deux principaux pics *i.e.* vers 12° et 25° en 2théta, sont exaltés par rapport aux autres pics, ce qui montre une orientation préférentielle de ce solide.

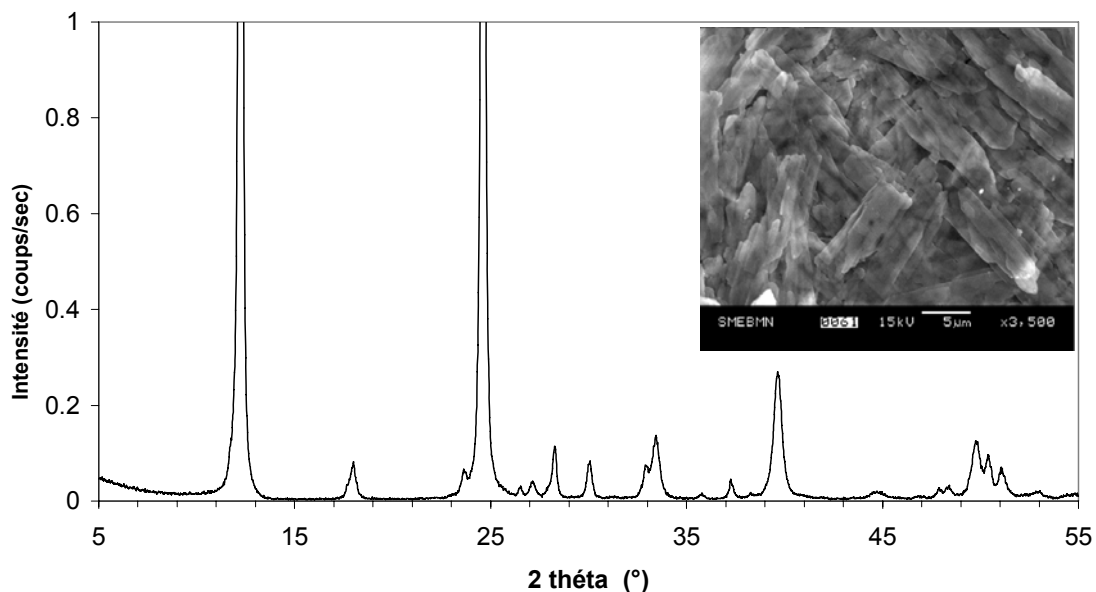


Figure 58 : Diffractogramme et image MEB du précipité $\text{CaSeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

La fiche référencée pour le sélénite de calcium hydraté (n°35 0883) n'indexe pas les raies de Bragg, ce qui ne nous permet pas d'identifier nos pics. De plus, d'après les données de DRX issues des travaux de Sharmarsarkar ([SHA96]), nos pics ne correspondent ni en intensité ni en position au solide $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. L'auteur a analysé un solide commercialisé, ce qui pourrait expliquer les différences de cristallinité. Cependant, l'analyse EDS montre que le solide que nous avons obtenu est composé d'un atome de calcium pour un atome de sélénium et nous conforte dans l'idée qu'il s'agit effectivement du $\text{CaSeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. De plus, un calcul rapide fait à l'aide du logiciel CaRine® (version 4), a permis, à partir des données de structure de Valkonen *et al.* ([VAL95]), d'identifier la majorité des pics. Nous avons préféré ne pas superposer nos pics expérimentaux aux pics calculés car ce premier calcul nécessite des affinements. Pour indication, nous avons reporté dans le tableau suivant le positionnement (par rapport à la longueur d'onde du cuivre) et l'indexation des pics calculés.

Afin de déterminer le nombre de molécules d'eau contenues dans notre précipité, nous avons effectué une analyse ATG/DSC. Des résultats présentés en Figure 59, nous avons pu conclure à **la présence d'une molécule d'eau**.

Pour conclure, le précipité limitant la solubilité de Se(IV) dans nos systèmes cimentaires est le sélénite de calcium mono hydraté de formule $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tableau 24 : Positionnement et indexation des pics calculés pour $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

(hkl)	2Théta (°)	Intensité (%)	(hkl)	2Théta (°)	Intensité (%)
(1 0 0)	12,2	60	(2 1 1)	33,4	19
(0 1 1)	17,7	14	(0 2 2)	35,8	10
(1 1 0)	18,0	100	(3 1 -2)	39,8	13
(0 0 2)	23,7	20	(2 2 1)	40,9	19
(2 0 0)	24,6	15	(1 2 -3)	43,5	10
(1 1 -2)	26,5	10	(2 0 -4)	46,9	10
(2 1 -1)	27,2	46	(2 3 -1)	47,1	12
(2 0 -2)	28,3	39	(1 1 -4)	47,9	18
(1 2 -1)	30,0	84	(3 2 1)	51,0	13
(1 1 2)	32,9	39	(2 3 1)	51,3	13

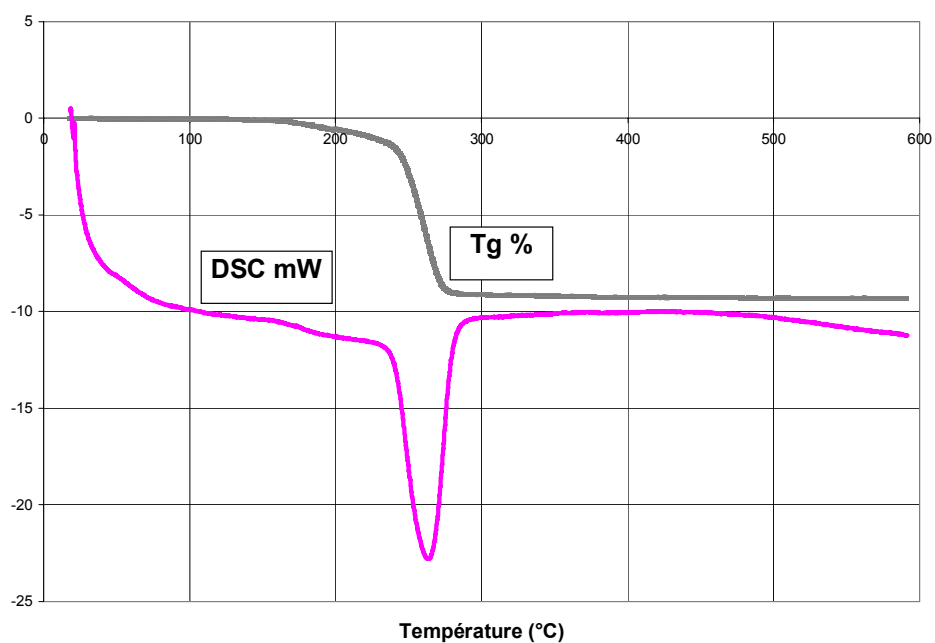


Figure 59 : Résultat de l'analyse ATG/DSC pour $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

c. Rétention de Se(IV) sur la paroi des tubes

Pour estimer la quantité de Se(IV) qui pourrait se fixer sur la paroi des tubes en PPCO, nous avons mis en contact quelques eaux d'équilibre étudiées avec 250Bq de traceur, soit une concentration en sélénite de $6 \cdot 10^{-8}$ M. Des prélèvements ont été effectués entre 2 heures et 3 jours et analysés en scintillation liquide (géométrie 20 mL). Dès la première journée d'équilibre, les concentrations en solution n'ont plus évolué. Le Tableau 25 regroupe le pourcentage de Se(IV) retenu par la paroi des tubes en PPCO en fonction de la solution cimentaire utilisée.

Les tubes PPCO ont surtout été utilisés pour l'étude cinétique de la rétention du sélénite. Les pourcentages ne dépassent pas les 10% de la concentration initiale ajoutée. Du moment où les R_d observés sont importants, *i.e.* la différence entre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre est supérieure à 50%, nous en avons déduit que la rétention du sélénite sur ce type de tube pouvait être négligée. On peut supposer que le caractère basique des solutions cimentaires charge négativement les surfaces du polymère. Ainsi, un anion tel que le sélénite présente donc moins d'affinité pour ce type de surface que pour les phases cimentaires présentes en suspension.

Tableau 25 : Pourcentage de Se(IV) retenu par la paroi des tubes en PPCO (copolymère polypropylène) en fonction de la solution cimentaire utilisée.

Solution d'équilibre	Se(IV) _{tube} (%)
C-S-H0,9/20-20	9,1 ± 0,8
C-S-H1,5/20-20	6,1 ± 0,4
ETTRI/20-20	5,0 ± 0,4
CIM1/20-20_alt20	6,7 ± 0,6
CIM2/70-20_alt20	6,0 ± 0,5

Pour obtenir les isothermes de rétention, nous avons exclusivement utilisé des tubes en PSF. Il a pu être montré que la rétention sur la paroi de ce type de tube était négligeable (moins de 1%), ce qui génère une erreur négligeable sur les fortes valeurs de R_d obtenues.

De plus, dans les expériences de rétention, nous avons estimé la concentration de sélénite après sorption à l'aide d'un « blanc ». Le « blanc » correspond à un tube ayant les mêmes caractéristiques (eau d'équilibre, température et concentration initiale en Se(IV)) que le tube utilisé pour la rétention, à l'exception qu'il n'y a pas de solide au contact. La comparaison avec le « blanc » permet alors de s'affranchir de la sorption de Se(IV) sur la paroi du tube.

Remarque : pour certains prélèvements, nous avons dû après centrifugation, filtrer nos échantillons. Nous avons alors testé la « rétention » du sélénite sur les filtres (Nalgène® SFCA pour les échantillons acidifiés et nylon pour les échantillons basiques) et pouvons conclure que la concentration fixée dans le filtre pouvait être assimilée au volume mort (environ 50 μ L). La filtration n'est donc pas une source d'erreur significative dans la détermination du R_d .

d. Préparation des batches

Le tableau suivant regroupe les conditions initiales des systèmes cimentaires étudiés.

Tableau 26 : Récapitulatifs des conditions initiales (V/M, [Se(IV)]_{initiale}, pH et Tps de contact) en fonction du système de rétention étudié.

	V/M (L/kg)	[Se(IV)] _{initiale} (mol/L)	Tps de contact (j)	T _{sorption} (°C)
C-S-H0.9/20-20	180 ± 9	2 10 ⁻¹¹ _ 2 10 ⁻⁴	0,1 _ 184	20
C-S-H1.5/20-20	168 ± 6	2 10 ⁻¹¹ _ 1 10 ⁻³	1 _ 137	20
C-S-H1,5/70-70	300 ± 100	4 10 ⁻¹¹ _ 4 10 ⁻⁴	7 _ 65	70
ETTRI/20-20	1290 ± 135	4 10 ⁻¹¹ _ 4 10 ⁻⁴	1 _ 161	20
ETTRI/70-70	430 ± 50	6 10 ⁻¹¹ _ 4 10 ⁻⁴	7 _ 79	70
CH/20	18 ± 1	2 10 ⁻⁸ _ 1 10 ⁻⁶	0,2 _ 43	20
CH/70	15 ± 1	3 10 ⁻⁸ _ 1 10 ⁻⁶	0,2 _ 43	70
HG/20	640 ± 75	9 10 ⁻⁸ _ 1 10 ⁻³	3 _ 58	20
HG/70	590 ± 100	1 10 ⁻⁷ _ 9 10 ⁻⁴	3 _ 58	70
CIM1/20-20_alt20	227 ± 16	2 10 ⁻¹¹ _ 8 10 ⁻⁴	0,1 _ 137	20
CIM2/70-20_alt20	205 ± 35	6 10 ⁻⁸ _ 2 10 ⁻⁴	0,1 _ 137	20
CIM3/70-70_alt70	300 ± 30	6 10 ⁻¹¹ _ 2 10 ⁻⁴	1 _ 105	70

Le Tableau 26 récapitule les valeurs de V/M que nous avons pris pour chaque système de rétention. Il est à noter que la valeur de R_d n'est pas affectée par le V/M choisi pour les plus faibles concentrations en sélénite (quelques tests préliminaires ont été effectués). Seul le calcul de la masse sèche peut affecter les valeurs de R_d (Cf. page 79). Les valeurs de V/M ont donc été optimisées pour obtenir des concentrations en sélénite résiduelles quantifiables par comptage gamma et par scintillation liquide après ajout de traceur.

Pour les concentrations initiales, nous avons choisi de travailler sur la plus large gamme de concentration que pouvait nous permettre les techniques de quantification, les systèmes de rétention et la source de traceur radioactif (⁷⁵Se), comme le montre le Tableau 26. Il est à noter que nous avons utilisé trois sources radioactives différentes ayant des caractéristiques bien distinctes (en termes de pH, d'activité volumique et de concentration en entraîneur stable). Lorsque la source était sous forme H₂SeO₃, nous avons ajouté en quantité et concentration adéquate une solution de NaOH pour atteindre une valeur de pH proche de 9 pour obtenir l'espèce sélénite. Lorsque la source était conditionnée dans de l'eau, nous avons simplement vérifié que le faible ajout de la solution dite de marquage (représentant au maximum 1% par rapport au volume total du batch) n'avait pas perturbé le pH du système. Pour les plus fortes concentrations ajoutées, nous nous sommes placés volontairement au

dessus de la limite de solubilité du sélénite dans chacun des systèmes. En effet, nous voulions avoir une vue d'ensemble des phénomènes de rétention qui entrent en jeu. Néanmoins, ces données de précipitation ne sont pas à prendre en compte comme valeurs de R_d car dans ce cas, le calcul de celui-ci est faussé.

Le Tableau 26 indique pour chaque système les temps de contact que nous avons étudiés en fonction des systèmes de rétention. Nous avons étudié systématiquement la cinétique de rétention pour chaque système, en privilégiant le suivi à long terme des valeurs de R_d . Pour cela, nous avons prélevé et analysé une aliquote de la solution d'équilibre après centrifugation pour plusieurs temps de contact allant jusqu'à 184 jours.

Le Tableau 26 rappelle aussi la température à laquelle nous avons mené l'étude de sorption pour chaque système, *i.e.* à la température à laquelle nous avons préparé le solide.

2. RETENTION DE SE(IV) PAR LES C-S-H EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Nous avons choisi de traiter le système Se(IV) / C-S-H puisque cette phase devrait représenter 50% en masse de la pâte de ciment altérée (selon le calcul effectué p. 97).

2.1. Cinétique de rétention de Se(IV) par les C-S-H

La Figure 60 représente l'évolution des valeurs de R_d en fonction du temps et pour les C-S-H étudiés (C-S-H0,9/20-20, C-S-H1,5/20-20 et C-S-H1,5/70-70).

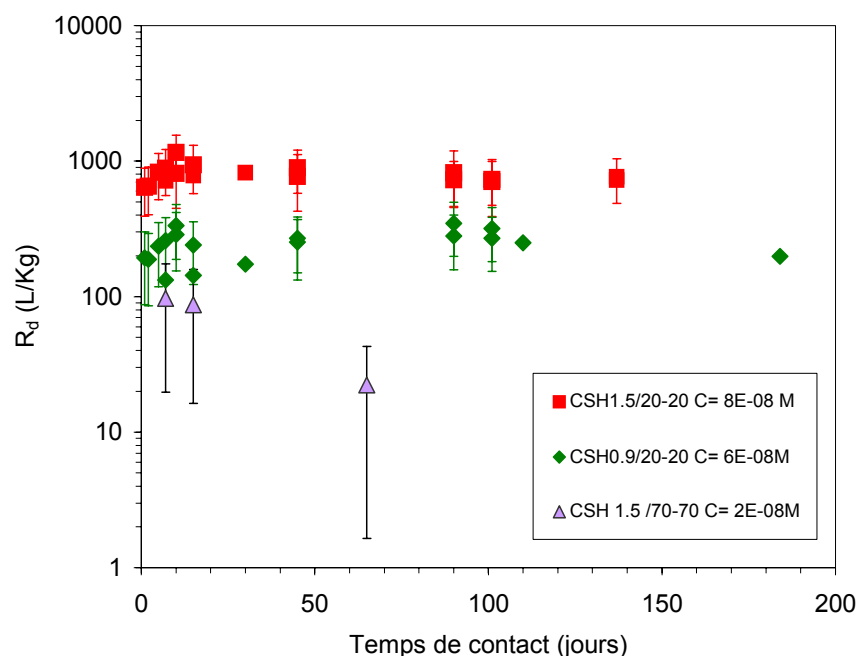


Figure 60 : Cinétique de rétention de Se(IV) par les C-S-H en fonction de la température.

Le comportement des C-S-H en fonction du temps à température ambiante est identique quelque soit le rapport C/S. Un phénomène de rétention rapide est observé entre 2 heures et 24 heures. Ensuite, les valeurs de R_d augmentent légèrement entre 1 et 7 jours jusqu'à stabilisation autour d'une valeur fixe, et ce pendant la période contrôlée *i.e.* 140 jours pour le C-S-H1,5/20-20 et 180 jours pour le C-S-H0,9/20-20. Avec la température, la cinétique de sorption du sélénite vis-à-vis du C-S-H1,5/70-70 (la Jennite) paraît différente puisque les valeurs de R_d diminuent au cours du temps. Cependant, compte tenu des incertitudes, on ne peut pas distinguer s'il s'agit d'une réelle diminution ou si les valeurs sont constantes (surtout pour les deux premiers prélèvements). Etant donné que les mesures à long terme en température sont une grande source d'erreur pour l'interprétation (du fait de la détérioration du joint impliquant une évaporation importante des eaux d'équilibre et une probable calcification des solides), nous avons considéré un temps de contact maximum de 15 jours pour le système jennite / Se(IV).

La cinétique de rétention du sélénite par les C-S-H est rapide et ne dépend ni du C/S ni de la température (Cf. Figure 60), suggérant un même type de mécanisme de rétention, probablement un mécanisme de surface (complexation de surface ou échange d'ions). Le rapport C/S et la température influent principalement sur les valeurs de R_d donc sur l'affinité du sélénite. Ainsi, d'après ces premiers résultats, nous pouvons dire que **plus le C/S est élevé meilleure est l'affinité du sélénite**, de même, **plus la température est élevée et plus l'affinité du sélénite est faible**. Ce résultat est cohérent avec les données de la littérature ([OCH01] et [SUG99]).

2.2. Rétention de Se(IV) par les C-S-H

a. Isothermes de sorption du sélénite par les C-S-H

La Figure 61(a) et la Figure 61(b) représentent l'évolution des concentrations de sélénite retenues par le solide (en mol/kg) et des valeurs de R_d (en L/kg) en fonction de la concentration résiduelle de sélénite en solution (en mol/L).

Remarque : La Figure 61(a) représente une isotherme de rétention faisant référence sur l'axe des ordonnées à l'unité (*i.e.* mol/Kg) la plus souvent utilisée dans la littérature. Pour cette étude, nous avons choisi de représenter nos isothermes sous la forme « $R_d = f([Se(IV)]_{\text{solution}})$ » (Cf. Figure 61(b)), car cette représentation graphique permet plus facilement de rendre compte de la linéarité ou non des isothermes, donc de mieux identifier les phénomènes de saturation de site de rétention.

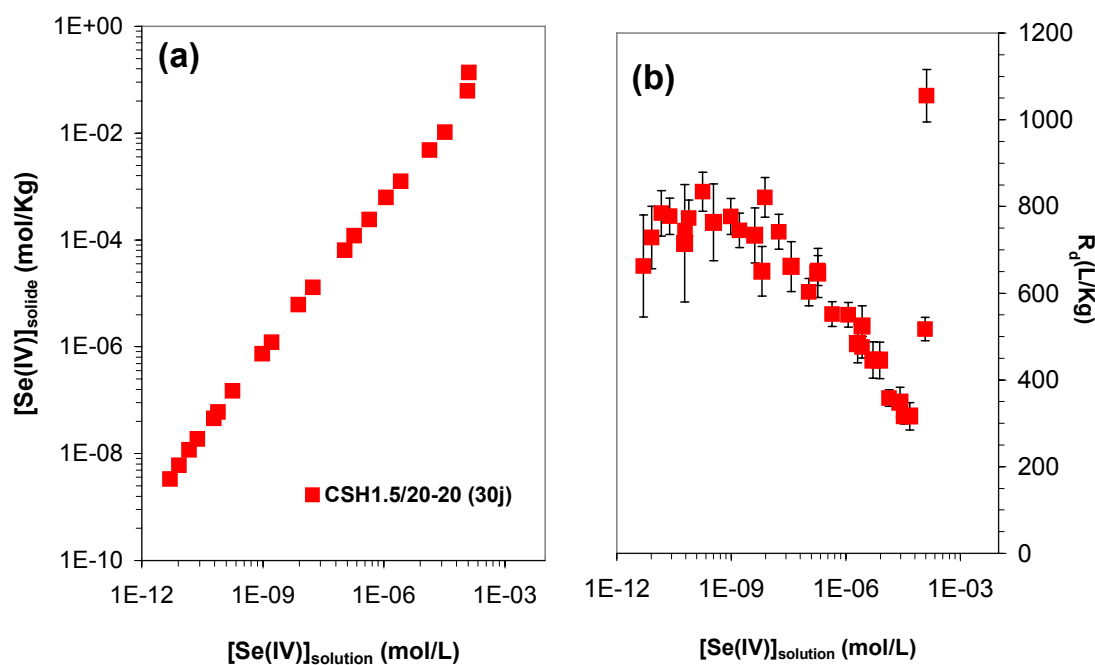


Figure 61 : Isothermes de rétention du sélénite par C-S-H1,5/20-20 et pour $T_{\text{contact}} = 30$ jours

(a) $[Se(IV)]_{\text{solide}} = f([Se(IV)]_{\text{solution}})$ et (b) $R_d = f([Se(IV)]_{\text{solution}})$.

Les données de rétention pour le C-S-H1,5/20-20 ont été obtenues après 30 jours de temps de contact. Comme nous l'avons vu précédemment, la cinétique de rétention du sélénite par cette phase est rapide (environ 7 jours). Le temps de contact de 30 jours a été choisi par commodité expérimentale mais aussi pour permettre de comparer ces résultats aux résultats concernant les pâtes de ciment altérées.

D'après la Figure 61(b), les valeurs de R_d évoluent fortement suivant la gamme de concentrations en sélénite. Nous pouvons distinguer trois zones sur cette isotherme.

Dans la première zone (*i.e.* pour les plus faibles concentrations en sélénite), les **valeurs de R_d sont constantes** aux incertitudes près (autour de 800 L/Kg), ce qui représente le domaine de validité des isothermes linéaires.

Pour les concentrations plus élevées, les valeurs de R_d ne sont plus constantes et diminuent avec l'augmentation de la concentration de sélénite en solution. Cette évolution est typique d'une **saturation d'un ou de plusieurs sites de sorption** (domaine de validité des isothermes de Freundlich et Langmuir).

Enfin, pour la troisième zone, un autre phénomène de rétention se produit. En effet, pour les concentrations supérieures à $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, la limite de solubilité du sélénite de calcium monohydraté est atteinte (compte tenu de la concentration en calcium en solution). Ainsi, l'augmentation des valeurs de R_d n'est qu'apparente et traduit en fait la **précipitation du solide limitant la solubilité du sélénite** dans ce système.

Comme nous l'avons montré lors des études de cinétique, le rapport **C/S et la température sont les deux principaux facteurs qui affectent les valeurs de R_d** . Nous avons comparé sur la figure suivante les isothermes de rétention pour les C-S-H0,9/20-20, C-S-H1,5/20-20 et C-S-H1,5/70-70.

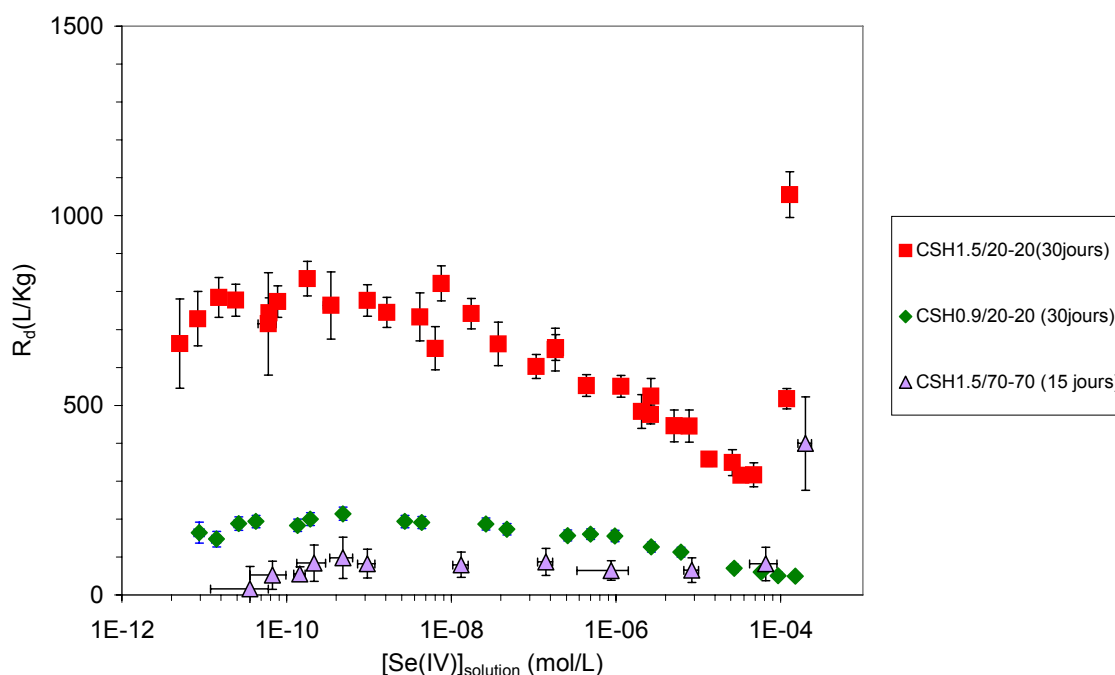


Figure 62 : Isothermes de rétention du sélénite en fonction du C/S et de la température.

A 20°C, l'affinité du sélénite est moins importante pour le C-S-H de C/S 0,9 que pour le C-S-H de C/S 1,5 ce qui se traduit par des plus faibles valeurs de R_d quelle que soit la concentration ajoutée en sélénite. Il est à noter que l'isotherme de rétention pour le C-S-H_{0,9/20-20} présente aussi la même allure que celle que nous avons obtenue pour le C-S-H_{1,5/20-20}. En effet, pour les plus faibles concentrations, les valeurs de R_d sont constantes (autour de 200 L/kg). Pour les plus fortes concentrations, l'isotherme n'est plus linéaire, traduisant l'effet de la saturation d'un ou plusieurs sites de sorption.

Les effets du C/S sur l'affinité du sélénite peuvent être interprétés en termes de **réactivité de surface des C-S-H**. En effet, compte tenu du pH et de la concentration en calcium en solution, la surface des C-S-H_{0,9} est en moyenne globalement chargée négativement tandis que la surface des C-S-H_{1,5} est chargée positivement ([NAC98], [VIA00]). L'anion sélénite se fixera donc préférentiellement sur le C-S-H_{1,5}. Cet effet de la charge de surface moyenne sur la rétention de sélénite apparaît important dans notre étude de rétention à température ambiante.

A 70°C, nous avons observé une diminution d'affinité du sélénite pour le C-S-H_{1,5}. Cette diminution des valeurs de R_d est cohérente avec les données cristallographiques, contrairement aux conclusions de Sugiyama *et al.* ([SUG99]). En effet, à 70°C, nous avons obtenu un C-S-H cristallisé : la jennite. De plus, cette cristallisation en jennite s'est accompagnée par une diminution de la surface spécifique du solide, mesurée par la méthode BET. La diminution des valeurs de R_d reflète donc **une diminution de la densité de site de surface avec la température**. L'isotherme du C-S-H_{1,5/70-70} ne montre pas d'effet de saturation de site de sorption. En effet, compte tenu des incertitudes, les valeurs de R_d sont constantes (autour de 80 L/kg) en fonction de la concentration de sélénite en solution. Il est donc probable que les incertitudes de mesures masquent l'effet de saturation pour cette phase ou que la densité de site soit suffisamment faible pour ne pas apporter de différence à l'allure de l'isotherme.

b. Isothermes de désorption du sélénite par les C-S-H

La Figure 63 montre l'évolution des valeurs de R_d en fonction du temps après désorption du sélénite pour les C-S-H 0,9 et 1,5 à température ambiante. Il n'a pas été possible de mesurer la réversibilité du système Se(IV)/C-S-H à 70°C. En effet, après 65 jours d'équilibre et à cause d'une évaporation trop importante de l'eau d'équilibre des tubes, le rapport M/V et la concentration en sélénite n'étaient plus comparables aux conditions initiales. Nous avons donc choisi de ne pas mesurer la réversibilité des systèmes à 70°C afin de ne pas biaiser les interprétations.

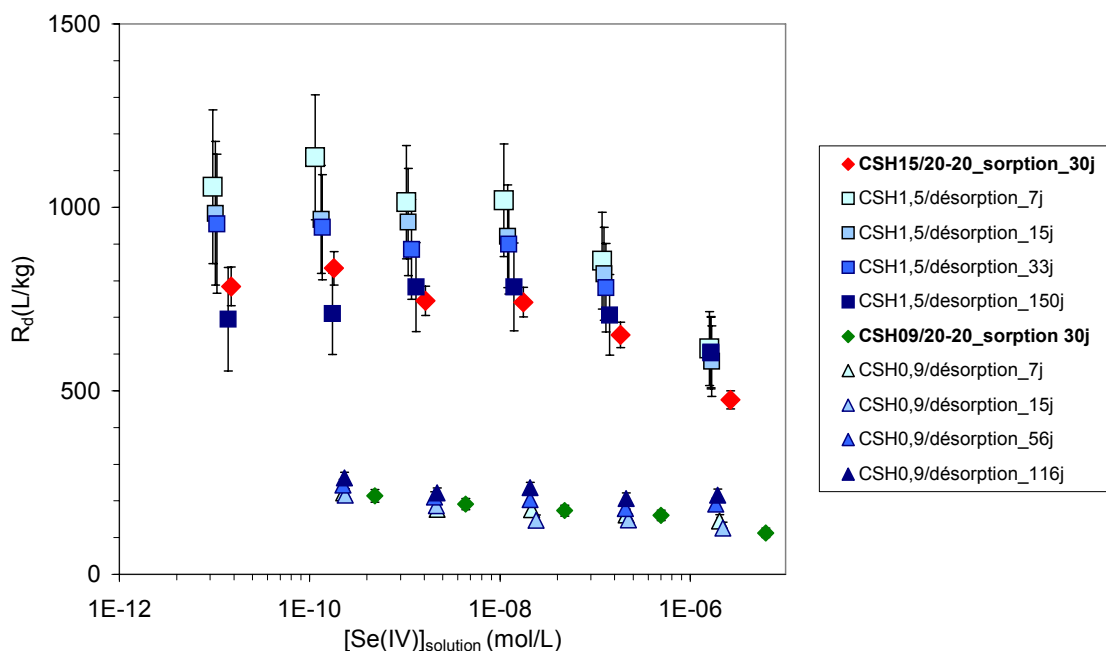


Figure 63 : Isothermes de désorption du sélénite pour les C-S-H à température ambiante.

D'après la Figure 63 et pour le C-S-H0,9/20-20, la cinétique de réversibilité est rapide. En effet, dès le premier prélèvement (7 jours), nous avons observé des valeurs de R_d comparables à celles obtenues lors de l'étude de sorption, si on prend en compte les incertitudes de mesures. Pour le C-S-H1,5/20-20, les données de réversibilité sont comparables au C-S-H0,9/20-20 mais avec une cinétique de réversibilité plus lente. Les valeurs de R_d obtenues au bout de 15 jours de réversibilité sont comparables aux valeurs obtenues lors de l'étude de sorption. D'après ces résultats, les valeurs de R_d issues des expériences de désorption et de sorption peuvent être représentées sur une même isotherme, permettant ainsi de conclure que **le mécanisme de rétention pour les C-S-H est réversible**.

En résumé, nous avons mesuré pour une gamme de concentrations initiales variant de $2 \cdot 10^{-11}$ à $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L, les valeurs de R_d du sélénite pour les C-S-H en fonction de la température et du rapport C/S. Jusqu'au temps de contact maximum étudié (i.e. 184 jours) les valeurs de R_d sont constantes aux incertitudes près, suggérant une cinétique de sorption rapide. A température ambiante, une réversibilité au moins partielle a été observée. D'après les isothermes de rétention et pour les plus fortes concentrations, l'évolution des R_d en fonction de la concentration en solution suggère une saturation de site(s) de sorption. D'après l'ensemble des résultats (cinétique, saturation de site de sorption et réversibilité), il semblerait qu'un mécanisme de surface soit le processus d'immobilisation du sélénite par ces phases cimentaires. De plus, nous avons observé un effet du C/S et de la température sur l'affinité du sélénite, montrant que l'affinité du sélénite est corrélée à la spéciation (charge de surface) et à la densité des sites de surface des C-S-H.

2.3. Modélisation de l'interaction « Se(IV)/C-S-H » en fonction de la température : isotherme linéaire, de Freundlich ou de Langmuir ?

La Figure 64 montre à l'évidence que les isothermes expérimentales ne sont pas linéaires à 20°C pour les plus fortes concentrations de sélénite en solution. A 70°C et compte tenu des incertitudes, les données expérimentales peuvent être assimilées à une isotherme linéaire. Les isothermes linéaires représentées correspondent à une valeur de R_d constante quelle que soit la concentration de sélénite en solution de 765 L/Kg ; 185 L/kg et 70 L/kg pour respectivement le C-S-H1,5/20-20, le C-S-H0,9/20-20 et le C-S-H1,5/70-70 (Cf. Figure 64).

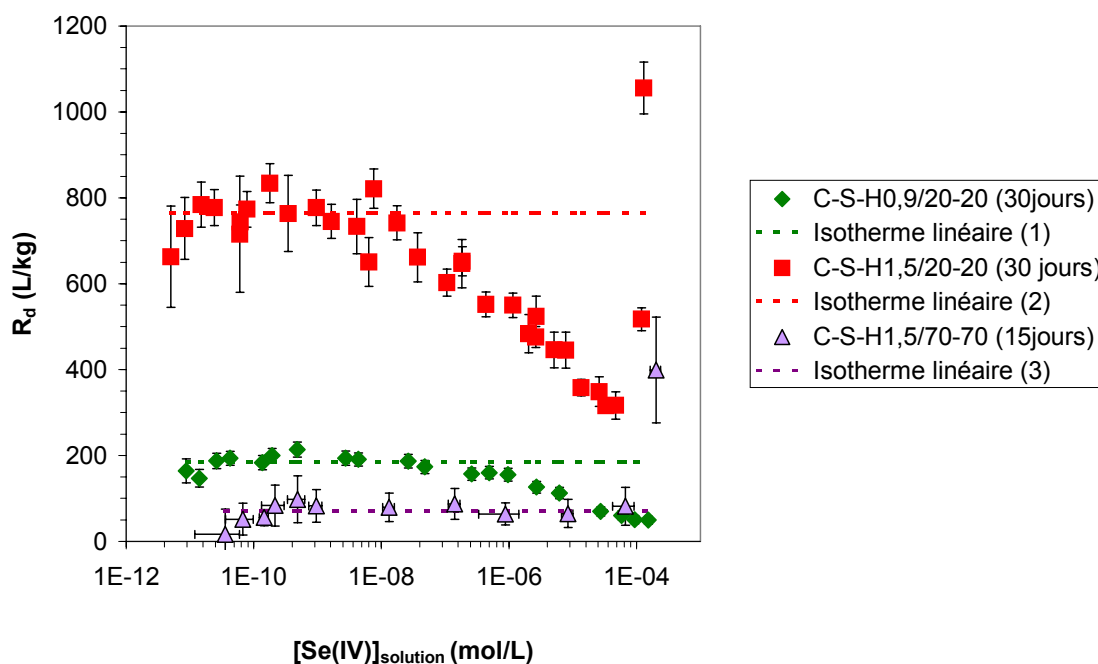


Figure 64 : Comparaison des données expérimentales de sorption aux isothermes linéaires.

A 20°C, le modèle à valeur de K_d constante (ou isotherme linéaire) n'est pas suffisant pour rendre compte de nos données expérimentales aux plus fortes concentrations de sélénite en solution. A 70°C, ce modèle pourrait suffire pour exprimer les valeurs de R_d obtenues.

Nous avons effectué une régression linéaire sur nos points expérimentaux (en excluant les points où il y a eu précipitation) afin de déterminer les paramètres de Freundlich en fonction du C/S et de la température. Nous avons alors comparé nos données expérimentales obtenues pour les C-S-H et les valeurs calculées à partir des paramètres de Freundlich. **Le modèle de Freundlich n'est pas satisfaisant** pour refléter nos résultats expérimentaux car il ne traduit ni les fortes valeurs de R_d pour les faibles concentrations, ni l'effet de saturation de(s) site(s) de sorption.

Le tableau suivant regroupe les paramètres de Langmuir que nous avons calculés à partir de nos résultats expérimentaux pour les C-S-H en fonction du C/S et de la température.

Tableau 27 : Paramètres de Langmuir pour 1 et 2 sites de sorption.

		C-S-H0,9/20-20	C-S-H1,5/20-20	C-S-H1,5/70-70
Temps de contact (j)		30	30	15
1 site	K_{ads} (L/mol)	$1,5 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$
	C_{max} (mol/kg)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
2 sites	K_1 (L/mol)	$1,6 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	-
	C_1 (mol/kg)	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	-
	K_2 (L/mol)	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	-
	C_2 (mol/kg)	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	-

Nous avons considéré 1 et 2 sites de sorption pour calculer ces paramètres. **Les paramètres de Langmuir sont des paramètres ajustables.** Pour les choisir, nous avons procédé de la manière suivante. Nous avons utilisé comme critère de justesse et de sélection l'écart des moindres carrés entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. A l'aide de l'outil « solveur » du logiciel Microsoft Excel®, les paramètres K et C ont été extraits de la série de données concernant le C-S-H1,5/20-20 (série contenant le plus de valeurs exploitables). Nous avons ensuite **considéré que la valeur de K était identique pour tous les C-S-H** traduisant une même force d'adsorption par type de site. Le paramètre K fixé, nous avons alors extrait de la même manière les concentrations de sites pour les autres systèmes. Concernant le C-S-H1,5/70-70 et étant donné que les valeurs de R_d sont constantes aux incertitudes près, nous n'avons considéré qu'un seul site de sorption. Ainsi, **la concentration du deuxième site (celui de plus forte affinité) a été fixée à 0.**

Avec l'augmentation du C/S, la concentration du site de sorption augmente, tandis qu'elle diminue avec la température (Cf. les paramètres pour 1 site de sorption). Concernant l'influence de la température, nous aurions pu faire varier le paramètre K, indiquant une valeur du ΔH° non nulle pour l'équilibre d'adsorption. Cependant, les données de rétention acquises à 70°C ne sont pas suffisamment précises pour obtenir de telles informations.

Les valeurs des paramètres de Langmuir à 2 sites montrent la présence d'un type de site de faible affinité et de forte capacité (K_1 et C_1) et d'un type de site de forte affinité et de faible capacité (K_2 et C_2). Nous avons reporté sur la Figure 65, les isothermes de Langmuir calculées pour 1 ou 2 sites de sorption et pour tous les systèmes Se(IV)/C-S-H.

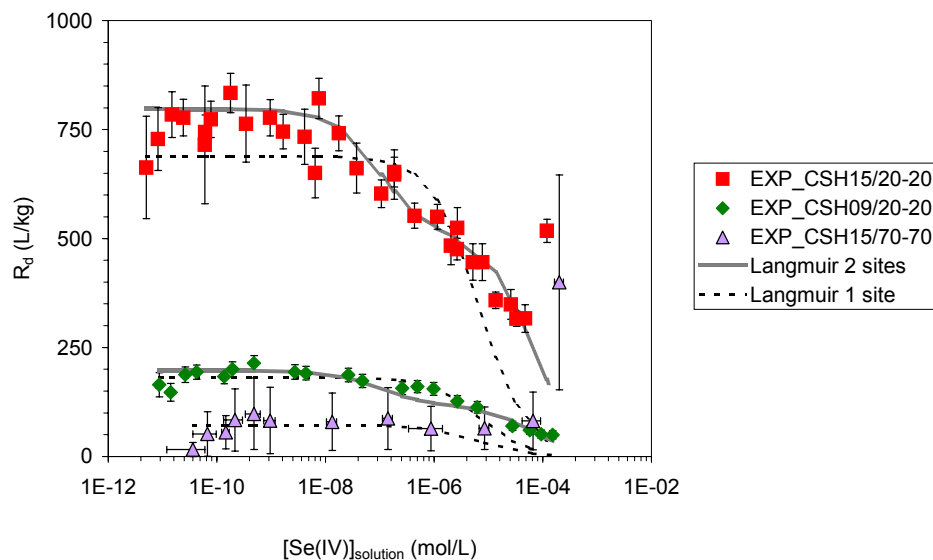


Figure 65 : Comparaison entre les données expérimentales et les valeurs R_d calculées à partir des paramètres de Langmuir.

Pour conclure, le modèle de Langmuir à 2 sites de rétention rend mieux compte de l'évolution expérimentale des valeurs de R_d . Cependant, les données expérimentales peuvent aussi être représentées par les isothermes de Langmuir à 1 site de sorption, au regard des incertitudes expérimentales et de la précision prédictive souhaitée. Le modèle de Langmuir est donc applicable à nos systèmes de rétention. Toutefois, ce modèle ne nous permet pas de connaître les mécanismes qui entrent en jeu lors de la rétention du sélénite.

3. RETENTION DE SE(IV) PAR LA PORTLANDITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Nous avons étudié le système Se(IV) / portlandite puisque cette phase a été identifiée dans tous nos échantillons de pâtes de ciment altérées et puisqu'elle devrait représenter environ 9% en masse de la pâte de ciment altérée à 20°C et 16 % à 70°C (selon le calcul p 97).

Nous avons regroupé dans le tableau suivant les données expérimentales concernant la rétention du sélénite par la portlandite à 20°C et à 70°C.

Tableau 28 : Données expérimentales concernant la rétention du sélénite par la portlandite à 20°C et 70°C.

	Tps de contact (j)	[Se(IV)] _{solution} (mol/L)	R _d (L/kg)
CH20-1	0,2	$(1,3 \pm 0,3)10^{-8}$	16 ± 5
	21	$(1,7 \pm 0,3)10^{-8}$	7 ± 3
	43	$(1,9 \pm 0,4)10^{-8}$	5 ± 3
CH20-2	0,2	$(6 \pm 1)10^{-8}$	17 ± 5
	21	$(9 \pm 1)10^{-8}$	7 ± 4
	43	$(9 \pm 1)10^{-8}$	5 ± 3
CH20-3	0,2	$(6 \pm 1)10^{-7}$	14 ± 5
	21	$(8 \pm 1)10^{-7}$	6 ± 3
	43	$(9 \pm 1)10^{-7}$	4 ± 3
CH70-1	0,2	$(1,7 \pm 0,4)10^{-8}$	7 ± 3
	21	nq*	nq*
	43	nq*	nq*
CH70-2	0,2	$(7 \pm 2)10^{-8}$	13 ± 4
	21	nq*	nq*
	43	nq*	nq*
CH70-3	0,2	$(5 \pm 1)10^{-7}$	13 ± 4
	21	nq*	nq*
	43	nq*	nq*

(*nq : non quantifiable)

Quels que soient le temps de contact et la concentration initiale ajoutée, le sélénite ne présente pas une affinité significative pour la portlandite.

A 70°C, l'affinité du sélénite semble être moindre avec le temps, mais nous n'avons pas acquis suffisamment de données pour conclure.

Nos résultats expérimentaux sont comparables à ceux obtenus par Bonhoure *et al.* ([BON06]) qui obtiennent après 2 mois d'équilibre des valeurs de R_d de 7 L/Kg.

En ce qui concerne la rétention du sélénite par la portlandite, nous avons considéré pour la suite qu'elle intervenait de façon négligeable dans les processus d'immobilisation du sélénite dans la pâte de ciment, en regard des valeurs de R_d relevées pour d'autres phases. La modélisation des données expérimentales acquises pour la portlandite n'a donc pas été jugée nécessaire.

4. RETENTION DE SE(IV) PAR L'ETTRINGITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

L'ettringite a été identifiée pour les pâtes de ciment altérées à 20°C et sa proportion a été estimée par le calcul à 14% de la masse de la pâte de ciment altérée (Cf. p 97). En suspension, elle ne subit pas d'effet de la température tant au niveau de sa structure que de sa morphologie. Il s'agit donc d'une phase cimentaire intéressante pour étudier l'influence de la température sur la rétention du sélénite, dont l'affinité est reconnue dans la littérature ([BAU02], [OCH01], [LOT99]). Tout comme les phases de C-S-H et de portlandite, nous avons étudié la rétention du sélénite par l'ettringite en fonction du temps, de la concentration de sélénite ajoutée et de la température.

4.1. Cinétique de rétention de Se(IV) par AFt

Nous avons étudié la cinétique de rétention par l'ettringite à 20°C et à 70°C pour des temps de contact allant jusqu'à 160 jours (Cf. Figure 66).

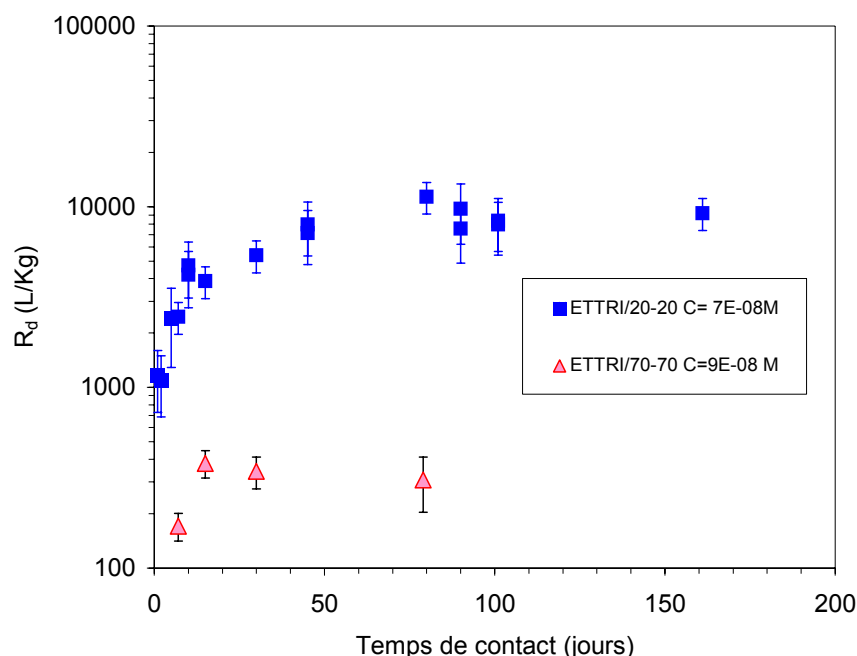


Figure 66 : Cinétique de rétention pour l'ettringite en fonction de la température.

De la même manière que les C-S-H, entre 2 et 24 heures, un phénomène de rétention rapide est observé, aboutissant à des valeurs de R_d de 1100 L/Kg pour ETTRI/20-20 contre 650 L/Kg pour le C-S-H1,5/20-20. Dès les premières heures de sorption, l'affinité du sélénite est donc plus importante pour l'ettringite que pour les C-S-H (et la portlandite). Ensuite, contrairement aux phases C-S-H et portlandite, l'augmentation des R_d avec le temps pour l'ettringite est plus importante. En effet, à 20°C et entre 1 et 10 jours de contact, les valeurs de R_d sont multipliées par un facteur environ égal à 5, alors que pour les C-S-H, ce facteur est environ égal à 1,3. Finalement, la stabilisation des valeurs de R_d est moins évidente que

pour les C-S-H, puisque, de 10 à 150 jours, les valeurs de R_d doublent de 4450 L/Kg à 8600 L/Kg.

La Figure 66 montre clairement un premier effet de la température sur la rétention du sélénite par l'ettringite : **la température diminue l'affinité du sélénite** pour cette phase cimentaire, **en diminuant les valeurs de R_d d'un facteur 30**.

A 70°C, l'allure de la cinétique est conservée pour l'échantillon ETTRI/70-70. Cependant, les effets de cinétique sur les valeurs de R_d sont beaucoup moins marqués à 70°C, suggérant que **l'équilibre de rétention est plus rapide avec la température**. En effet, après 15 jours de contact, on obtient une valeur de R_d moyenne d'environ 340 L/Kg.

Globalement, au bout de 30 jours plus de 80% du sélénite est fixé, quelle que soit la température d'étude.

Les différentes étapes de sorption suggérées par la cinétique obtenue pour l'ettringite, peuvent être expliquées en termes de mécanisme de sorption. Dans le cas de l'ettringite et compte tenu de sa structure en canaux (voir Figure 16), les résultats pourraient être interprétés par un mécanisme de rétention en deux étapes :

- Dans les premiers jours de contact, un mécanisme de surface rapide serait privilégié (qui pourrait être assimilé à une complexation de surface ou à un échange d'ions).
- Pour les temps de contact longs, ce mécanisme de surface pourrait être suivi d'un mécanisme de rétention plus lent, telle que la diffusion du sélénite dans les canaux d'ettringite ou l'inclusion du sélénite dans sa structure (en remplacement des sulfates, par exemple).

Dans le souci d'identifier le mécanisme de sorption, nous avons suivi l'évolution de la concentration en sulfate en solution afin de vérifier si un échange sulfates / sélénites pouvaient être envisagé.

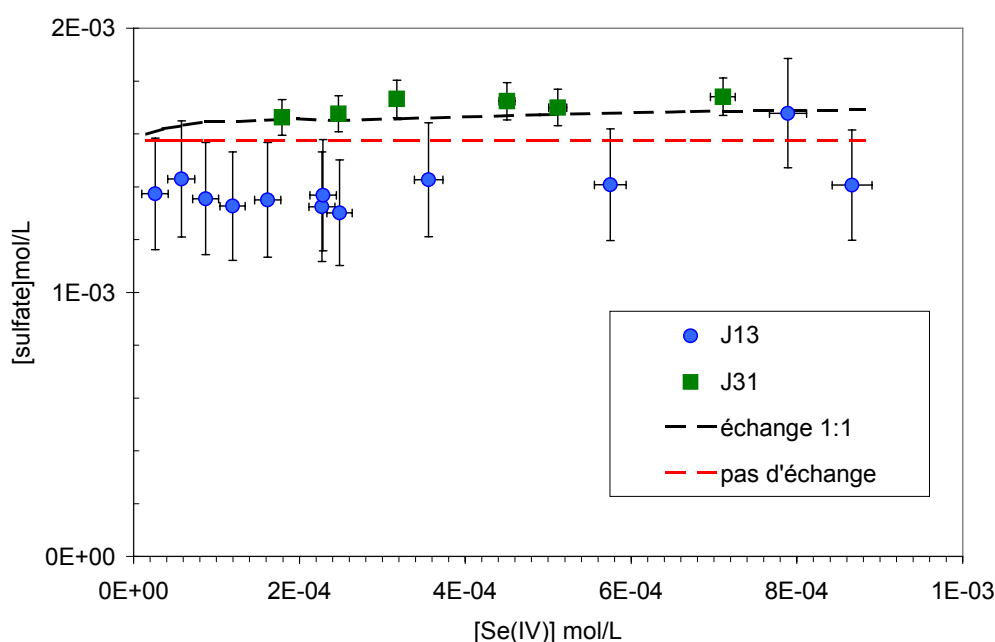


Figure 67 : Mécanisme de sorption : échange avec les sulfates ?

La Figure 67 représente les données en solution que nous avons acquises au court du temps à 20°C pour 12 tubes d'une suspension d'ettringite en contact avec des concentrations en sélénite s'échelonnant entre $4 \cdot 10^{-5}$ et $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L. En termes de R_d , les valeurs obtenues pour cette série de mesure sont en accord, aux incertitudes près, avec l'isotherme présentée dans la Figure 68. Les incertitudes sur les valeurs de R_d pour cette série sont plus importantes du fait du mode de détermination des concentrations de sélénite, dans ce cas par chromatographie ionique. Sur la Figure 67, nous avons représenté les évolutions théoriques des concentrations en sulfates en cas de non échange (série tracée en pointillé rouge) et en cas d'un échange 1:1 (série tracée en pointillé noir), *i.e.* un ion sélénite de la solution vient en remplacement d'un ion sulfate du solide. La différence entre un échange ou non entre les ions SO_4^{2-} et les ions SeO_3^{2-} est minime. Dans notre cas, il n'est pas évident de conclure. Après 13 jours d'équilibre (série notée « J13 »), les prélèvements semblent traduire qu'il n'y a pas d'échange entre les sulfates et les sélénites, alors qu'après 31 jours, un échange 1:1 serait plausible. **Même si ces résultats seraient alors en accord avec un mécanisme de rétention en deux étapes (suggérés par la cinétique de rétention obtenue à 20°C), on peut raisonnablement conclure qu'au vue des incertitudes expérimentales de mesures qu'il n'est pas possible de statuer sur un échange sélénite / sulfate.**

De plus, nous avons observé que les surfaces spécifiques mesurées pour l'ettringite augmentent avec la température de synthèse. Si on assimile la surface spécifique aux sites de rétention globalement accessibles (de la surface du solide et des canaux) et si on suppose qu'il n'y a pas de distinction pour le sélénite entre la surface externe et la surface interne, les résultats de cinétique sont cohérents avec l'augmentation de la surface spécifique à 70°C. En effet, plus les sites sont accessibles, plus la surface spécifique est grande et plus l'équilibre de sorption est atteint rapidement. Suivant ces hypothèses, l'augmentation de la surface spécifique avec la température est cohérente avec une cinétique de rétention plus rapide. Parallèlement, cette augmentation de surface spécifique pourrait aussi suggérer une meilleure affinité du sélénite pour l'ettringite avec la température, soit de plus fortes valeurs de R_d avec la température. Ainsi, l'augmentation de la surface spécifique avec la température est contradictoire avec la diminution observée des valeurs de R_d avec la température.

4.2. Rétention de Se(IV) par l'AFt

a. Isotherme de sorption de Se(IV) par l'AFt

La Figure 68 regroupe les isothermes de rétention du sélénite par l'ettringite à 20°C et à 70°C et pour un temps de contact de 30 jours. Les isothermes confirment la tendance observée par les cinétiques de rétention : **la température a tendance à diminuer l'affinité du sélénite pour l'ettringite**. A l'exception des plus fortes valeurs de R_d observées, l'allure des isothermes de l'ettringite est comparable à celles obtenues pour les C-S-H. Nous avons donc procédé par analogie. Pour les faibles concentrations en sélénite ajoutées, l'affinité du sélénite est la plus importante, suggérant (comme pour les C-S-H) la présence d'un site de forte affinité et de faible capacité. Lorsque la concentration en sélénite augmente en solution, les valeurs de R_d diminuent, signe de la **saturation d'un ou de plusieurs sites de rétention**. Pour les concentrations ajoutées supérieures à 10^{-4} M, les valeurs de R_d augmentent alors que la concentration en sélénite en solution reste constante. Cette allure de courbe est cohérente avec une précipitation, en l'occurrence la précipitation de $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

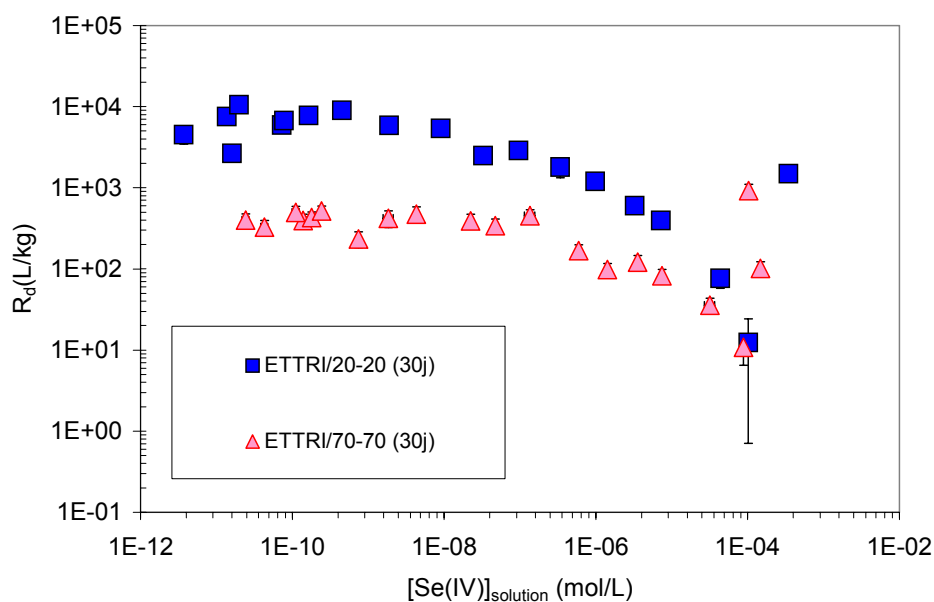


Figure 68 : Isothermes de rétention de l'ettringite en fonction de la température.

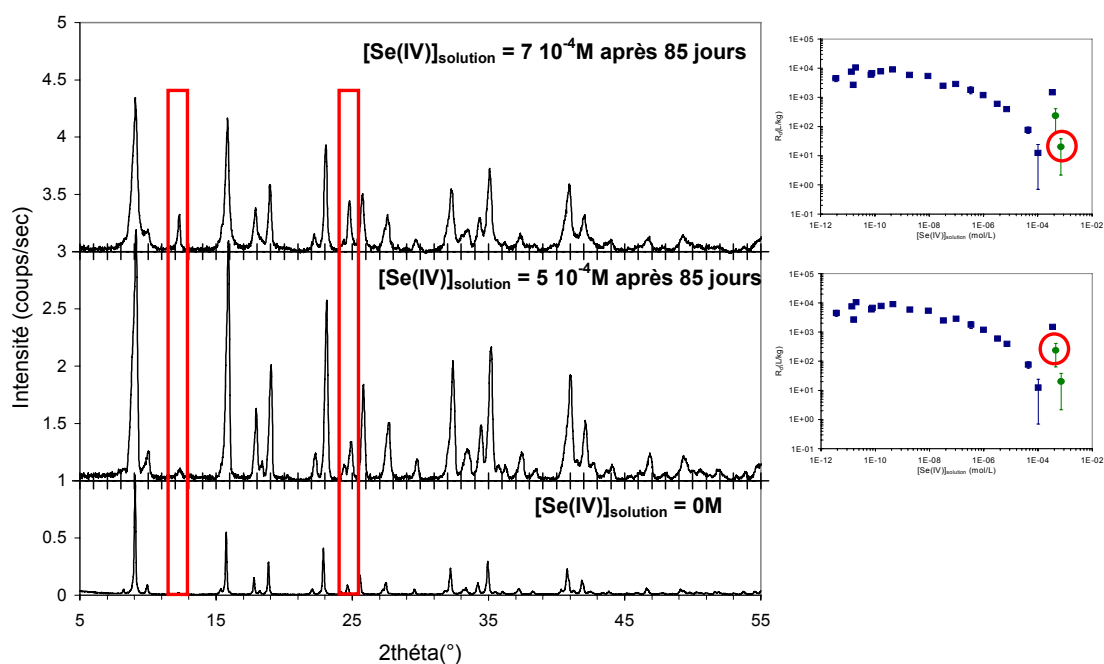


Figure 69 : A gauche, caractérisation du solide par DRX après 85 jours de contact avec du sélénite à 20°C. Les pics encadrés en rouge correspondent aux pics principaux du $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A droite, les points entourés en rouge sur les isothermes de rétention correspondent aux batches caractérisés.

La Figure 69 représente la superposition des diffractogrammes obtenus pour l'ettringite à 20°C avant (série notée « $[\text{Se(IV)}]_{\text{solution}} = 0\text{M}$ ») et après ajout de fortes concentrations en sélénite (séries notées « $[\text{Se(IV)}]_{\text{solution}} = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ après 85 jours » et « $[\text{Se(IV)}]_{\text{solution}} = 7 \cdot 10^{-4}\text{M}$ après 85 jours ») sans traceur radioactif. Sur la figure, nous avons marqué d'un rectangle les principaux pics de la phase de $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ces diffractogrammes permettent donc d'observer la présence du précipité pour des concentrations supérieures à 10^{-4}M et confirment l'allure des isothermes de rétention pour la même gamme de concentrations.

b. Isotherme de désorption de Se(IV) par l'Aft

De même que pour les phases de C-S-H, nous avons étudié la réversibilité de rétention du sélénite par l'ettringite à 20°C. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante.

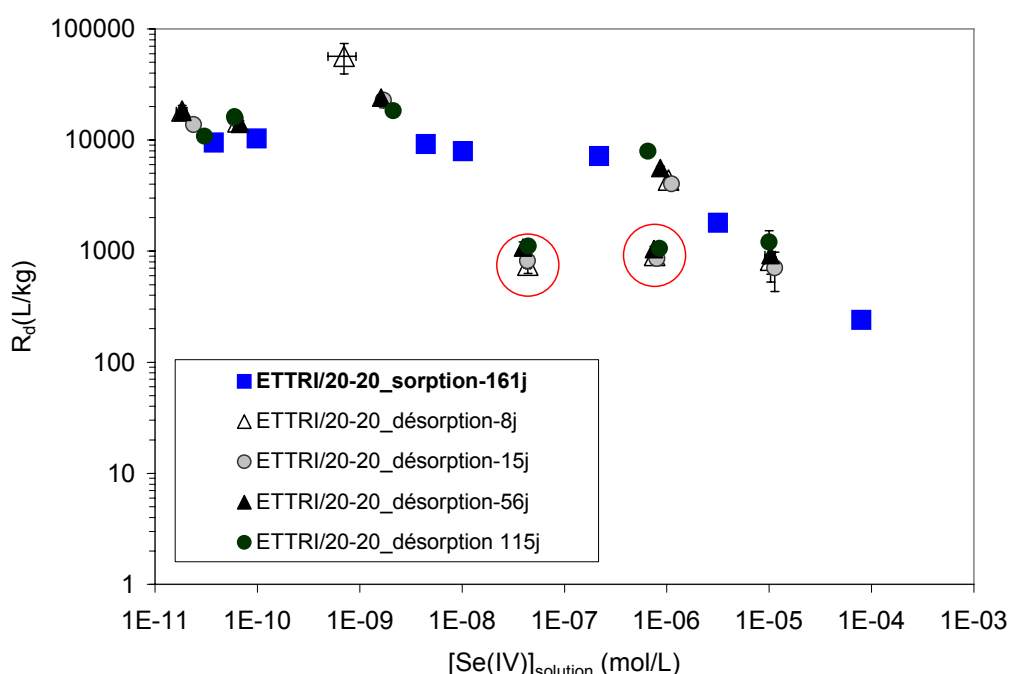


Figure 70 : Etude de la réversibilité de la rétention de Se(IV) par l'ettringite à 20°C.

La réversibilité de rétention par l'ettringite suit une cinétique lente. Lors des études de désorption, les valeurs de R_d peuvent être représentées dans la même isotherme obtenue au préalable pour l'étude de sorption. Cette expérience montre que le sélénite n'est pas fixé de façon irréversible dans la structure de l'ettringite pour des temps de 115 jours. Autrement dit, le mécanisme de sorption du sélénite par l'ettringite est *a minima* partiellement réversible. A 70°C, nous avons estimé que le même comportement du sélénite s'opérerait avec une cinétique vraisemblablement comparable voire plus rapide (comme observé pour l'étude de sorption).

Remarque : Pour 2 tubes, nous avons remplacé l'eau d'équilibre d'ettringite par de l'EDD. Les résultats obtenus sont encerclés en rouge sur le graphique. Les valeurs de R_d ne sont plus cohérentes avec l'isotherme de sorption initialement obtenue. Avec l'EDD, il est possible qu'une partie du solide se dissolve pour équilibrer le système, de plus, la chimie en solution

est perturbée par cette nouvelle mise à l'équilibre (pH plus faible). Le sélénite initialement « piégé » dans le solide se retrouve alors en solution, ce qui aboutit à une valeur de R_d plus faible que celle qu'on pourrait prévoir. Ce résultat montre donc qu'il est indispensable d'utiliser l'eau d'équilibre de la phase concernée afin de mener à bien l'étude de réversibilité.

Le sélénite possède de fortes affinités vis-à-vis de la phase d'ettringite à température ambiante, où il a été observé que la cinétique de rétention était plus lente que celle obtenue pour les C-S-H. En assimilant les canaux de l'ettringite à une surface interne « moins facilement accessible », nous pouvons supposer qu'un mécanisme de surface (certainement plus complexe) intervient dans le processus de fixation du sélénite, mécanisme qui apparaît au moins partiellement réversible. Le mécanisme supposé d'échange avec les sulfates est étudié au Chapitre 4. Globalement, l'allure de l'isotherme de sorption est la même que celle obtenue pour les C-S-H. Un effet de saturation d'un ou de plusieurs sites de rétention a été observé avec l'augmentation de la concentration en sélénite en solution, affectant directement les valeurs de R_d (qui diminuent de 10 500 L/Kg pour $[Se(IV)]_{solution} = 2 \cdot 10^{-10} M$ à 10 L/Kg pour $[Se(IV)]_{solution} = 10^{-4} M$).

L'effet de la température tend à augmenter la vitesse de cinétique de rétention et surtout à diminuer les valeurs de R_d . La température n'affecte pas l'allure générale de l'isotherme, puisque l'effet de saturation des sites de rétention a aussi été observé. Nous supposons donc que le même type de mécanisme s'opère quelque soit la température de sorption.

4.3. Modélisation du système « Se(IV)/AFt » en fonction de la température : isotherme linéaire, de Freundlich ou de Langmuir ?

Afin de modéliser nos résultats expérimentaux, nous avons utilisé la même démarche que celle appliquée pour les C-S-H. Nous avons choisi de ne pas détailler toutes nos étapes de calcul et de ne présenter que les résultats des principales simulations. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer au paragraphe concernant la modélisation des systèmes C-S-H – Se(IV).

L'allure des isothermes de sorption que nous avons obtenues est similaire à celles obtenues pour les C-S-H. De la même façon, **elles ne pourront pas être interprétées avec une isotherme linéaire ou de Freundlich.**

Le modèle de Langmuir a donc été privilégié pour modéliser les résultats de sorption de l'ettringite en fonction de la température. Dans le tableau suivant, nous avons regroupé les valeurs des constantes et des concentrations de sites prises en compte pour ces simulations. Nous avons alors fait deux hypothèses. La première consiste à considérer qu'un seul site de rétention pour décrire nos isothermes de rétention. La deuxième consiste à prendre en compte deux sites de rétention. En considérant un seul site de rétention, deux possibilités s'offraient à nous : fixer ou pas la constante d'adsorption en fonction de la température, ce qui revient à considérer que la valeur du ΔH° de la réaction de sorption est nulle ou pas.

La Figure 71 et la Figure 72 représentent la comparaison entre les données expérimentales et les isothermes obtenues à l'aide du modèle Langmuir en considérant un ou deux sites de rétention.

Tableau 29 : Paramètres de Langmuir pour l'Aft avec 1 et 2 sites de sorption en fonction de la température.

		ETTRI/20-20	ETTRI/70-70	
Temps de contact (j)		30	30	
1 site	K_{ads} (L/mol)	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^5$
	C_{max} (mol/kg)	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
2 sites	K_1 (L/mol)	$1,6 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^5$	
	C_1 (mol/kg)	$2 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	
	K_2 (L/mol)	$2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^7$	
	C_2 (mol/kg)	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	

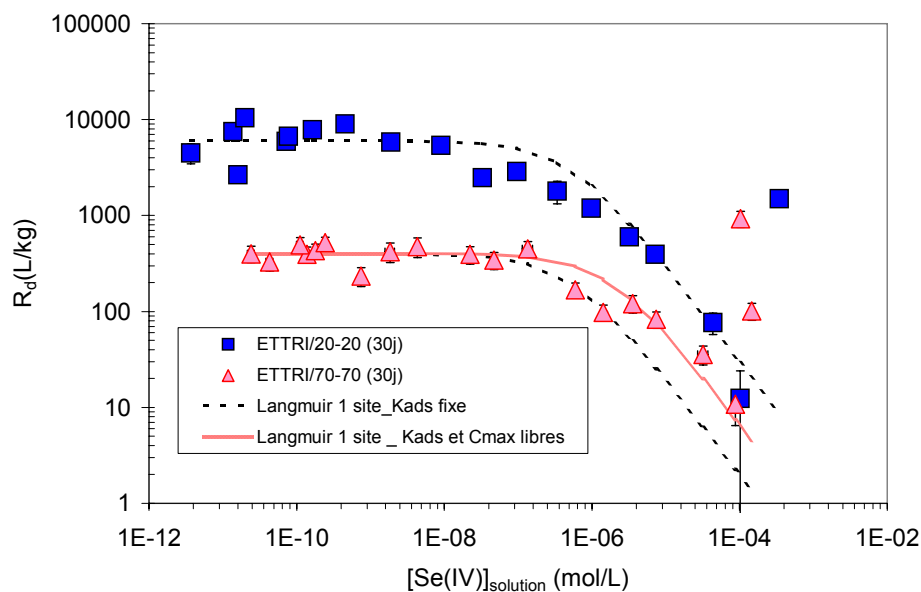


Figure 71 : Représentation graphique des données de rétention pour l'ettringite en fonction de la température comparées aux valeurs calculées par le modèle de Langmuir avec un site de rétention.

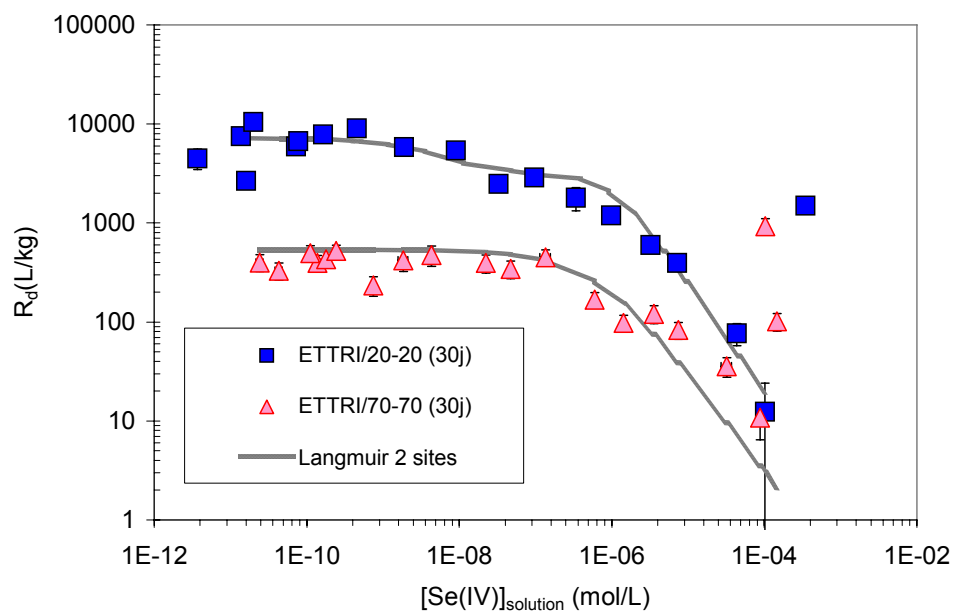


Figure 72 : Représentation graphique des données de rétention pour l'ettringite en fonction de la température comparées aux valeurs calculées par le modèle de Langmuir avec deux sites de rétention.

Avec deux sites de rétention, la simulation semble meilleure mais l'introduction de deux sites de rétention complexifie le modèle. Ainsi, un site de rétention est suffisant pour décrire l'ensemble de nos résultats expérimentaux pour l'ettringite à 20°C et à 70°C. L'effet de la température reflété par une diminution des valeurs de R_d se traduit alors par **une diminution de la constante d'adsorption (de $2 \cdot 10^6$ L/mol à $6 \cdot 10^5$ L/mol) et de la capacité du site d'adsorption (de $3 \cdot 10^{-3}$ mol/kg à $7 \cdot 10^{-4}$ mol/Kg)**. La variation des constantes de Langmuir en fonction de la température laisse alors supposer que la valeur de la constante ΔH° de la réaction de fixation du sélénite par l'ettringite est non nulle.

5. RETENTION DE SE(IV) PAR L'HYDROGRENAT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

La phase hydrogrenat a été identifiée pour les pâtes de ciment altérées à 70°C. Nous avons estimé sa proportion à 10% massiques pour la pâte altérée à 20°C (Cf. p 97) et 11% pour la pâte altérée à 70°C. Lors de l'hydratation du C_3A , l'effet de la température aboutit à la formation du C_3AH_6 à 70°C alors qu'à 20°C un mélange d'aluminate calcique hydratés a été observé. D'après un calcul thermodynamique, il s'avère que le C_3AH_6 est la phase stable même à température ambiante. Il s'agit donc d'une phase cimentaire intéressante pour étudier l'influence de la température sur la rétention du sélénite, dont la très forte affinité a été observée par Ochs *et al.* ([OCH01]). Tout comme les autres phases cimentaires pures utilisées dans ce travail, nous avons étudié la rétention du sélénite par l'hydrogrenat en fonction du temps, de la concentration de sélénite ajoutée et de la température.

5.1. Cinétique de rétention de Se(IV) par HG

La Figure 73 représente la cinétique de rétention du sélénite par l'hydrogrenat en fonction de la température.

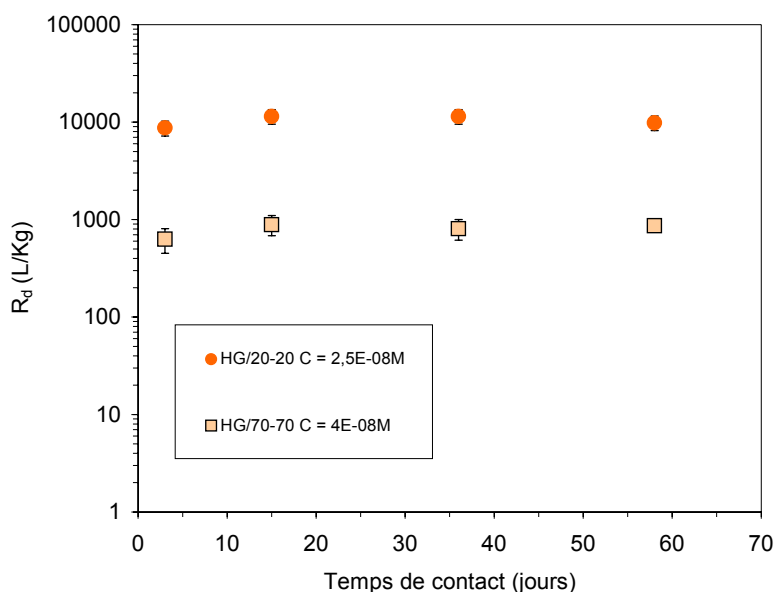


Figure 73 : Cinétique de rétention du sélénite par l'hydrogrenat en fonction de la température.

Nous avons mené une étude cinétique jusqu'à 60 jours de contact et pour des concentrations inférieures à la limite de solubilité du sélénite de calcium hydraté. Quelle que soit la température de sorption, le processus de rétention est à l'équilibre après seulement quelques jours de contact. Dès 3 jours de contact, les valeurs de R_d sont importantes : 8700 L/Kg pour HG/20-20. De la même manière que les autres phases étudiées, l'effet de la température se traduit principalement par une baisse de l'affinité du sélénite. A 70°C, nous avons observé un R_d de 650 L/Kg pour HG/70-70 pour 3 jours de contact. Ensuite, contrairement aux autres phases étudiées, il n'y a plus de changement significatif dans les

valeurs de R_d dès le deuxième prélèvement (pour 15 jours de contact) et ce, jusqu'au temps de contact maximum étudié (*i.e.* 58 jours). Les valeurs de R_d atteignent alors 11 500 L/Kg et 890 L/Kg pour respectivement HG/20-20 et HG/70-70. La température ne semble pas influencer la vitesse de rétention.

Un processus rapide de rétention est donc observé pour l'hydrogrenat à 20°C et à 70°C. La température révèle une affinité plus faible du sélénite pour l'hydrogrenat, ce qui est comparable avec la phase d'ettringite et de C-S-H.

5.2. Isothermes de rétention de Se(IV) par HG en fonction de la température

La figure suivante représente les isothermes obtenues pour les phases d'hydrogrenat à 20°C et à 70°C pour 36 jours de contact.

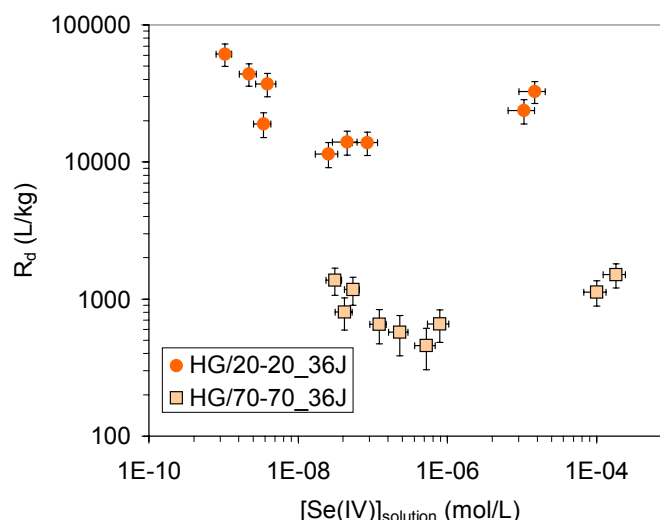


Figure 74 : Isothermes de rétention du sélénite par l'hydrogrenat en fonction de la température.

Tout comme le montrait l'étude cinétique, l'affinité du sélénite est plus importante à 20°C qu'à 70°C. Quelle que soit la température de rétention, l'allure de l'isotherme est comparable. Pour les plus faibles concentrations, nous avons obtenu d'importantes valeurs de R_d avec environ 60 000 L/Kg et 1400 L/Kg pour HG/20-20 et HG/70-70 respectivement.

Pour cette étude, on peut remarquer que les R_d n'atteignent pas des valeurs aussi importantes que celles obtenues par Ochs *et al.* ([OCH01]), qui pour un temps de contact supérieur à 3 mois observent des R_d supérieures à $7-9 \cdot 10^5$ L/Kg. Compte tenu de l'allure de nos cinétiques, prolonger notre étude de rétention à plus de 3 mois de contact ne nous permettrait pas d'obtenir des valeurs de R_d aussi élevées.

Comme nous l'avons noté dans la revue bibliographique, l'hydratation du C_3A n'était pas complète pour l'étude de Ochs *et al.* ([OCH01]). Ainsi, on peut penser que l'effet couplé de l'hydratation du C_3A et de la formation de l'hydrogrenat permet d'obtenir des valeurs de R_d plus importantes. Dans notre cas, nous avons observé par DRX qu'à 20°C, notre phase

« d'hydrogrenat » était constituée d'un mélange d'hydrate. Le mélange obtenu pourrait dans ce cas ne pas être bénéfique aux fortes valeurs de R_d .

5.3. Modélisation du système « Se(IV)/HG » en fonction de la température : isotherme linéaire, de Freundlich ou de Langmuir ?

De la même manière que pour les autres phases pures, nous avons tenté de modéliser nos résultats de rétention en utilisant les modèles (semi)empiriques de rétention. Le modèle des isothermes linéaires est suffisant pour expliquer les valeurs de R_d obtenues, compte tenu du nombre moins important de données expérimentales de rétention.

Nous avons représenté sur la figure suivante les résultats obtenus pour les isothermes linéaires. Pour l'échantillon HG/20-20, l'isotherme linéaire représente une valeur de R_d de $(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^4$ L/Kg et pour HG/70-70 (900 ± 50) L/Kg.

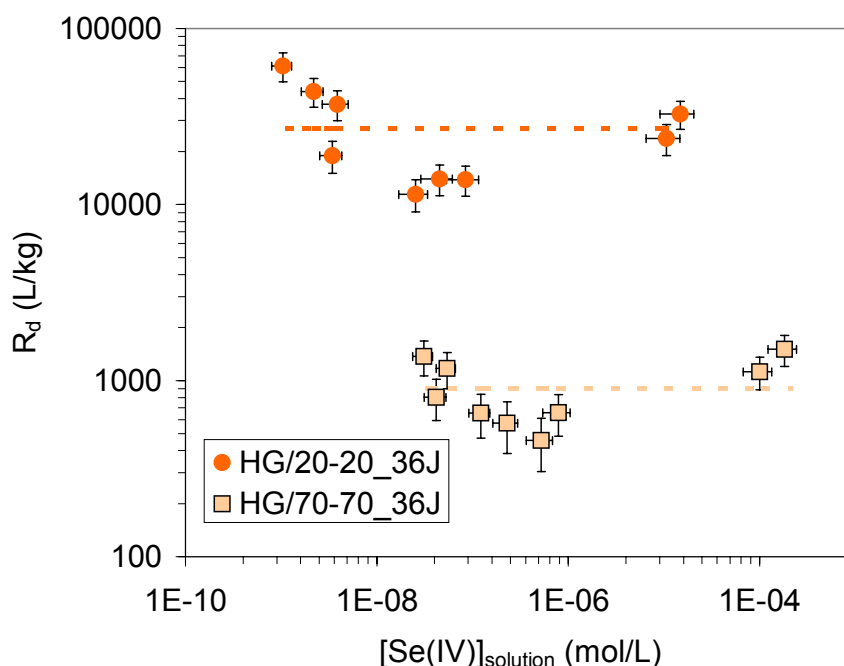


Figure 75 : Isothermes linéaires (en pointillé) appliquées aux phases d'hydrogrenat en fonction de la température de rétention.

Compte tenu du manque de données expérimentales, nous ne pouvons pas conclure sur la justesse de nos modélisations. A 20°C et à 70°C, on aurait pu appliquer le modèle Langmuir à un site de rétention pour être cohérent avec les résultats de modélisation des autres phases pures. Cependant, les paramètres de Langmuir caractérisant le site de forte affinité et de faible capacité sont fortement dépendants des valeurs de R_d pour les plus faibles concentrations en sélénite. C'est pourquoi, il serait délicat de conclure sur le nombre de sites de rétention intervenant dans ces systèmes.

6. CONCLUSIONS CONCERNANT LA RETENTION DU SELENITE PAR LES PHASES CIMENTAIRES PURES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

L'étude de la rétention du sélénite à température ambiante a montré une forte affinité du sélénite pour les phases hydrogrenat et pour l'ettringite. De même, les C-S-H (en particulier le C-S-H_{1,5/20-20}) a montré des valeurs de R_d non négligeables. La portlandite, par contre, n'est pas une phase pour qui le sélénite possède une forte affinité.

Avec la température, les valeurs de R_d du sélénite sont plus faibles dans tous les cas, mais l'ordre des affinités reste le même que celui observé à température ambiante. L'hydrogrenat est la phase pure pour laquelle la rétention du sélénite est la plus importante, vient ensuite l'ettringite et pour finir la jennite et la portlandite, phase pour laquelle les valeurs de R_d sont négligeables.

A 20°C et à 70°C, nous avons testé pour chacune des phases pures plusieurs types de modèles de rétention : l'isotherme linéaire, le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir (avec 1 ou 2 sites de rétention). Ainsi, il a été possible de montrer que les modèles type linéaire et Freundlich n'étaient pas suffisants pour décrire la rétention du sélénite, sauf pour l'hydrogrenat où le manque de données expérimentales ne nous a pas permis d'approfondir nos modélisations. Le modèle de Langmuir à 1 ou 2 sites de rétention permet de simuler les isothermes théoriques et permet en particulier de mettre en évidence les saturations de site(s) de sorption.

7. RETENTION DE SE(IV) PAR LES PATES DE CIMENT ALTEREES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

La caractérisation du solide et un calcul thermodynamique, nous a permis d'identifier et de quantifier les principales phases pures constituant la pâte altérée à 20°C : **50% de jennite, 9% de portlandite, 13% d'ettringite, 12% de C_3FH_6 , 10% d'hydrogrenat et 7% d'hydrotalcite**. De même, nous avons obtenu pour la pâte altérée à 70°C, **46% d'afwillite, 16% de portlandite, 8% d'ettringite, 12% de C_3FH_6 , 11% d'hydrogrenat et 6% d'hydrotalcite**.

L'objectif de cette étude de rétention par les pâtes de ciment altérées en température est de tenter de quantifier la contribution de chaque phase pure vis-à-vis de l'affinité du sélénite. Nous avons, pour cela, gardé la même méthodologie que celle appliquée pour les phases pures. Ainsi, une étude cinétique, des mesures de R_d en fonction de la concentration en sélénite initiale et une étude de réversibilité ont été effectuées afin de caractériser l'affinité du sélénite en fonction de la température d'altération. Les modèles (semi)empiriques de sorption ont été utilisés. Puis à partir des résultats obtenus pour les phases pures, nous avons testé le principe d'additivité (en se basant sur le concept « bottom - up »).

7.1. Cinétique de rétention de Se(IV) par les pâtes de ciment

La cinétique de rétention du sélénite vis-à-vis des pâtes de ciment altérées a été étudiée pour CIM1/20-20_alt20, CIM2/70-20_alt20 et CIM3/70-70_alt70. La température de rétention est pour chaque système la température d'altération.

a. Influence de la température de cure sur la cinétique de rétention

De la même manière que pour la caractérisation du solide, nous avons distingué la température de cure de la température d'altération. Ainsi, la figure suivante montre les effets de la température prise de la pâte de ciment altérée sur la cinétique de rétention du sélénite, pour des temps de contact allant jusqu'à 137 jours. A gauche de la figure, nous avons représenté l'évolution des valeurs de R_d pour l'échantillon curé à 20°C et à droite, cette même évolution pour l'échantillon curé à 70°C. Plusieurs concentrations initiales du même ordre de grandeur ont été étudiées.

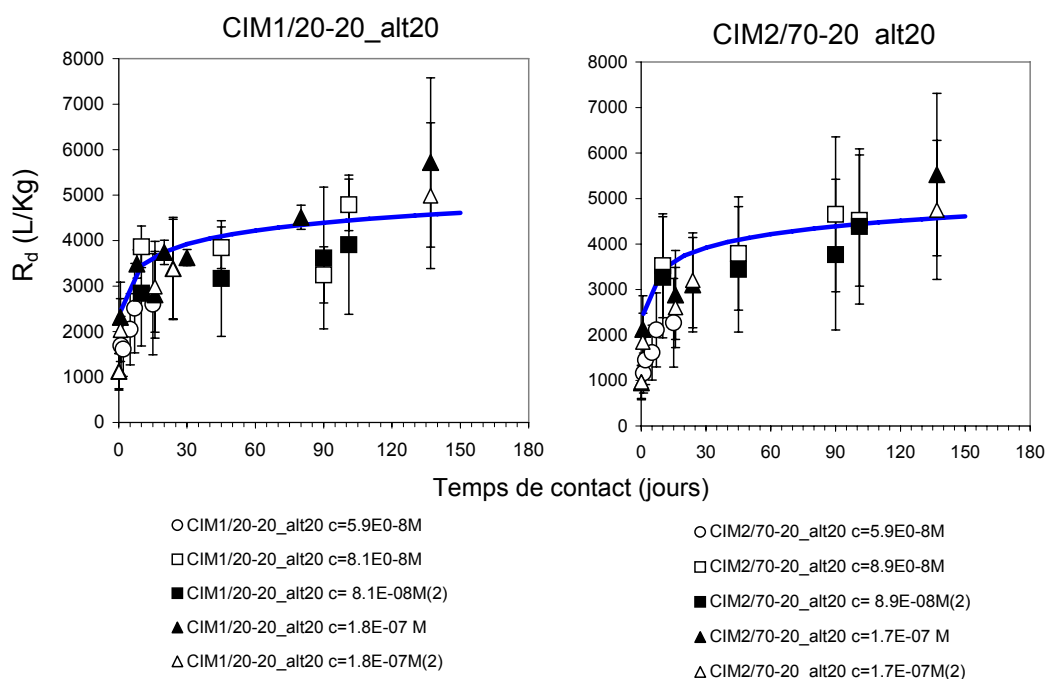


Figure 76 : Cinétiques de rétention de Se(IV) par CIM1/20-20_alt20 et par CIM2/70-20_alt20.

Comme le montre cette figure, nous n'avons pas mesuré de différences majeures en termes de valeurs de R_d et de cinétique pour les échantillons altérés à 20°C. Pour les temps de contact courts, les valeurs de R_d sont initialement élevées, de l'ordre de 2 000 L/Kg. Au fil du temps, on assiste à une lente augmentation de ces valeurs jusqu'à atteindre un plateau constant. Ainsi, dès 30 jours de contact, la variation des valeurs de R_d n'est plus significative et avoisine les 4 000 L/Kg pour les deux échantillons altérés à 20°C.

D'un point de vue minéralogique, nous avons observé que ces deux échantillons sont représentés par le même cortège de phases pures. De même, la caractérisation du solide montre des surfaces spécifiques comparables et pour finir, les analyses en solution ne montrent pas de différences significatives entre ces solutions d'équilibre. Ainsi, le fait de retrouver la même tendance pour les deux pâtes de ciment altérées n'est pas surprenant. C'est pourquoi, **nous avons (pour la suite) considéré l'échantillon CIM1/20-20_alt20 comme échantillon de référence à 20°C.**

b. Influence de la température d'altération sur la cinétique de rétention

La figure suivante montre les effets de la température d'altération sur la cinétique de rétention. A gauche de la figure, nous avons représenté l'évolution des valeurs de R_d pour l'échantillon altéré à 20°C et à droite, cette même évolution pour l'échantillon altéré à 70°C. Plusieurs concentrations initiales du même ordre de grandeur ont été étudiées.

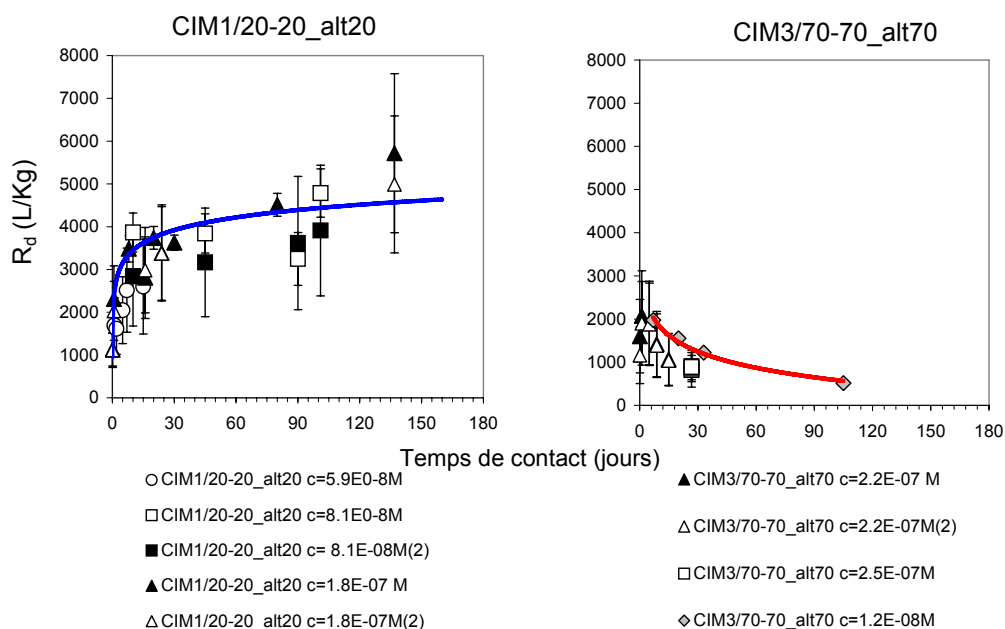


Figure 77 : Comparaison des évolutions du R_d de Se(IV) en fonction du temps de contact et de la température d'altération.

Comme le montre cette figure, la température d'altération affecte la cinétique et les valeurs de R_d du sélénite pour ces pâtes de ciment altérées. Ainsi, l'affinité du sélénite est plus importante à 20°C qu'à 70°C. De plus, à 70°C, tout comme le C-S-H1,5, les valeurs de R_d diminuent pour les temps de contact longs. Cette diminution peut être attribuée à une évolution minéralogique de la pâte de ciment altérée à 70°C (carbonatation des matériaux ?) et/ou à une mauvaise prise en compte de l'évaporation des tubes au cours du temps. Par soucis de précaution, nous avons choisi de ne pas prendre en compte les temps de contact les plus longs.

Les résultats de cinétique montrent d'ores et déjà que le sélénite possède une affinité différente suivant la température d'altération des pâtes de ciment. Ainsi, d'après ce résultat nous pouvons penser qu'il s'agit d'un effet de la différence de minéralogie des pâtes et de l'effet conjoint de la solubilité de ces phases.

7.2. Isothermes de rétention de Se(IV) par les pâtes de ciment

a. Isothermes de rétention à 20°C pour CIM1/20-20_alt20

Comme pour les phases pures, nous n'avons pas utilisé la représentation graphique « classique » des isothermes de rétention, à savoir l'évolution des concentrations de sélénite dans le solide (en mol/Kg) en fonction de la concentration de sélénite en solution, (en mol/L). La Figure 78 montre l'évolution des valeurs de R_d en fonction de la concentration de sélénite en solution pour l'échantillon CIM1/20-20_alt20 et pour 30 jours de contact. Cette représentation graphique permet de visualiser que **l'allure de l'isotherme n'est pas linéaire**, tout comme celles que nous avons obtenues pour les phases pures (à l'exception de l'hydrogrenat et de la portlandite).

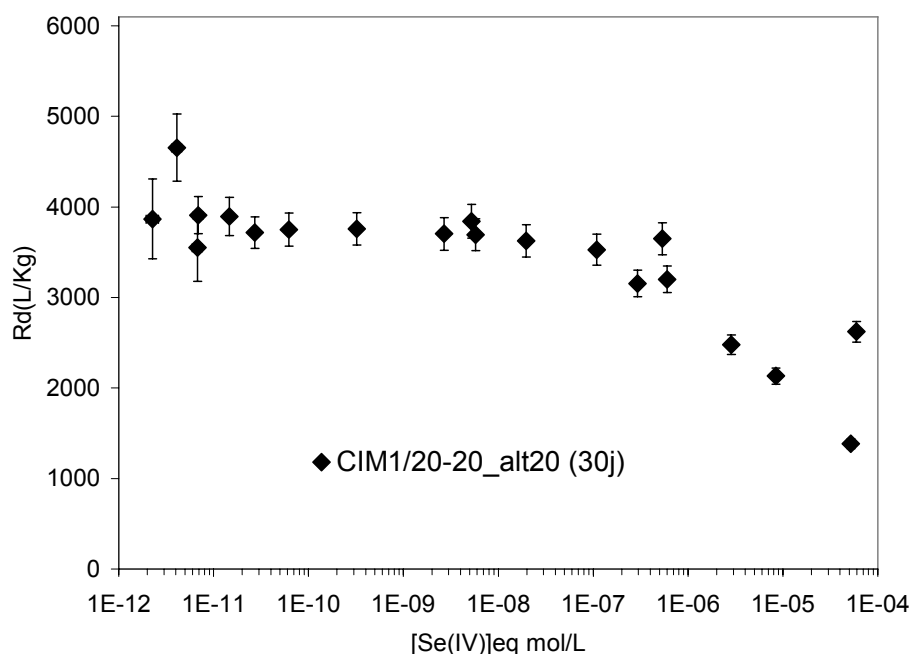


Figure 78 : Evolution des valeurs de R_d (L/kg) en fonction de $[Se(IV)]_{solution}$ (mol/L) pour CIM1/20-20_alt20.

Pour les faibles ajouts de sélénite, les valeurs de R_d sont maximales (autour de 4000 L/Kg). Avec l'augmentation de la concentration de sélénite, les valeurs de R_d diminuent laissant apparaître un palier de saturation de sites(s) de rétention. Ce résultat va dans le sens d'un modèle basé sur l'additivité. Ainsi, si plusieurs phases pures constituent la pâte de ciment altérée et si pour chacune d'elles, plusieurs sites de rétention ont été mis en évidence, il est alors prévisible d'observer que la pâte de ciment altérée possède probablement plusieurs sites de rétention. Pour les concentrations de sélénite en solution de l'ordre de 10^{-4} mol/L, les valeurs de R_d augmentent, suggérant la précipitation du sélénite de calcium monohydraté, comme observé pour les phases pures.

b. Isothermes de rétention à 70°C pour CIM3/70-70_alt70

La figure suivante compare les évolutions des valeurs de R_d du sélénite en fonction de la concentration de sélénite en solution, de la température d'altération et du temps de contact.

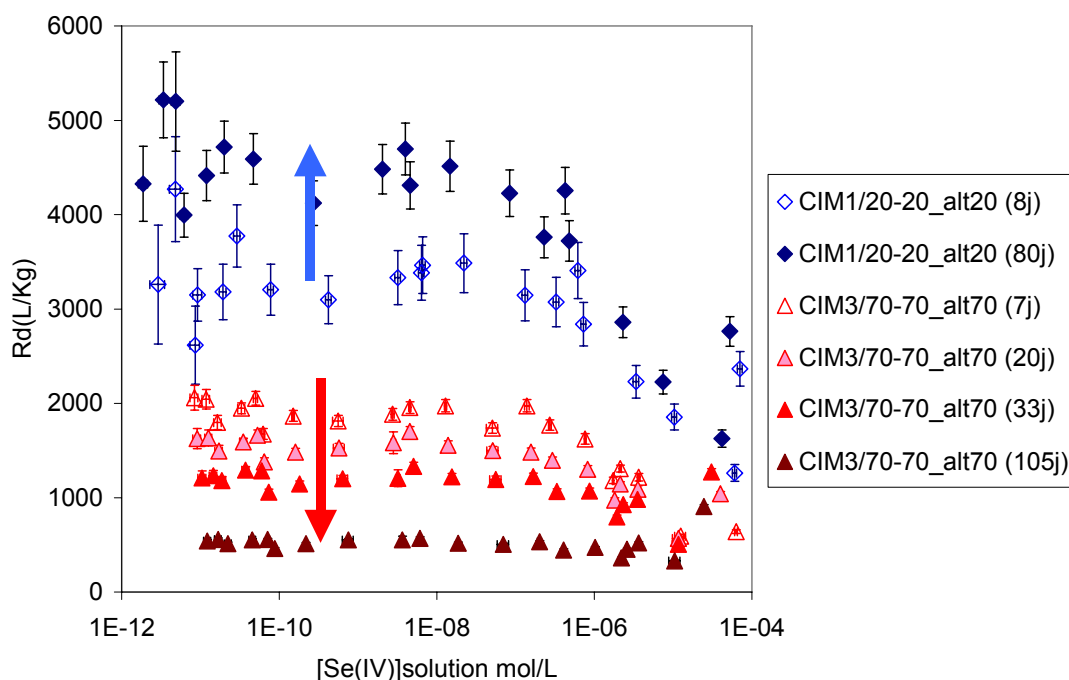


Figure 79 : Influence de la température d'altération, de $[Se(IV)]_{solution}$ et du temps de contact sur les valeurs de R_d pour les pâtes de ciment altérées.

Comme le montre la figure, les tendances obtenues au cours de l'étude cinétique sont confirmées. La rétention du sélénite est plus importante à 20°C qu'à 70°C. Pour 33 jours de contact, la pâte de ciment altérée à 70°C présente une isotherme de même allure que celle obtenue pour la pâte de ciment altérée à 20°C. Ainsi, pour les faibles concentrations en sélénite, les valeurs de R_d sont maximales (de l'ordre de 1000 L/Kg), puis avec l'augmentation de la concentration on observe le même effet de saturation et enfin pour les plus fortes concentrations de sélénite, on observe la précipitation du sélénite de calcium. De plus, **l'écart entre les valeurs de R_d augmente avec le temps de contact et la température.**

L'augmentation des valeurs de R_d à 20°C avec le temps de contact pourrait être attribuée à un changement de la minéralogie des pâtes de ciment. Nous avons donc effectué un contrôle de minéralogie avant et après sorption.

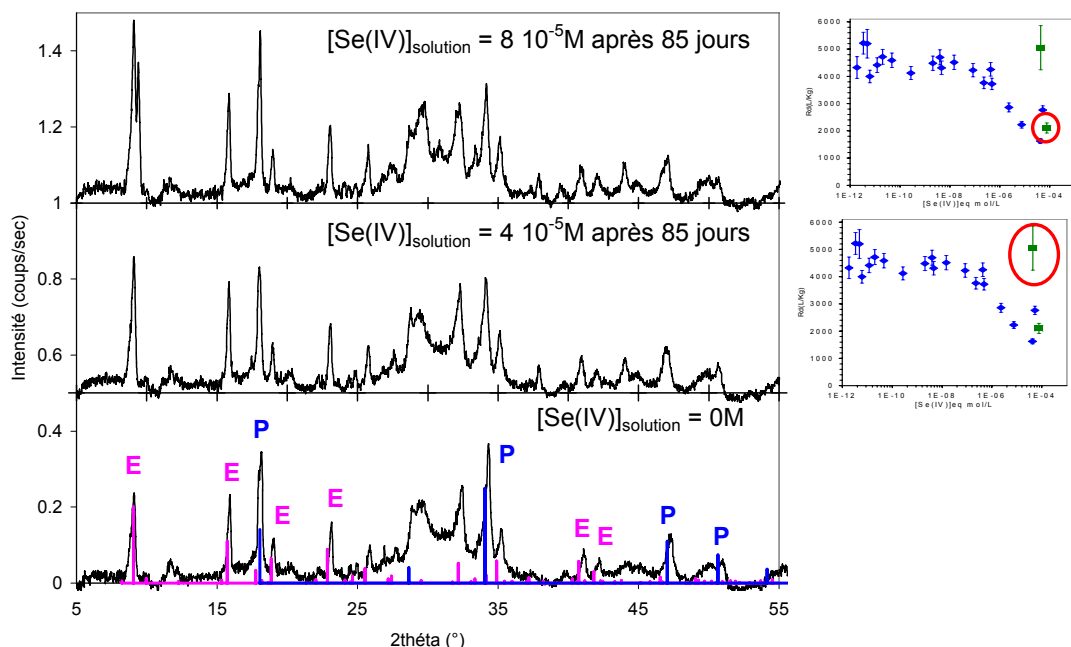


Figure 80 : A gauche, diffractogrammes des pâtes de ciment altérées à 20°C avant et après rétention. (E : ettringite et P : portlandite). A droite, les points entourés en rouge sur l'isotherme de rétention correspondent aux expériences caractérisées par DRX.

La Figure 80 représente les diffractogrammes que nous avons obtenus pour la pâte de ciment altérée à 20°C, avant et après sorption pour deux concentrations initiales de sélénite. Pour chaque échantillon, le cortège est composé majoritairement de portlandite, de C-S-H et d'ettringite. Les différences observées, si on considère qu'il n'y a pas eu d'orientation préférentielle, concernent le pic principal de l'ettringite. En effet, après 85 jours de contact et pour une concentration en solution de $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L (soit une concentration initiale de $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L), ce pic semble augmenter en intensité. De plus, pour une concentration en solution de $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L (soit une concentration initiale de 10^{-3} mol/L), nous n'observons pas les pics caractéristiques du sélénite de calcium monohydraté, alors qu'*a priori*, il a précipité. Par contre, le pic principal d'ettringite semble être dédoublé, ce qui pourrait suggérer la présence d'une nouvelle phase ayant des caractéristiques proches de l'ettringite (une ettringite substituée ?). Ces diffractogrammes montrent cependant, qu'il n'y a pas eu de changement significatif de la minéralogie de la pâte altérée à 20°C au cours du temps, dans le sens où ce sont les mêmes phases de C-S-H, ettringite et portlandite qui sont majoritairement détectées. Du moment où, cette « potentielle nouvelle phase d'ettringite » n'a pas pu être correctement caractérisée, nous ne pouvons pas réellement conclure. C'est pourquoi, plusieurs hypothèses subsistent pour expliquer **l'augmentation des valeurs de R_d à 20°C avec le temps qui peut être assimilée, soit à l'augmentation de la proportion d'ettringite dans la pâte, soit à la formation d'une phase d'ettringite substituée, soit à la diffusion du sélénite dans le solide.**

La diminution des valeurs de R_d à 70°C avec le temps de contact pourrait être cohérente avec une évolution de la minéralogie. On pourrait alors penser à une éventuelle carbonatation de la pâte de ciment au cours du temps. A ce stade et puisque nous n'avons pas pu obtenir une caractérisation du solide après nos expériences de rétention à 70°C, nous ne pouvons attribuer l'effet de la température qu'à une baisse d'affinité du sélénite pour

les pâtes altérées. Cependant, cette diminution des valeurs de R_d avec le temps de contact n'a été observée que dans le cas de la jennite à 70°C (mais ni pour l'ettringite ni pour l'hydrogrenat). Pour expliquer ce comportement en température, nous émettons l'hypothèse suivante : **la diminution des valeurs de R_d à 70°C avec le temps pourrait être corrélée à une diminution des surfaces spécifiques des C-S-H** (donc à une augmentation de la cristallinité des C-S-H avec le temps de contact). En effet, dans la pâte de ciment, les C-S-H pourrait ne pas être totalement cristallisés au démarrage de l'expérience de sorption. Ainsi, plus le temps de contact augmente, plus les C-S-H présents dans le matériau cristallisent, plus la surface spécifique totale diminue donc plus les valeurs de R_d diminuent (les valeurs de R_d diminuent environ d'un facteur 4 en 105 jours de contact). Cette hypothèse n'a pu être confirmée ni par une mesure de surface spécifique ni par une quantification du rapport phases amorphes sur phases cristallisées (par DRX quantitative par exemple). Cependant, elle peut être appliquée aux phases pures de C-S-H, où le même comportement a été observé pour la jennite en fonction du temps (les valeurs de R_d diminuent environ d'un facteur 5 en 65 jours de contact).

c. *Etude de la réversibilité de la rétention de Se(IV) par les pâtes de ciment altérées*

Pour la pâte de ciment altérée à 20°C, nous avons étudié la réversibilité de rétention du sélénite. Les résultats obtenus sont représentés par le graphique de la Figure 81.

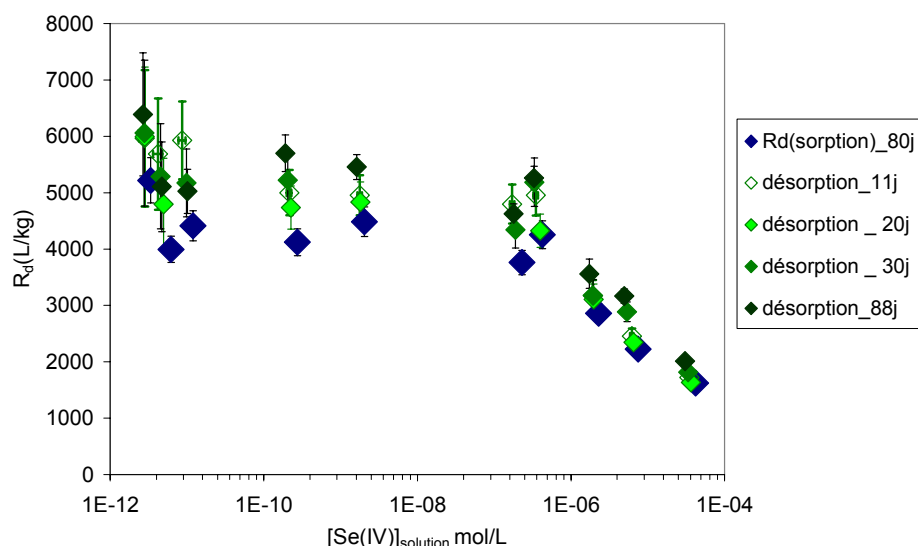


Figure 81 : Etude de la réversibilité de rétention pour Se(IV) / CIM1/20-20_alt20.

Nous avons étudié la réversibilité de rétention du sélénite à 20°C pour l'échantillon CIM1/20-20_alt20 et pour des temps de contact de 11 à 88 jours. Plus le temps de contact est long et plus les valeurs de R_d observées s'éloignent de l'isotherme initiale. Ce résultat peut être lié à un processus de rétention irréversible ou du moins avec une cinétique très lente, comme pour l'ettringite. Ainsi, on pourrait suggérer une incorporation du sélénite par le solide comme processus d'immobilisation à température ambiante.

En ce qui concerne le système à 70°C, nous n'avons pas pu contrôler sa réversibilité car pour les temps de contact les plus longs, il y avait trop d'évaporation des solutions. Le manque de contrôle du système aurait pu alors biaiser l'évaluation de la concentration initiale retenue par le solide *via* une précipitation éventuelle.

7.3. Modélisation du système « Se(IV) / pâte de ciment altérée » en fonction de la température

a. Isothermes linéaires, de Freundlich ou de Langmuir ?

Si on considère le modèle de l'isotherme linéaire pour représenter l'évolution des valeurs de R_d , on obtient alors une valeur constante de R_d de 4 500 L/kg pour CIM1/20-20_alt20 et 1 200 L/Kg pour CIM3/70-70_alt70. Compte tenu de l'allure des isothermes obtenues, ce modèle de rétention n'est pas satisfaisant car ne décrit pas le comportement de Se(IV) pour les plus fortes concentrations en sélénite. Comme pour les phases pures, nous avons testé le modèle de Freundlich qui n'est pas satisfaisant, compte tenu de l'allure des isothermes. Nous avons alors **utilisé le modèle de Langmuir afin d'illustrer et de quantifier la saturation de(s) site(s) de rétention**. La figure suivante représente la comparaison entre les valeurs expérimentales et des valeurs calculées par le modèle de Langmuir.

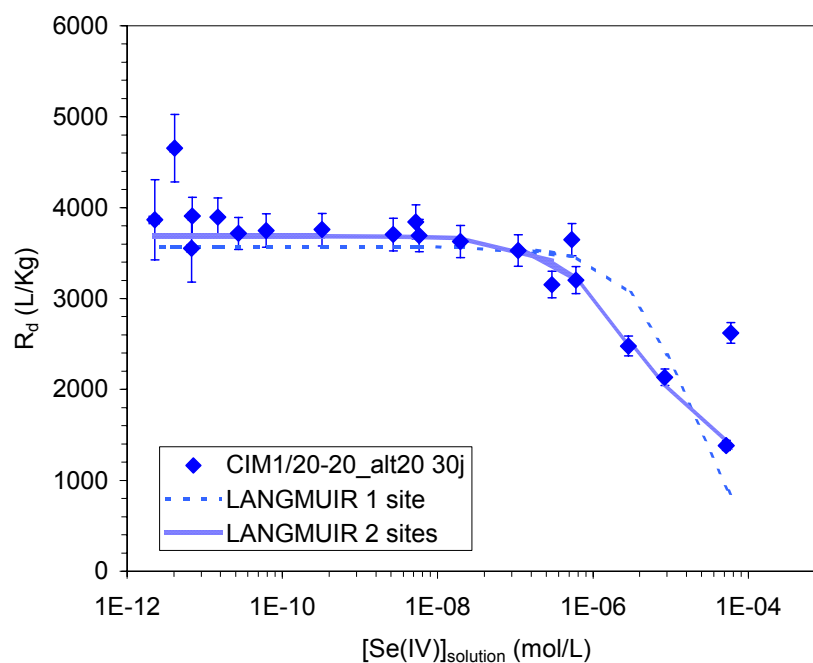


Figure 82 : Comparaison des données expérimentales avec les valeurs calculées par le modèle de Langmuir pour le système « Se(IV) -CIM1/20-20_alt20 ».

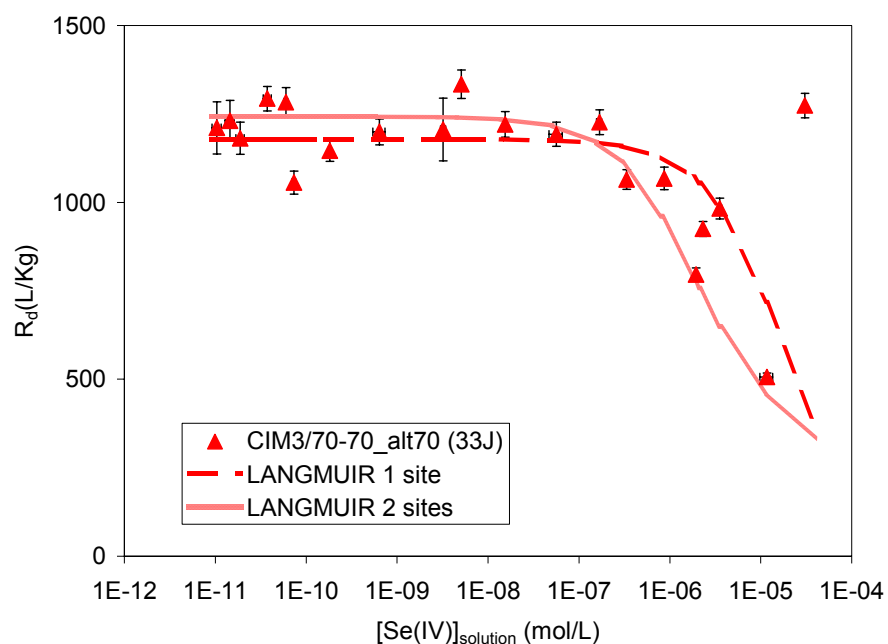


Figure 83 : Comparaison des données expérimentales avec les valeurs calculées par le modèle de Langmuir pour le système « Se(IV) –CIM3/70-70_alt70 ».

Tableau 30 : Valeurs des paramètres calculés pour CIM1/20-20-alt20 à l'aide du modèle de Langmuir pour 1 site et 2 sites de rétention.

		CIM1/20-20_alt20	CIM3/70-70_alt70
Temps de contact (j)		30	33
1 site	K_{ads} (L/mol)	$6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$
	C_{max} (mol/kg)	$7 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
2 sites	K_1 (L/mol)	$6 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$
	C_1 (mol/kg)	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	K_2 (L/mol)	$7 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$
	C_2 (mol/kg)	$3 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$

D'après les Figure 82 et Figure 83, **nous avons mis en évidence qu'il existe au moins un site de rétention pour expliquer l'affinité du sélénite pour la pâte de ciment altérée quelle que soit la température d'altération.**

Pour ces simulations, nous avons, dans un premier temps, cherché les paramètres de Langmuir pour la pâte altérée à 20°C. Puis, nous avons fixé les valeurs des paramètres K et déterminé les valeurs des paramètres C_1 et C_2 pour l'échantillon altéré à 70°C.

Le Tableau 30 regroupe les valeurs des paramètres déterminées par le modèle de Langmuir pour CIM1/20-20_alt20 et CIM3/70-70_alt70 et pour un et deux sites de rétention.

Les valeurs du Tableau 30 indiquent la présence d'un site de forte affinité à faible capacité et un site de faible affinité à forte capacité. Comme pour les phases pures, il a donc été possible de simuler les données expérimentales pour la pâte de ciment altérée à 20°C et à 70°C par ce modèle. Etant donné que nous avons fixé les paramètres K en fonction de la température, il en résulte que l'effet de la température sur le système de rétention « Se(IV)-CIM3/70-70_alt70 » diminue la concentration des sites de rétention. Ce résultat est cohérent avec la caractérisation du solide, où nous avons observé une diminution de la surface spécifique avec la température d'altération.

Le modèle type Langmuir permet donc d'avoir des paramètres quantifiant la rétention du sélénite dans les différents matériaux cimentaires étudiés. Toutefois, il reste limité quant aux systèmes plus complexes puisqu'il ne permet ni de tenir compte de la chimie en solution, ni d'orienter la compréhension des mécanismes de rétention qui interviennent (échange d'ions, complexation de surface...).

b. Tests de l'additivité par le modèle de Langmuir

Afin de construire un modèle de rétention, nous nous sommes basés sur la quantification des phases pures de la pâte de ciment altérée. Ainsi, à 20°C, nous avons obtenu : **50% de jennite, 9% de portlandite, 13% d'ettringite, 12% de C_3FH_6 , 10% d'hydrogrenat et 7% d'hydrotalcite.** De même, nous avons obtenu pour la pâte altérée à 70°C, **46% d'afwillite, 16% de portlandite, 8% d'ettringite, 12% de C_3FH_6 , 11% d'hydrogrenat et 6% d'hydrotalcite.**

D'après nos résultats expérimentaux, nous n'avons considéré dans la modélisation que les phases pour qui le sélénite présente le plus d'affinité, soit : les **C-S-H, l'ettringite et l'hydrogrenat**. Les autres phases ont été considérées comme minoritaires vis-à-vis de la rétention du sélénite.

Le principe d'additivité, en utilisant le modèle de Langmuir, consiste à identifier le nombre de sites potentiel et à attribuer les paramètres K_i et C_i en fonction de la proportion massique des phases considérées.

Remarque : En toute rigueur, pour pouvoir appliquer l'additivité des phases pures, il faut s'affranchir des effets de la chimie en solution. Ainsi, l'acquisition des données de rétention aurait dû être effectuée en utilisant une même eau d'équilibre pour les phases pures et pour la pâte de ciment altérée. Dans notre cas, nous avons préféré utiliser les eaux de synthèse afin de perturber le moins possible nos solides.

La figure suivante représente la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats d'un test d'additivité utilisant le modèle de Langmuir.

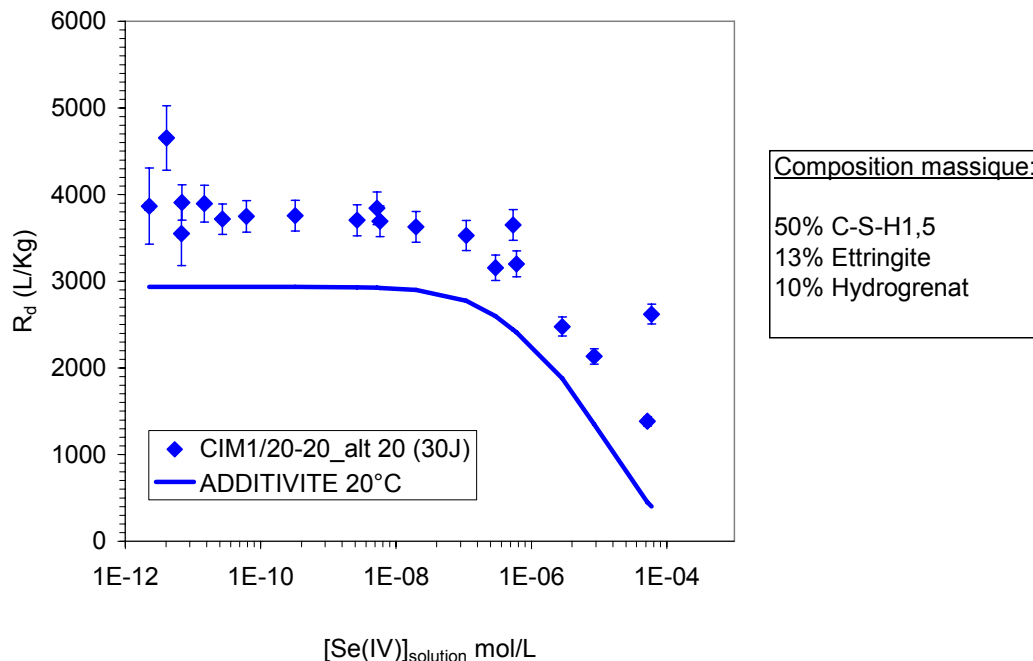


Figure 84 : Comparaison entre les données expérimentales et les données modélisées par Langmuir pour CIM1/20-20_alt20.

Aux faibles concentrations, c'est pour la phase d'hydrogrenat que le sélénite a la plus forte affinité. Ainsi, une mauvaise détermination des paramètres de Langmuir pour cette phase (donc pour des données expérimentales incomplètes) influence directement le début de l'isotherme modélisée. Comme nous l'avons noté précédemment, les données expérimentales concernant la phase d'hydrogrenat ne sont pas suffisamment complètes pour décrire correctement la saturation d'un site de rétention et encore moins la saturation de plusieurs sites de rétention. En particulier, le site de plus faible capacité à forte affinité de l'hydrogrenat est celui qui pourrait expliquer le plateau de l'isotherme de la pâte altérée.

Ainsi, pour cette simulation, nous avons considéré la composition massique des principales phases cimentaires calculée par notre calcul thermodynamique. Comme, nous avons considéré que seules les phases de C-S-H, ettringite et hydrogrenat entraînent en jeu dans l'affinité du sélénite, nous avons fixé à 0 les concentrations de sites pour les phases de C_3FH_6 , portlandite et hydrotalcite. Le résultat obtenu montre des valeurs de R_d inférieures d'un facteur 1,3 aux valeurs expérimentales. **Cependant, compte tenu des différentes compositions des eaux d'équilibre des systèmes cimentaires étudiés, on peut dire que les valeurs de R_d calculées sont en bon accord avec les valeurs de R_d expérimentales : le modèle additif est donc applicable pour cet échantillon altéré à 20°C.**

Nous avons procédé par analogie pour la pâte de ciment altérée à 70°C. La figure suivante illustre nos résultats expérimentaux comparés aux données modélisées. De la même manière que pour la pâte altérée à 20°C, utiliser 2 sites de rétention pour chacune des phases pures permettrait de majorer les valeurs de R_d pour les faibles concentrations en sélénite. Cependant, comme pour l'échantillon altéré à 20°C, nous n'avons considéré que trois sites de rétention (pour la jennite, l'hydrogrenat et pour l'ettringite). Ainsi, nous avons testé l'additivité en utilisant le modèle de Langmuir pour la composition de pâte de ciment

préalablement calculée. Les résultats de cette simulation sont regroupés dans la figure suivante.

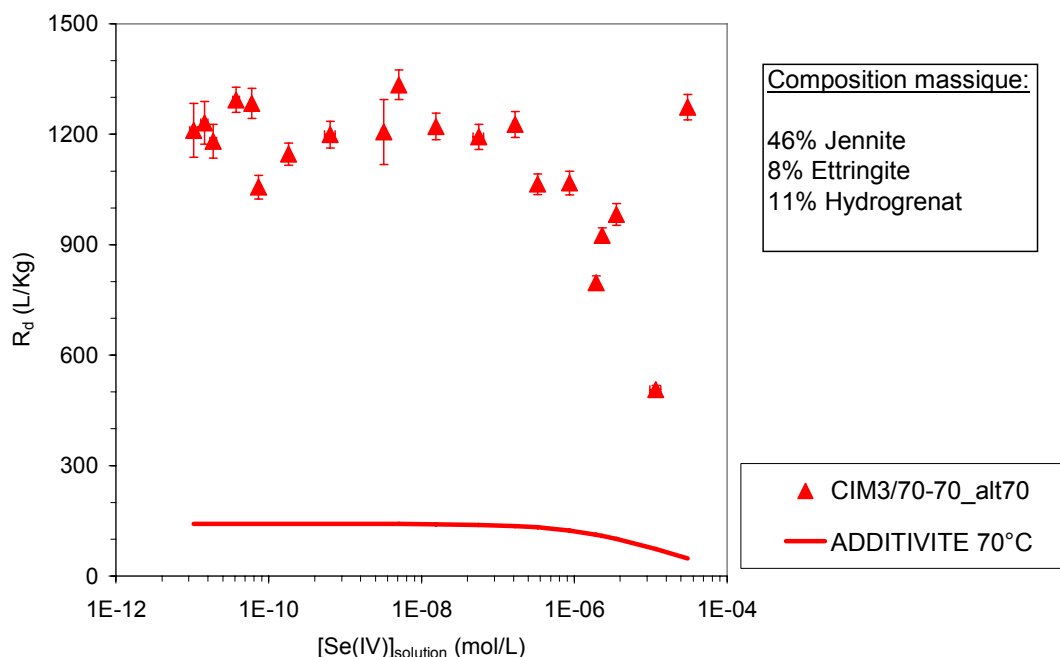


Figure 85 : Comparaison entre les données expérimentales et les données modélisées par Langmuir pour CIM3/70-70_alt70.

Comme le montre la Figure 85, **le modèle additif ne s'applique pas. Les valeurs de R_d calculées sont presque neuf fois inférieures aux données expérimentales.**

Nous avons donc montré que le modèle additif utilisé basé sur le modèle de Langmuir est satisfaisant pour décrire nos données de rétention des pâtes de ciment altérées à 20°C mais ne l'est pas à 70°C. Plusieurs explications sont possibles.

- o La composition de la pâte de ciment altérée n'est pas juste. Il existe une phase amorphe non détectée par les techniques utilisées de caractérisation du solide qui expliquerait à elle seule la rétention du sélénite à 70°C.
- o Les caractéristiques des phases cimentaires sont modifiées lorsqu'elles sont présentes dans la pâte de ciment. Par exemple, l'ettringite se caractérise par des aiguilles plus fines dans la pâte de ciment altérée qu'en phase pure (surface spécifique différente).
- o Les effets de chimie en solution n'ont pas été pris en compte (effet de pH, des ions compétiteurs tel que le sulfate, la présence du calcium, de l'aluminium...). Il serait intéressant de réaliser les isothermes des phases pures au contact des mêmes eaux d'équilibre des pâtes de ciment.

De ces hypothèses, la dernière semble être celle qui a le plus d'influence quant à l'écart entre la prédiction et les mesures expérimentales. Il semble donc qu'un modèle additif (du

moins à 70°C) ne peut pas se construire uniquement sur les fractions massiques des minéraux constitutifs et qu'il doit également tenir compte de la chimie en solution.

8. CONCLUSIONS DES EFFETS DE TEMPERATURE SUR LA RETENTION DU SELENITE

Dans le cadre de cette thèse, nous avons mené une étude concernant la rétention du sélénite par les pâtes de ciment altérées et par les phases pures constitutives, en fonction de la température. Pour cela, nous avons acquis des données en termes de cinétique, d'isothermes de rétention et de réversibilité en fonction de la température pour des pâtes de ciment et pour les phases cimentaires pures. Les solides les plus sensibles à une modification minéralogique au cours du temps (ettringite et pâte de ciment altérée) ont pu être caractérisés après sorption. D'après ces résultats expérimentaux, nous avons pu extraire quelques tendances.

Quelle que soit la température, **le sélénite n'a pas d'affinité significative pour la portlandite** (constituant 7% de la pâte de ciment altérée). A température ambiante, **les valeurs de R_d mesurées pour les C-S-H** (constituant 50% de la masse de la pâte de ciment altérée) **sont moyennement significatives et augmentent en fonction du rapport C/S. Les plus fortes valeurs de R_d ont été obtenues pour l'ettringite** (constituant 8% de la pâte de ciment) **et pour l'hydrogrenat** (constituant 10% de la pâte de ciment). Ces tendances sont en accord avec la littérature. La température influence la rétention du sélénite par les phases pures. **Dans tous les cas, les valeurs de R_d sont plus faibles à 70°C par rapport à celles obtenues à 20°C.** Quelle que soit la phase pure étudiée et quelle que soit la température, nous avons mis en évidence l'existence de site(s) de rétention qui se sature(nt) lors de l'augmentation de la concentration en sélénite.

Le modèle de Langmuir a été utilisé pour décrire les données des phases pures. A l'exception de l'hydrogrenat, où, par manque de données expérimentales complémentaires, le modèle de l'isotherme linéaire a été appliqué. Dans tous les cas, nous avons mis en évidence qu'au moins un site de rétention peut suffire pour décrire nos résultats expérimentaux, et ce, quelle que soit la température étudiée. En ce qui concerne les pâtes de ciment altérées, la même allure des isothermes que pour les phases pures a été observée. Nous avons testé le modèle d'additivité des affinités spécifiques de chaque phase pure constitutive. A 20°C, le modèle ne montre qu'un écart de 30% entre les valeurs modélisées et les valeurs expérimentales tandis qu'à 70°C, nous n'avons pas pu aboutir à un modèle prédictif (écart d'un facteur 10). Les effets de chimie en solution n'ont pas été pris en compte (effet de pH, des ions compétiteurs tel que le sulfate, la présence du calcium, de l'aluminium...) afin de réduire ces écarts. Les isothermes des phases pures auraient dû être acquises dans les eaux d'équilibre des pâtes de ciment. **Une approche mécanistique de la rétention du sélénite par ces matériaux cimentaires devrait donc être envisagée.**

CHAPITRE 4 : Vers une approche mécanistique de la rétention du sélénite par les matériaux cimentaires en fonction de la température

Il existe deux types de modèles thermodynamiques qui utilisent la loi d'action de masse : les **modèles de complexation de surface** et la **théorie des échangeurs d'ions**. Ces deux types de modèles diffèrent principalement par leur approche de l'interface solide - solution. La théorie des échangeurs d'ions suppose l'électroneutralité globale de la phase solide et de la phase liquide (aspect macroscopique) tandis que les modèles de complexation de surface considèrent que les complexes de surface formés peuvent être des espèces globalement non neutres (aspect microscopique).

Ainsi, considérant la nature des données expérimentales recueillies et des systèmes étudiés, une interprétation des résultats à l'aide d'un modèle moléculaire a été privilégiée. **Nous avons fait le choix de retenir le modèle de complexation de surface.** Le modèle de complexation de surface est décrit plus en détail en *annexe 6*. Les mécanismes de surface ont aussi été envisagés par certains auteurs pour expliquer la rétention du sélénite par les matériaux cimentaires. Ainsi, Baur *et al.* ([BAU03]) et Sugiyama *et al.* ([SUG99]) s'appuient sur des cinétiques rapides de rétention pour évoquer qu'un mécanisme de surface pouvait s'opérer tel que la complexation de surface ou l'échange d'ions.

Le code que nous avons utilisé pour modéliser les interactions entre le sélénite et la surface de nos matériaux cimentaires est le code géochimique PHREEQC qui intègre un modèle généralisé de double couche sans calcul explicite de la composition de la double couche ([DZO90]), un modèle électrostatique faisant intervenir la composition de la double couche diffuse ([BOR83]) et un modèle de complexation de surface non électrostatique ([DAV90]). Dans cette modélisation, le système est constitué d'une surface chargée en contact avec une solution électrolytique. Les paramètres d'entrées permettent de décrire précisément les caractéristiques du système étudié, notamment la température, le volume d'eau mis en jeu, les concentrations en ions introduites, la masse totale du solide, sa surface spécifique et sa densité de sites de rétention. Le modèle permet de tenir compte également de la solubilité des phases cimentaires dans le système mais aussi de la solubilité du sélénite (*via* la réaction de précipitation du sélénite de calcium hydraté). En ce qui concerne la solubilité du sélénite de calcium hydraté, nous avons utilisé la valeur $pK_s 6,4 \pm 0,25$ ([NEA05]). Ainsi, à partir des phases solides associées à une solution d'équilibre, des concentrations en sélénite introduites et des constantes de complexation choisies, le code calcule les activités des ions en solution et les concentrations des différentes espèces de surface. Par conséquent, cet outil permet d'obtenir des isothermes de rétention théoriques sur toute la gamme de concentration étudiée.

L'un des inconvénients du modèle de complexation de surface provient du nombre de paramètres ajustables. Par exemple, pour simuler la rétention d'une espèce par 2 sites de sorption distincts, le modèle doit disposer de 4 constantes d'équilibre, de 2 concentrations de site, de la surface spécifique du solide et de la masse prise en compte pour calculer la surface totale. Dans notre cas, la surface spécifique et la masse du solide sont des données expérimentales, donc fixées. **A priori, 6 paramètres sont donc à ajuster pour modéliser la rétention d'une espèce par deux sites de sorption distinct.** Pour les C-S-H, nous nous sommes basés sur les équilibres de surface proposés par Viallis ([VIA00]) afin de fixer 2 paramètres (la constante de déprotonation des sites silanols et la constante de sorption du calcium). A ce stade, à température ambiante et pour 2 sites de rétention, il reste 4 paramètres à ajuster. Nous avons alors arbitrairement fixé les quantités totales des sites aux

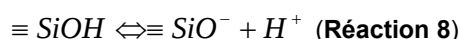
valeurs obtenues avec le modèle de Langmuir à 2 sites de rétention et fait varier les constantes de complexation jusqu'à obtenir des isothermes modélisées les plus proches de nos valeurs expérimentales.

1. VERS UNE MODELISATION MECANISTIQUE POUR LES C-S-H

1.1. Définition des équilibres de surface pour les C-S-H

Pour les C-S-H à température ambiante, nous avons considéré (comme pour la modélisation Langmuir) que **les mécanismes de sorption étaient identiques quel que soit le rapport C/S du C-S-H. Ainsi, seul le nombre de sites disponibles dans le solide pouvait différencier l'affinité du sélénite.**

Le point de départ de notre modélisation a donc été de choisir quel type de site pouvait interagir avec le sélénite. Suivant le modèle proposé par Viallis ([VIA00]) et Pointeau ([POI00]), basé sur le modèle de complexation de surface, les équilibres qui permettent de décrire la spéciation des sites de surface des C-S-H sont :

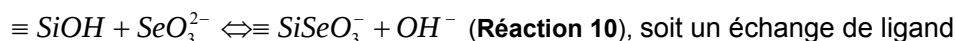


et



Pour les réactions (8) et (9), nous avons utilisé les valeurs des constantes déterminées par Viallis ([VIA00]). Compte tenu des concentrations en calcium et du pH de la solution, la distribution des sites de surfaces ($\equiv \text{SiOH}$, $\equiv \text{SiO}^-$ et $\equiv \text{SiOCa}^+$) ont été calculées par PHREEQC.

Une première série de simulations a été effectuée en prenant compte des équilibres faisant intervenir **un seul type de site via la formation de complexes monodentés**. Les réactions possibles entre les sites de surface et le sélénite seraient alors :



et/ou



L'espèce de surface $\equiv \text{SiO}^-$ n'a pas été retenue pour intervenir dans les mécanismes de rétention du sélénite de par sa charge négative.

En considérant les réactions (8), (9), (10) et (11) et en appliquant le modèle DLM, la loi d'action de masse incluant le terme électrostatique s'exprime de la manière suivante :

$$K_{1(25^\circ C)}^0 = -12,3 = \frac{\{ \equiv SiO^- \} (H^+)}{\{ \equiv SiOH \}} \exp\left(\frac{\Delta z F \Psi}{RT}\right)$$

$$K_{2(25^\circ C)}^0 = -9,4 = \frac{\{ \equiv SiOCa^+ \} (H^+)}{\{ \equiv SiOH \} (Ca^{2+})} \exp\left(\frac{\Delta z F \Psi}{RT}\right)$$

$$K_{3(25^\circ C)}^0 = \frac{\{ \equiv SiSeO^- \} (OH^-)}{\{ \equiv SiOH \} (SeO_3^{2-})} \exp\left(\frac{\Delta z F \Psi}{RT}\right)$$

$$K_{4(25^\circ C)}^0 = \frac{\{ \equiv SiOCaSeO^- \}}{\{ \equiv SiOCa^+ \} (SeO_3^{2-})} \exp\left(\frac{\Delta z F \Psi}{RT}\right)$$

Pour ces équations, les termes notés entre parenthèse correspondent à l'activité de l'espèce en solution, les termes notés entre accolade correspondent à la concentration des espèces de surfaces en moles par kg de solide, Δz est la différence de charge entre les espèces de surface (i.e. -1 pour la Réaction 8 et 10, +1 pour la Réaction 9 et -2 pour la Réaction 11), F est la constante de Faraday (96 484 Cmol⁻¹), R la constante des gaz parfaits (8,314 JK⁻¹mol⁻¹), T la température en K et Ψ le potentiel de surface (en V). L'activité des espèces de surface est assimilée à la concentration. **Les valeurs des constantes K₃ et K₄ sont dans ce système les paramètres que nous cherchons à déterminer.** Pour cela, on peut écrire le bilan matière pour ces espèces :

$$\{SiOH\}_{total} = \{SiOH\} + \{SiO^-\} + \{SiOCa^+\} + \{SiSeO_3^-\} + \{SiOCaSeO_3^-\}$$

$$\{SeO_3\}_{total} = \{SiSeO_3^-\} + \{SiOCaSeO_3^-\} + (SeO_3^{2-})$$

En d'autre termes :

$$\{SiOCa^+\} = \frac{K_2 \{SiOH\} (Ca^{2+})}{(H^+)} \exp(-A)$$

$$\{SiO^-\} = \frac{K_1 \{SiOH\}}{(H^+)} \exp(A)$$

$$\{SiSeO_3^-\} = \frac{K_3 \{SiOH\} (SeO_3^{2-})}{(OH^-)} \exp(A)$$

$$\{SiOCaSeO_3^-\} = K_4 \{SiOCa^+\} (SeO_3^{2-}) \exp(2A) = \frac{K_4 K_2 \{SiOH\} (Ca^{2+}) (SeO_3^{2-})}{(H^+)} \exp(A)$$

$$(SeO_3^{2-}) = \{SeO_3\}_{total} - \{SiSeO_3^-\} - \{SiOCaSeO_3^-\}$$

$$\{SiOH\} = \frac{\{SiOH\}_{total}}{1 + \frac{K_1}{(H^+)} \exp(A) + \frac{K_2 (Ca^{2+})}{(H^+)} \exp(-A) + \frac{K_3 (SeO_3^{2-})}{(OH^-)} \exp(A) + \frac{K_4 K_2 (Ca^{2+}) (SeO_3^{2-})}{(H^+)} \exp(A)}$$

$$A = \frac{F\Psi}{RT}$$

Dans ce système d'équations, l'une des principales inconnues est le potentiel de surface. Pour cela, le code géochimique utilise la théorie de Gouy-Chapman qui relie la charge de surface (σ en Cm⁻²) au potentiel de surface selon les relations suivantes :

$$\sigma = F \left(\frac{-\{SiO^-\} + \{SiOCa^+\} - \{SiSeO_3^-\} - \{SiOCaSeO_3^-\}}{S_s m} \right)$$

$$\sigma = \sqrt{8000 \varepsilon \varepsilon_0 RTI} \sinh\left(\frac{zF\Psi}{2RT}\right)$$

Dans ces relations, le terme S_s correspond à la surface spécifique (m^2g^{-1}), m à la masse de solide considéré, ε à la constante électrique de l'eau (terme sans dimension et égal à 78,5) ε_0 représente la permittivité du vide ($8,854 \cdot 10^{-12} CV^{-1}m^{-1}$) et le terme I correspond à la force ionique de l'électrolyte.

Notons que pour le modèle d'adsorption non électrostatique (noté NEM), le potentiel de surface vaut zéro ce qui amène une grande simplification des équations à résoudre, sans pour autant changer les équilibres de surface qui sont supposés se produire pour définir la rétention du sélénite. Ce modèle sera testé lors pour nos simulations.

En supposant que les valeurs des constantes K_1 et K_2 sont connues, les paramètres à ajuster dans le modèle sont le nombre total de sites disponibles ($\{SiOH\}_{total}$), la valeur de la constante K_3 et la valeur de la constante K_4 .

1.2. Modélisation à un site de rétention pour les C-S-H

a. A température ambiante

Une première série de simulations a été effectuée en prenant en compte les équilibres définis précédemment. Pour fixer le nombre de sites disponibles, deux solutions s'offraient à nous : utiliser les concentrations de sites déterminées par la modélisation Langmuir à 1 site ou utiliser les concentrations de sites théoriques par le modèle structurale proposé par Viallis ([VIA00]).

Pour déterminer la concentration de sites théoriques, Viallis ([VIA00]) considère 3 sites réactifs dont 2 sites silanols pour une surface totale de $41\text{\AA}$ et une surface spécifique estimée à $500 m^2/g$. La concentration de sites est alors de $4,05 \text{ mol/Kg}$ pour le C-S-H étudié.

Dans notre cas, si on procède de la même manière et en considérant nos surfaces spécifiques mesurées, on aura :

- o pour le C-S-H1,5/20-20, $[site]_{théorique} = 8,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol/Kg}$ ($[site]_{Langmuir} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/Kg}$)
- o pour le C-S-H1,5/70-70, $[site]_{théorique} = 6,9 \cdot 10^{-1} \text{ mol/Kg}$ ($[site]_{Langmuir} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/Kg}$)
- o pour le C-S-H0,9/20-20, $[site]_{théorique} = 1,9 \cdot 10^{-1} \text{ mol/Kg}$ ($[site]_{Langmuir} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/Kg}$)

La figure suivante permet de comparer les résultats calculés à partir de la concentration de sites théoriques de ceux calculés à partir du modèle de Langmuir.

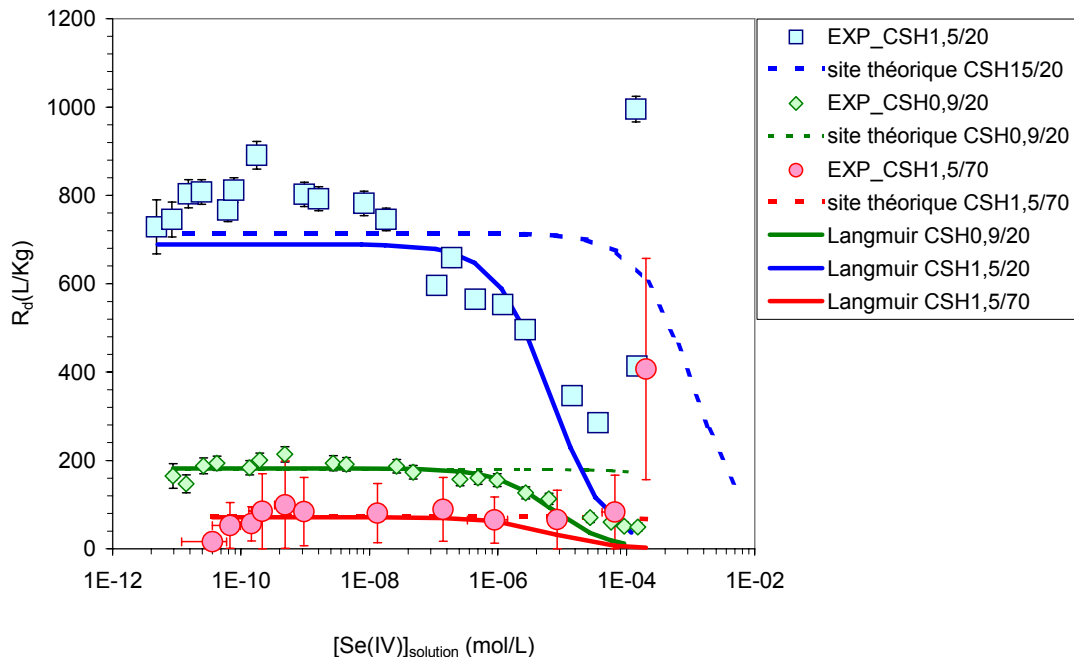


Figure 86 : Comparaison des valeurs modélisées à partir des sites théoriques et des sites intervenant dans l'équation de Langmuir pour les C-S-H en fonction de la température.

Les concentrations de sites théoriques sont plus élevées que celle obtenues dans notre étude par Langmuir. On peut alors suggérer que les sites théoriques correspondent à la totalité des sites disponibles et comprennent les sites déterminés à partir du modèle de Langmuir. Dans le cas de la rétention du sélénite, seuls les « sites de Langmuir » sont accessibles. Lorsqu'ils sont saturés, on n'atteint pas les autres sites disponibles à cause de la précipitation du sélénite de calcium monohydraté.

Le nombre de sites disponibles ($\{SiOH\}_{total}$, paramètre d'entrée dans PHREEQC en mole) qui a été pris en compte pour la suite des modélisations a été fixé à l'aide des résultats que nous avons obtenus avec le modèle de Langmuir à 1 site. Sachant que C_{max} s'exprime en mol/kg, le nombre de mole de site a été obtenu en multipliant C_{max} par la masse de solide considéré.

La série de données concernant le C-S-H1,5/20-20 a été le point de départ de toutes nos séries de simulation car elle représente la série ayant le plus de points expérimentaux et est celle qui met le plus en évidence le phénomène de saturation de site. En se basant sur la constante obtenue par la modélisation Langmuir, nous avons fait varier les valeurs de K_3 et de K_4 jusqu'à obtenir la meilleure simulation pour le C-S-H1,5/20-20.

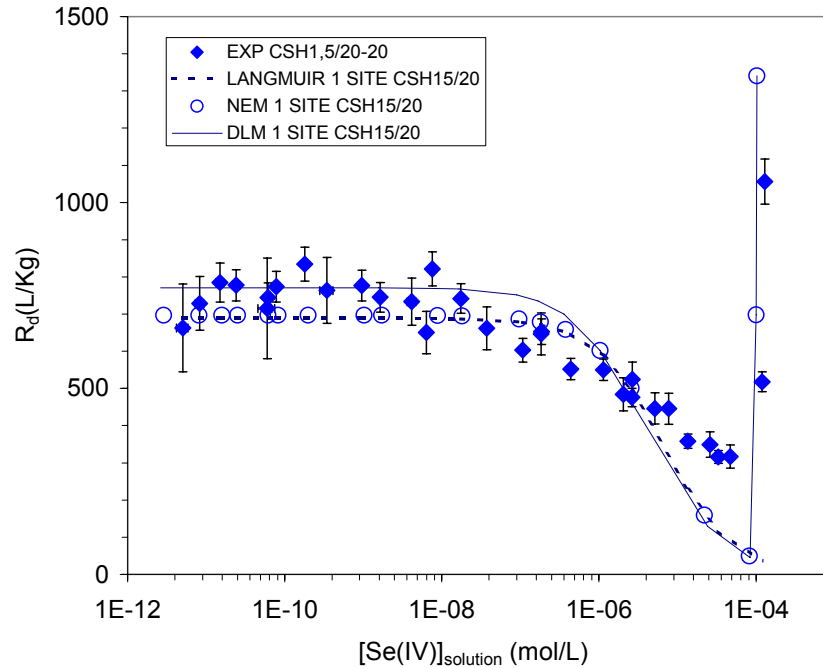


Figure 87 : Comparaison des essais de modélisation (en utilisant le modèle DLM, NEM et Langmuir) à 1 site de rétention du sélénite par le C-S-H1,5/20-20.

La Figure 87 montre que quel que soit le modèle utilisé, il est possible d'obtenir une valeur de K_3 et de K_4 pour laquelle nos valeurs modélisées sont comparables à celle obtenues par Langmuir pour un seul site de sorption (*i.e.* valeurs dont la somme des moindres carrés avec les valeurs expérimentales est minimale).

Lorsque le terme électrostatique est négligé (utilisation du modèle NEM) sur l'évolution du R_d en fonction de la concentration en sélénite en solution, nous avons dû rectifier la valeur de la constante K_4 (Cf. le tableau suivant pour les valeurs choisies). La différence entre les valeurs des constantes n'est pas importante et peut être assimilée à l'erreur sur la valeur des constantes.

Avec ou sans terme électrostatique, les valeurs modélisées sont comparables lorsqu'on ne considère qu'un seul site de rétention via le modèle de Langmuir.

Tableau 31 : Constantes et équilibres utilisés pour les essais de modélisation à un site de rétention pour les C-S-H à température ambiante.

$\{\equiv SiOH\}_{total}$ (mol/Kg)		Equilibre de rétention	$\log K_{25^{\circ}C}^0$	Modèle
C-S-H1,5/20-20	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$\equiv SiOCa^{+} + SeO_3^{2-} \Leftrightarrow \equiv SiOCaSeO_3^{-}$	5,5	DLM
		$\equiv SiOH + SeO_3^{2-} \Leftrightarrow \equiv SiSeO_3^{-} + OH^{-}$	3,3	
		$\equiv SiOCa^{+} + SeO_3^{2-} \Leftrightarrow \equiv SiOCaSeO_3^{-}$	5,6	NEM
		$\equiv SiOH + SeO_3^{2-} \Leftrightarrow \equiv SiSeO_3^{-} + OH^{-}$	3,3	
C-S-H0,9/20-20	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$\equiv SiOCa^{+} + SeO_3^{2-} \Leftrightarrow \equiv SiOCaSeO_3^{-}$	6,0	DLM
		$\equiv SiOH + SeO_3^{2-} \Leftrightarrow \equiv SiSeO_3^{-} + OH^{-}$	2,5	
		$\equiv SiOCa^{+} + SeO_3^{2-} \Leftrightarrow \equiv SiOCaSeO_3^{-}$	6,0	NEM
		$\equiv SiOH + SeO_3^{2-} \Leftrightarrow \equiv SiSeO_3^{-} + OH^{-}$	2,5	

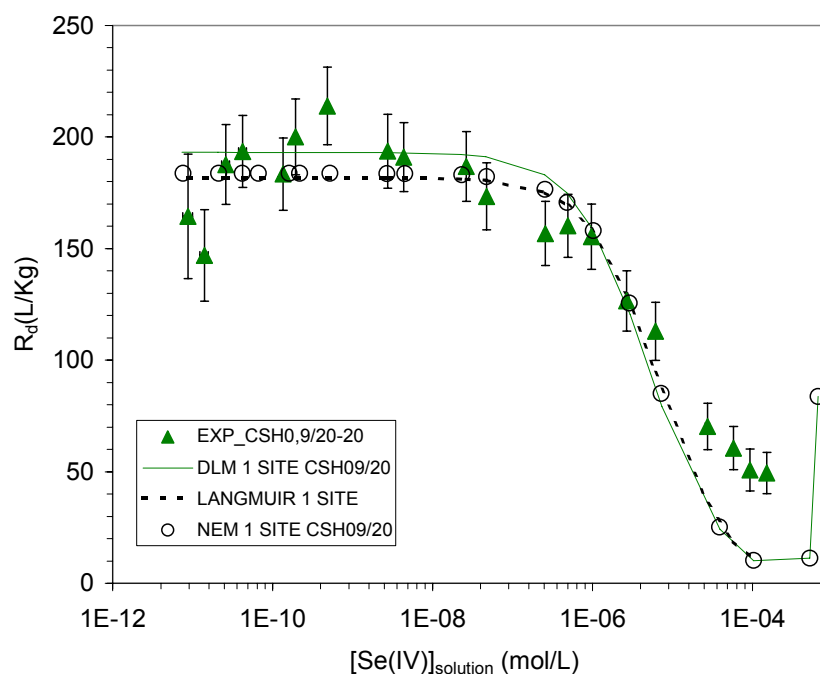


Figure 88 : Comparaison des valeurs obtenues en fonction du modèle utilisé (DLM, NEM ou Langmuir) pour 1 site de sorption et pour le C-S-H0,9/20-20.

Pour la Figure 88, nous avons suivi la même démarche afin de déterminer le type de modèle à choisir pour le C-S-H0,9/20-20. Pour cet échantillon, le modèle n'a pu aboutir qu'en modifiant les valeurs des constantes K_3 et K_4 . En effet, en utilisant les valeurs des constantes prises pour le C-S-H1,5/20-20, les valeurs de R_d calculées pour le C-S-H0,9/20-20 sont beaucoup plus élevées que celles obtenues expérimentalement. L'écart entre les valeurs pourrait être assimilé à l'erreur sur la constante de complexation. Par contre, tout comme pour le C-S-H1,5/20-20, il est difficile de choisir le modèle à appliquer car dans les deux cas (DLM et NEM) les simulations sont comparables.

b. Extrapolation à 70°C

L'étape suivante de notre modélisation de la rétention du sélénite par les C-S-H a été d'extrapoler à 70°C le modèle obtenu pour le C-S-H1,5/20-20 (Cf. Tableau 32). Pour cela, il a fallu déterminer la valeur des ΔH° .

Tableau 32 : Equilibres et constantes proposés pour le modèle de rétention du C-S-H à 70°C.

	Modèle	Sites de surface	{site} (mol/Kg)	$\log K_{25^\circ C}^0$	ΔH° (KJ/mol)
C-S-H1,5/70-70	DLM	$\equiv SiOCaSeO_3^-$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	5,5	0
		$\equiv SiSeO_3^-$		3,3	-27
	NEM	$\equiv SiOCaSeO_3^-$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	5,6	0
		$\equiv SiSeO_3^-$		3,3	-27

La figure suivante représente la comparaison entre les données expérimentales et les données modélisées à température ambiante et à 70°C pour les C-S-H de C/S 1,5.

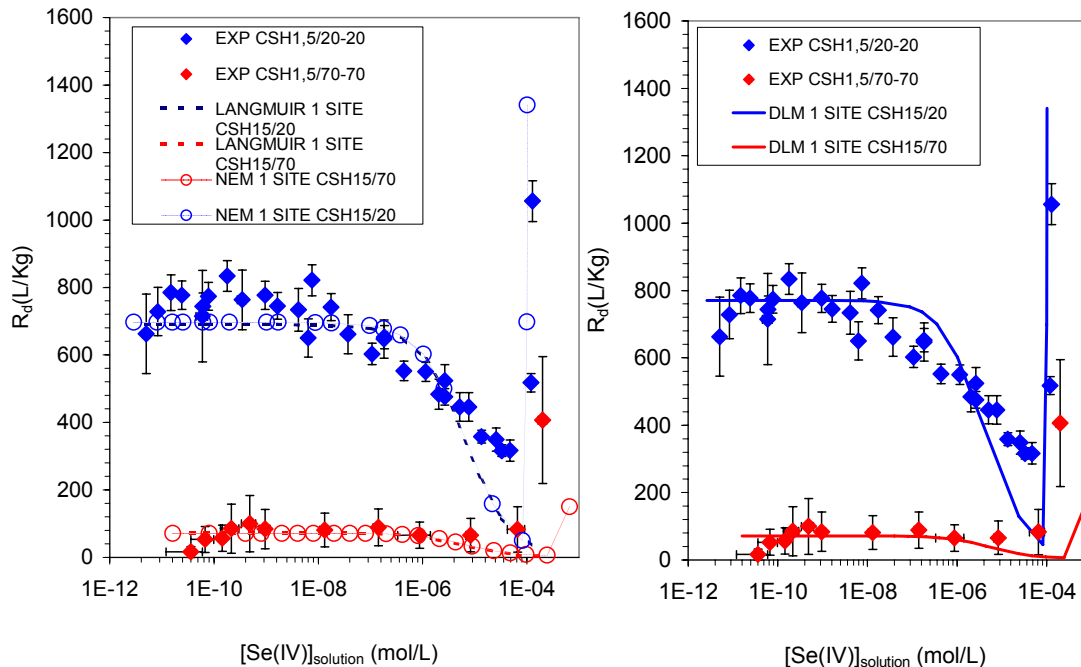


Figure 89 : Comparaison des données expérimentales et modélisées en fonction de la température et du modèle utilisé pour les C-S-H1,5.

Comme pour le C-S-H1,5/20-20, nous avons testé les deux modèles ayant pour particularité de faire intervenir ou non le terme électrostatique. Compte tenu des mesures de potentiel zéta obtenues par plusieurs auteurs à température ambiante ([NAC98], [VIA00]), il est clair que le terme électrostatique joue un rôle dans les mécanismes de sorption *via* la spéciation des sites de surface. Il serait alors plus judicieux de choisir le modèle de la couche diffuse avec le terme électrostatique (DLM). Pour nos résultats expérimentaux et quelle que soit la température, les deux modèles sont équivalents lorsqu'on ne considère qu'un seul site de rétention. Dans le modèle proposé, **l'effet de la température sur la sorption du sélénite par les C-S-H intervient principalement sur la diminution de la concentration du site** (ce qui est cohérent avec la cristallisation du C-S-H et avec la diminution de la surface spécifique) **et une valeur de ΔH° non nulle pour l'équilibre de plus faible affinité.**

Quel que le soit le modèle utilisé (NEM ou DLM), quel que soit le rapport C/S et quelle que soit la température, **les essais de modélisation avec un site de sorption reflètent donc globalement les valeurs de R_d , surtout pour les plus faibles concentrations en sélénite.** Pour les concentrations en sélénite voisines du front de précipitation du sélénite de calcium monohydraté, les valeurs modélisées sont plus faibles que les valeurs expérimentales, ce qui pourrait être expliqué **par une précipitation de surface du sélénite et/ou à la présence d'un deuxième site de sorption.**

Le paragraphe suivant traite de ce deuxième cas : la présence de deux sites de rétention pour expliquer les résultats expérimentaux des C-S-H.

1.3. Modélisation à deux sites de rétention pour les C-S-H

Pour la deuxième série de simulations, nous avons pris en compte **deux sites de rétention**. Les équilibres que nous avons alors retenus sont les Réaction (10) et (11). Le Tableau 33 regroupe les valeurs des constantes utilisées pour tracer les Figure 90 et Figure 91.

Tableau 33 : Equilibres et constantes utilisés pour les simulations à 2 sites de rétention pour le système sélénite - C-S-H.

	Modèle	Sites de surface	{site} (mol/kg)	$\log K_{25^\circ\text{C}}^0$	ΔH° (kJ/mol)
C-S-H1,5/20-20	DLM	$\equiv \text{SiOCaSeO}_3^-$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	7,5	0
		$\equiv \text{SiSeO}_3^-$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	3,3	-27
	NEM	$\equiv \text{SiOCaSeO}_3^-$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	7,5	0
		$\equiv \text{SiSeO}_3^-$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	3,8	0
C-S-H1,5/70-70	DLM	$\equiv \text{SiOCaSeO}_3^-$	0	7,5	0
		$\equiv \text{SiSeO}_3^-$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	3,3	-27
	NEM	$\equiv \text{SiOCaSeO}_3^-$	0	7,5	0
		$\equiv \text{SiSeO}_3^-$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	3,3	-27
C-S-H0,9/20-20	DLM	$\equiv \text{SiOCaSeO}_3^-$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	7,8	0
		$\equiv \text{SiSeO}_3^-$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	1,9	0
	NEM	$\equiv \text{SiOCaSeO}_3^-$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	7,8	0
		$\equiv \text{SiSeO}_3^-$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	1,9	0

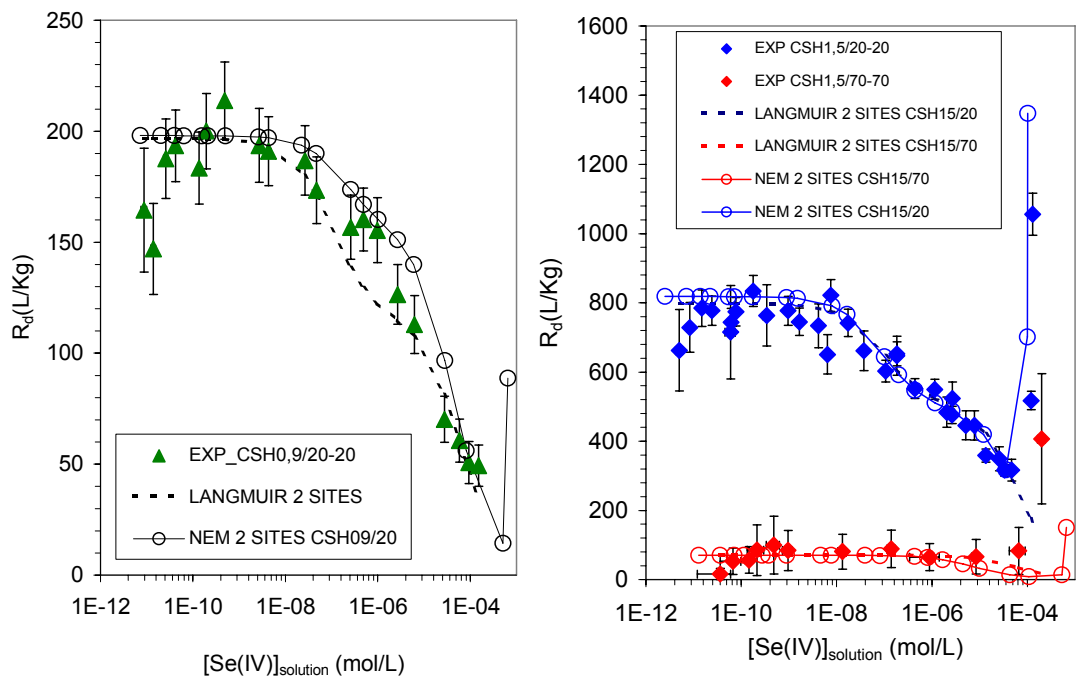


Figure 90 : Comparaison des résultats en fonction du modèle utilisé (Langmuir ou NEM), du C/S, de la température et pour 2 sites de rétention.

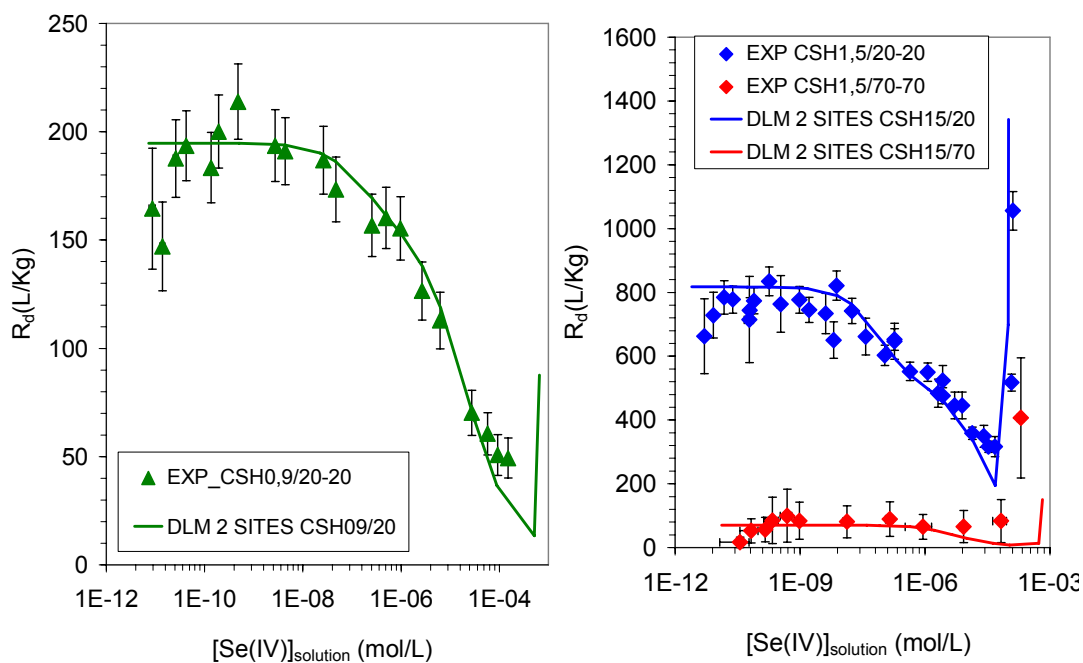


Figure 91 : Comparaison des résultats pour le modèle DLM en fonction du C/S et de la température pour 2 sites de rétention.

Pour le C-S-H_{1,5/20-20}, nous sommes partis des valeurs obtenues pour la modélisation à un site de rétention puis, nous avons ajusté les valeurs des constantes (Cf. Tableau 33) pour obtenir l'évolution la plus fidèle à celle des données expérimentales. Les concentrations de sites correspondent aux concentrations de sites obtenues par la modélisation Langmuir à 2 sites.

Pour le C-S-H_{1,5/70-70}, nous avons procédé de la même manière. Cependant, compte tenu de nos données expérimentales, nous ne pouvions raisonnablement pas attribuer 2 sites de rétention pour ce solide. Ainsi, nous avons fixé la concentration du site de forte affinité à 0 (Cf. Tableau 33).

Pour le C-S-H_{0,9/20-20}, nous avons procédé de la même manière. Cependant, il a fallu ajuster les valeurs des constantes de complexation pour obtenir les meilleures simulations (Cf. Tableau 33).

D'après la Figure 90 et la Figure 91, pour chacun des C-S-H, nous avons pu obtenir un jeu de constantes pour lesquelles le modèle reproduit les valeurs expérimentales, mais qui n'est pas prédictif. Les deux sites de rétention choisis pour le modèle devraient suffire pour simuler nos valeurs expérimentales. Cependant, **il manque des ajustements et des données de rétention supplémentaires pour trouver un jeu de constantes indépendantes du C/S et de la température, et ainsi, construire un modèle prédictif.**

Concernant le système sélénite - C-S-H à température ambiante, nous aurions pu ajouter un troisième site de rétention en formant par exemple un complexe bidenté avec le sélénite. Cependant, l'ajout d'un troisième site complique les équilibres et affaiblit le modèle proposé par l'ajustement d'une nouvelle constante.

C'est pourquoi, si on considère que les écarts entre les valeurs de constantes correspondent à leurs incertitudes, **le modèle à un site de rétention est retenu** compte tenu de nos données expérimentales. Nos essais de modélisation ne prétendent pas à rendre compte des processus de rétention mais à rendre compte des jeux de mesures et façon cohérente entre elles, suivant un principe d'équilibre chimique. Le modèle proposé n'est pas entièrement satisfaisant car il ne permet pas de simuler l'affinité du sélénite quel que soit le C-S-H. En effet, la valeur de la constante de complexation utilisée pour refléter l'échange de ligand est dépendante du rapport C/S et en particulier de la concentration en calcium. **A température ambiante, plus la concentration en calcium en solution est élevée et plus la valeur de R_d est importante.** Ochs *et al.* ([OCH01]) ont aussi fait cette constatation et ont proposé une relation mathématique reliant la valeur du R_d à la concentration en calcium en solution ou dans le solide. Ces auteurs ont alors proposé un mécanisme de rétention se basant sur la formation d'une solution-solide entre le sélénite et les C-S-H.

Pour conclure, le modèle que nous avons construit pour les phases de C-S-H reflète les données de rétention du sélénite que nous avons acquises expérimentalement. Se basant sur la complexation de surface (modèle de la couche diffuse), il fait intervenir un site de rétention menant à la formation des complexes de surface de type $SiOCaSeO_3^-$ et $SiSeO_3^-$.

Le modèle que nous proposons se veut cohérent vis-à-vis des résultats obtenus à partir de la modélisation de type Langmuir à un site. Il fait intervenir la surface spécifique, les caractéristiques des eaux d'équilibre et la température. Le modèle permet de mettre en évidence la meilleure affinité du sélénite pour le C-S-H_{1,5/20-20}. L'effet de la température reflète une diminution de la concentration du site. Pour chaque rapport C/S, un modèle a pu être proposé après ajustement des valeurs des constantes de complexation. Le modèle atteint ses limites lors de l'ajustement des constantes thermodynamiques de complexation.

La faiblesse de ce modèle repose sur le fait qu'il ne s'agit pas d'un modèle prédictif. En effet, nous n'avons pas pu aboutir à un seul jeu de constantes (commun aux trois C-S-H étudiés). La constante de complexation utilisée pour refléter l'échange de ligand est dépendante du rapport C/S. Néanmoins, ce modèle présente l'avantage de tenter de donner des pistes mécanistiques contrairement au modèle de Langmuir.

2. VERS UNE MODELISATION MECANISTIQUE POUR LES PHASES ALUMINATES

2.1. Complexation de surface pour l'ettringite ?

En se plaçant dans le cadre du **modèle de complexation de surface (modèle de la couche diffuse)**, nous avons tenté de décrire l'affinité du sélénite vis-à-vis de l'ettringite en fonction de la température.

Dans un premier temps, il a fallu décrire les sites de surface de l'ettringite. Contrairement aux C-S-H, les sites de surfaces de l'ettringite ne sont pas caractérisés dans la littérature. Afin d'avoir une estimation de ces sites compatible avec nos résultats, nous nous sommes basés sur deux principaux résultats de la littérature ([POI06] et [MOR06]). Des mesures de potentiel zéta sur l'ettringite à pH 11,5, Pointeau *et al.* ([POI06]) observent que **le potentiel de surface de l'ettringite est globalement positif (environ +30mV)**. Ce résultat est cohérent avec la forte affinité du sélénite pour cette phase pour le même pH.

Pour l'ettringite, plusieurs types de sites de surface pouvaient être considérés (Cf. Tableau 6), pour illustrer notre raisonnement, nous avons choisi **les sites de types aluminols**.

En première approximation, nous pouvons **assimiler la surface de l'ettringite à celle de l'alumine** (ainsi, nous avons utilisé les constantes d'acidité de l'alumine). Cette approximation est en toute rigueur fautive, puisque l'environnement des sites aluminols dans l'ettringite est différent de celui de ces mêmes sites dans l'alumine, ce qui est le cas entre les sites silanols des C-S-H et ceux de la silice. Cependant, sans caractérisation complète des sites de surface de l'ettringite (ce qui a été le cas pour les C-S-H), cette approximation est justifiée.

Morel *et al.* ([MOR06]) ont étudié les sites de surface de l'alumine γ par titrage acido-basique, afin de déterminer les constantes de protonation et déprotonation de l'alumine en fonction de la température (à 25°C et à 50°C). Les auteurs utilisent le modèle de complexation de surface (modèle de la couche diffuse) pour représenter leurs résultats. Le tableau suivant regroupe les équilibres et constantes thermodynamiques qui ont été considérés par ces auteurs.

Tableau 34 : Constantes de protonation et de déprotonation de l'alumine en fonction de la température ([MOR06]).

$\equiv \text{AlOH} \rightleftharpoons \equiv \text{AlO}^- + \text{H}^+$ (Réaction 12)	$\log K_{25^\circ\text{C}}^0 = -9,22$ $\Delta H^0 = 1,2 \text{ kCal / mol}$	[MOR06]
$\equiv \text{AlOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv \text{AlOH}_2^+$ (Réaction 13)	$\log K_{25^\circ\text{C}}^0 = 7,9$ $\Delta H^0 = -19,1 \text{ kCal / mol}$	[MOR06]

L'évolution des valeurs des constantes d'acidité en fonction de la température (par la variation du ΔH) observée par Morel *et al.* ([MOR06]) est cohérente avec la variation des constantes d'adsorption de Langmuir que nous avons déterminée. Les concentrations de sites de surface peuvent être fixées (comme dans le cas des C-S-H). Nous avons alors, à

20°C : pour $\{ \equiv \text{AlOH} \}$ une concentration de $3 \cdot 10^{-3}$ mol/Kg et à 70°C, nous avons pour $\{ \equiv \text{AlOH} \}$ une concentration de $7 \cdot 10^{-4}$ mol/Kg.

Nous pouvons alors proposer les équilibres suivants pour expliquer l'interaction sélénite – ettringite :



De plus, compte tenu de la chimie en solution des solutions d'équilibres de l'ettringite, les ions sulfates et les ions calcium peuvent être réagir avec de la surface. Ainsi, les équilibres suivants doivent aussi être pris en compte dans la spéciation des espèces de surface :



Pour finir, la réaction suivante est alors envisageable :



Pour pouvoir simuler l'évolution des isothermes de rétention, en fixant la nature et la concentration des sites en fonction de la température, on doit alors considérer jusqu'à **10 paramètres à ajuster, soit 5 valeurs de Log_K et 5 valeurs de ΔH°** . Si on considère l'ensemble de ces équilibres, l'ajustement d'autant de paramètres ne peut se faire sans données expérimentales supplémentaires. De plus, comme l'indique le Tableau 6, les sites de type calciques doivent certainement aussi être envisagés dans un tel modèle, comme c'est le cas pour les sites silanols des C-S-H, ce qui le compliquerait d'avantage.

En conclusion, proposer un modèle de complexation de surface pour l'ettringite pourrait être envisagé. Les complexes de surface proposés seraient alors du type $\equiv \text{AlSeO}_3^-$, $\equiv \text{AlOH}_2\text{SeO}_3^-$ et $\equiv \text{AlOCaSeO}^-$. Cependant, compte tenu du nombre de paramètres à ajuster (jusque 10), il serait prématuré de proposer un modèle dans l'état actuel des connaissances.

2.2. Complexation de surface pour l'hydrogrenat ?

En ce qui concerne les systèmes hydrogrenat-sélénite, nous avons procédé par analogie par rapport au raisonnement concernant l'ettringite.

Si on se base sur un modèle type complexation de surface, qui voit sa justification de part une cinétique de rétention rapide pour l'hydrogrenat ; nous pouvons alors supposer que les mécanismes de rétention sont identiques à ceux de l'ettringite. Ainsi, la surface de l'hydrogrenat s'apparenterait à celle de l'alumine et les réactions établies pour les sites aluminols (Cf. le paragraphe précédent) pourraient donc être choisis pour refléter l'affinité du sélénite pour cette phase. De plus, dans le cas de l'hydrogrenat en phase pure, la compétition avec les ions sulfates n'a pas lieu d'être (mais pourrait intervenir dans un système hydrogrenat – sélénite – eau cimentaire), ce qui expliquerait une meilleure affinité du sélénite pour cette phase.

Cependant, les conclusions que nous avons établies pour le système ettringite / sélénite sont d'autant plus applicables à ce système, dans la mesure où, les sites de surface de

l'hydrogrenat ne sont pas caractérisés et les données expérimentales de rétention couvrent une plus faible gamme de concentrations en sélénite.

3. VERS UNE MODELISATION MECANISTIQUE POUR LES PATES DE CIMENT ALTEREES

La figure suivante regroupe trois séries de données de rétention du sélénite à 20°C sur une pâte de ciment en fonction de l'altération, pour 33 jours de contact. Les données expérimentales concernant les séries « CIM4/20-20_alt20_1,35g/L » et « CIM5/20-20_sain20 » sont issues des travaux de Pointeau *et al.* ([POI06]). La pâte de ciment saine et altérée utilisée par Pointeau *et al.* ([POI06]) sont issues du même ciment utilisé dans cette étude.

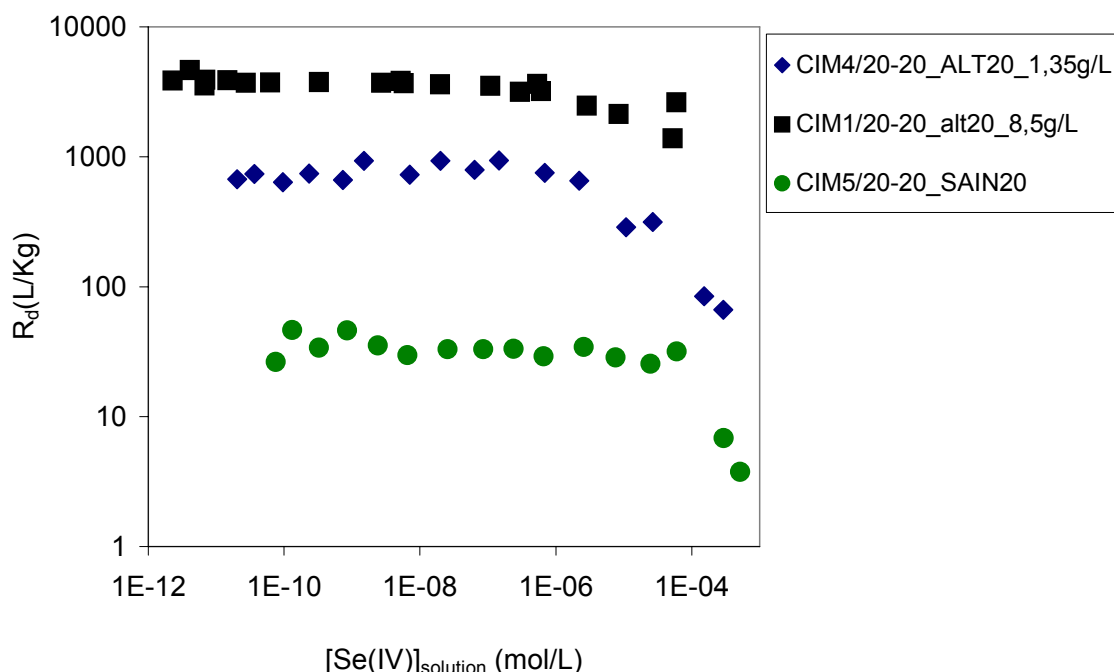


Figure 92 : Influence de l'état d'altération sur les valeurs de R_d pour le système « Se(IV) / pâte de ciment ».

L'échantillon « CIM4/20-20_alt20_1,35g/L » correspond à une pâte de ciment altérée à 20°C avec un rapport M/V de 1,35g/L. Cet état de dégradation est donc plus avancé que celui que nous avons utilisé pour cette étude. Par contre, l'échantillon « CIM5/20-20_sain20 », correspond à la pâte saine de CEM I.

Les différences concernant ces pâtes de ciment sont l'état de dégradation (donc le cortège minéralogique correspondant) et la composition des solutions d'équilibre.

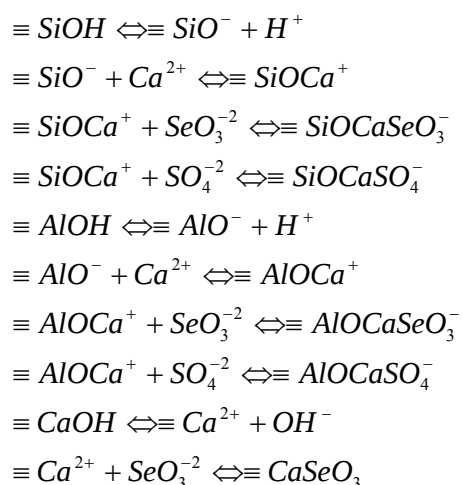
A elles seules, les données expérimentales de Pointeau *et al.* ([POI06]) leur ont permis d'observer que plus le matériau est dégradé et plus les valeurs de R_d sont importantes. Ainsi,

pour une concentration initiale de 10^{-8} M, ils obtiennent après 33 jours de contact les valeurs suivantes de R_d : 30 L/kg pour l'état sain et 750 L/kg pour l'état dégradé.

Maintenant, si on intègre les valeurs de R_d obtenues au cours de cette étude (soit environ 4000 L/Kg pour une même concentration de sélénite en solution), on s'aperçoit qu'elles sont plus importantes que celles obtenues par Pointeau *et al.* ([POI06]), alors que notre pâte de ciment est moins dégradée que celle de Pointeau *et al.* ([POI06]). **Ainsi, on ne peut pas dire que plus la pâte est dégradée, plus les valeurs de R_d sont importantes. La dégradation du matériau n'amène donc pas un effet systématique sur les valeurs de R_d .**

Pour chaque état de dégradation étudié par Pointeau *et al.* ([POI06]), nous avons calculé le cortège minéralogique associé. Pour la pâte saine, nous avons calculé un cortège composé de 40% de C-S-H, 21% de portlandite, 11% d'ettringite, 15% de C_4FH_{13} , 8% d'hydrogrenat et 5% d'hydrotalcite. Pour la pâte dégradée, le cortège serait composé de 60% de C-S-H, 16% d'ettringite, 1% d'hydrogrenat, 8% en hydrotalcite et 15% de C_3FH_6 . En composition normalisée, cela revient à avoir 68% de C-S-H, 19% d'ettringite et 14% d'hydrogrenat pour la pâte saine et 78% de C-S-H, 21% de d'ettringite et 1% d'hydrogrenat pour la pâte dégradée. On peut remarquer que la composition normalisée pour la pâte saine est équivalente à celle obtenue pour la pâte altérée. Nous avons considéré dans les trois cas que le C-S-H représentant ces pâtes était la jennite, soit un C-S-H de rapport C/S = 1,5. Pour la pâte dégradée, le C-S-H s'apparente à un C-S-H de plus faible ratio C/S proche de la tobermorite (soit C/S = 0,8-9). Comme nous avons observé dans cette étude, les C-S-H_{0,9} présentent des valeurs de R_d plus faibles pour le sélénite à température ambiante. Ainsi, pour la pâte dégradée, la diminution du R_d est cohérente avec la minéralogie. On peut alors se demander si 21% d'ettringite et 1% d'hydrogrenat sont suffisants pour obtenir un R_d de l'ordre de 750 L/Kg. A l'aide d'un calcul avec Langmuir, on atteindrait un R_d de 1000 L/Kg. Par contre pour une pâte saine, le C-S-H s'apparente à un C-S-H de ratio C/S plus élevé, de l'ordre de 1,6-7. On aurait alors un R_d de la pâte saine supérieur ou égal aux valeurs de R_d pour la pâte altérée, ce qui n'est pas le cas. **L'additivité de l'affinité des phases ne permet donc pas d'expliquer les valeurs de R_d .**

Finalement, si on s'intéresse à la caractérisation des solutions d'équilibre, on peut observer des effets plus systématiques. Ainsi, Pointeau obtient pour la solution d'équilibre de la pâte saine $[Ca^{2+}] = 6 \cdot 10^{-4}$ M et pH = 13,2 et pour celle de la pâte dégradée $[Ca^{2+}] = 5,1 \cdot 10^{-3}$ M et pH = 11,9. Dans notre cas, nous avons mesuré en solution $[Ca^{2+}] = 2,2 \cdot 10^{-2}$ M et pH = 12,5. Ces observations montrent donc que la solubilité de la portlandite influence l'affinité du sélénite à température ambiante. **A température ambiante, plus la concentration en calcium en solution est élevée et plus les valeurs de R_d sont importantes.** Le même constat peut alors être fait pour les phases pures de C-S-H, où $[Ca^{2+}]_{C-S-H_{0,9}} < [Ca^{2+}]_{C-S-H_{1,5}}$ et $R_{dC-S-H_{0,9}} < R_{dC-S-H_{1,5}}$. De même, pour les phases pures d'aluminates on obtient $[Ca^{2+}]_{AFt} < [Ca^{2+}]_{HG}$ et $R_{dAFt} < R_{dHG}$. C'est pourquoi, l'état de charge de surface, qui dépend de la complexation des sites de surface avec le calcium et de la présence d'ions compétiteurs, doit aussi être pris en compte pour établir un tel modèle. Par exemple, après des mesures de charge de surface des suspensions utilisées par zétamétrie, Pointeau observe que la charge de surface de la pâte de ciment saine est globalement négative tandis que celle de la pâte de ciment dégradée est globalement positive. La complexation des sites de surface peut alors expliquer l'état de charge globale des surfaces des pâtes de ciment. Ainsi, les équilibres de surface suivants peuvent, entre autres, être suggérés :



Concernant les effets de la température sur la rétention du sélénite par les matériaux cimentaires, nous avons orienté notre étude sur les effets minéralogiques induits par l'élévation de température. Ainsi, les changements de propriétés de rétention sont cohérents en termes de surfaces spécifiques, de cristallinité, de densités de site et de stabilité des phases cimentaire en température. Cependant, il est à noter qu'une **modification de la température entraîne également des changements en termes de concentrations et activités des espèces en solution**. Par exemple, Fokkink *et al.* ([FOK90]) ont montré que l'hydrolyse des cations métalliques est favorisée par l'augmentation de la température. Cet aspect est pris en compte par le code géochimique PHREEQC, du moment où la base de données contient les valeurs de ΔH° pour les équilibres de dissociation des complexes en solution. De même, **les variations de température peuvent avoir des effets sur l'affinité des ions pour les surfaces**. C'est le cas du Nd(III) où les constantes d'adsorption augmentent avec la température, résultant d'un effet entropique favorable ([RID05]). Plus généralement, on peut dire que l'effet de la température sur les constantes caractérisant la sorption de l'espèce étudiée par la surface (constante d'adsorption, de complexation de surface...) se traduit par une valeur non nulle du ΔH° , ce qui complique la détermination de ces constantes car ceci impliquerait un contrôle rigoureux de la température. Finalement, **la charge de surface est également susceptible d'être modifiée avec la température**. Une augmentation de la température peut déplacer le point de charge nulle de la surface des oxydes vers des valeurs de pH plus acides ([LYK95]). Pour les C-S-H, cela pourrait se traduire par un état de surface globalement positif sur une plus large gamme de C/S avec la température, impliquant *a priori* une meilleure affinité du sélénite pour les C-S-H en température. Ce qui n'a pas été observé dans notre cas, puisque, comme nous l'avons noté précédemment, l'état de charge de surface dépend également de la complexation des sites de surfaces avec le calcium et la présence des ions compétiteurs. Avec la température, la spéciation du calcium et celle des ions compétiteurs sont modifiées et les réactions entre les sites de surface et le calcium ou les ions compétiteurs peuvent varier (traduisant une valeur non nulle de ΔH° de ces réactions). Ces aspects de chimie en solution sont donc fortement corrélés. De plus, dans le cas des C-S-H, l'aspect minéralogique sur la rétention du sélénite n'est pas négligeable puisque nous avons observé une phase cristallisée de C-S-H traduisant un équilibre de solubilité différent et des propriétés de surface différentes. On ne peut donc, *a priori* pas aisément prédire les effets de la température sur la rétention en se basant uniquement sur l'un ou l'autre de ces critères sans données expérimentales supplémentaires.

C'est pourquoi, dans l'état actuel des connaissances et des données expérimentales acquises au cours de cette étude à 20°C et à 70°C, il n'est pas possible de construire un modèle prédictif gérant simultanément l'aspect minéralogique et l'aspect chimie en

solution des effets de la température sur la rétention du sélénite par les matériaux cimentaires.

4. CONCLUSIONS CONCERNANT LA MODELISATION DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA RETENTION DU SELENITE

Nous pouvons donc conclure, en nous appuyant sur nos résultats expérimentaux et nos tests de modélisation, que la minéralogie des pâtes de ciment ne peut pas à elle seule expliquer les différences d'affinité du sélénite quelle que soit la température de rétention.

Pour pouvoir construire un modèle mécanistique, l'étude de rétention doit comporter une caractérisation complète du solide, incluant la caractérisation des sites de surfaces. Pour les phases aluminates, aucune caractérisation des sites de surface n'a pu être relevée dans la littérature.

La présence de calcium en solution pourrait être corrélée à l'affinité du sélénite. Plus le calcium est présent et plus les valeurs de R_d sont importantes.

De même, la chimie en solution, contrôlée par la solubilité des phases, pourrait faire intervenir des ions compétiteurs (le sulfate, par exemple) et ainsi, diminuer les valeurs de R_d .

Dans tous les cas, nous avons observé que l'augmentation de la température avait tendance à diminuer l'affinité du sélénite pour les phases cimentaires. Ainsi, pour expliquer les effets de la température sur la rétention, la prise en compte des valeurs de ΔH° des équilibres de complexation/rétention est nécessaire. C'est pourquoi, l'acquisition de données expérimentales supplémentaires (concernant la caractérisation des surfaces et l'acquisition de nouvelles données de sorption) et la détermination des constantes thermodynamiques (des équilibres de complexation, de protonation/déprotonation...) sont indispensables.

CONCLUSIONS GENERALES

L'objectif de ce travail a été d'évaluer les effets de la température vis-à-vis de la rétention du sélénite par une pâte de ciment altérée et ces principales phases constitutives.

Dans le premier chapitre, l'étude bibliographique et théorique concernant la thématique sélénium / matériau cimentaire / température, nous a permis de construire notre protocole expérimental. Notre démarche reposait sur une caractérisation des pâtes de ciment altérées en fonction de la température et des mesures de valeurs de rapport de distribution (R_d) du sélénite en fonction de la température. En parallèle, chaque phase pure constitutive identifiée dans le cortège a été étudiée en suivant la même méthodologie, afin d'évaluer la faisabilité d'un modèle prédictif de type « bottom-up », *i.e.* prévoir la rétention du sélénite par la pâte de ciment altérée à partir de la modélisation développée pour les phases pures.

Ainsi, dans le deuxième chapitre, l'effet de la température a été étudié concernant la minéralogie et la solubilité des phases cimentaires pures et des pâtes de ciment altérées. Globalement, nos résultats expérimentaux sont conformes aux données de la littérature. Avec l'augmentation de la température, on relève à la fois une diminution de la solubilité de la portlandite, la formation des C-S-H cristallisés (jennite, afwillite ou tobermorite) en même temps que de profondes modifications concernant les phases aluminates. L'ettringite est stable à 70°C en phase pure, cependant n'est plus présente dans le cortège minéralogique de la pâte altérée à 70°C et est remplacée par une phase d'hydrogrenat. Les sulfates seraient alors contenus dans une autre phase, probablement une phase sulfoaluminate amorphe type AFm mais non détectée par les techniques de caractérisation du solide utilisées. Globalement, la valeur du pH et la concentration en calcium diminuent avec la température. Par un calcul thermodynamique se basant sur la solubilité des différentes phases pures, nous avons estimé une quantification théorique des minéralogies des pâtes de ciment altérées en fonction de la température ainsi que la spéciation des eaux d'équilibre correspondantes.

Puis, dans le troisième chapitre, nous avons présenté les données de rétention acquises (cinétique, réversibilité...) sur chaque solide et en fonction de la température. Les valeurs de R_d obtenues montrent que le sélénite présente une affinité non négligeable vis-à-vis des phases cimentaires. Cette affinité est plus importante à 20°C qu'à 70°C. De plus, nous avons confirmé que les phases aluminates jouent un rôle important dans la rétention du sélénite, en particulier l'hydrogrenat. Le modèle de Langmuir à un et deux sites de rétention a permis de simuler nos résultats expérimentaux. Compte tenu des données de caractérisation du solide, on pourrait suggérer que l'affinité du sélénite est directement liée à la minéralogie des pâtes de ciment. Toutefois, les tests de modélisation basés sur le concept d'additivité et appliquant le modèle de Langmuir à plusieurs sites de rétention a montré que la minéralogie seule n'est pas suffisante pour expliquer et prédire l'affinité du sélénite quelque soit la température d'étude. Il semble alors nécessaire de devoir prendre en compte la chimie en solution par exemple, les ions calcium et sulfate, avec lesquels le sélénite pourra interagir *via* un complexe de surface ou être en compétition.

Enfin, le dernier chapitre montre des essais de modélisation se basant sur le modèle de complexation de surface pour les C-S-H, l'ettringite et pour les pâtes de ciment altérées en fonction de la température. Le type de modèle choisi vise à amener des pistes mécanistiques pour expliquer la rétention du sélénite par ces matériaux cimentaires. Toutefois, même sur les systèmes les mieux définis, tels que les C-S-H, les essais de modélisation n'ont pas pu aboutir à un modèle prédictif de rétention puisque dépendants du C/S et de la température.

En résumé, les deux principales tendances que nous avons obtenues au cours de cette étude sont les suivantes :

- 1) avec l'augmentation de la température, **nous avons observé des changements importants de la composition minéralogique, des états de surface et de la chimie en solution des pâtes de ciment**. Ces changements ont pu être prédits, avec une relative bonne correspondance, à partir de calculs thermodynamiques.
- 2) avec l'augmentation de la température, **nous avons observé une diminution de l'affinité du sélénite quel que soit le solide étudié**. Ces changements semblent être corrélés à l'effet couplé entre la modification minéralogique des pâtes de ciment et l'évolution de leur chimie en solution. On peut noter, en particulier, que la présence de calcium en solution influe sur les valeurs de R_d observées.

L'acquisition de données expérimentales de rétention pour les phases pures constitutives d'une pâte de ciment n'a pas suffi à établir un modèle prédictif de rétention pour la pâte de ciment altérée en se basant uniquement sur une modélisation de type Langmuir. Une modélisation mécanistique, impliquant les équilibres de solubilités de chacune des phases, pourrait être une voie vers laquelle on pourrait s'orienter pour les études à venir.

Pour conclure, notre étude a permis de mettre en évidence l'importance de la chimie en solution pour expliquer la minéralogie et la rétention d'une espèce dans les systèmes cimentaires. Des perspectives de méthodologies d'études et d'expériences ont été proposées pour compléter ce travail, en vue d'obtenir un panel de données qui permettrait d'aboutir à la construction d'un modèle prédictif de rétention.

Références bibliographiques

- [ADE92] ADENOT F (1992) Durabilité du béton: caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment, Thèse de doctorat, Université d'Orléans
- [AND05] Rédaction collective (2005) Dossier 2005 Argile, Référentiel de comportement des radionucléides et des toxiques chimiques d'un stockage dans le callovo-oxfordien jusqu'à l'homme. Site de Meuse/Haute-Marne Tome1/2 : chapitre 1 à 4 C RP ASTR 04 0032.A
- [ATK92] ATKINS M., GLASSER F.P., KINDNESS A. (1992) Cement and Concrete Research, n°22, pp. 292-246
- [ATK93] ATKINS M., GLASSER F.P, MORONI L.P & JACK J.J (1993) Thermodynamic modelling of blended cements at elevated temperature (50-90°C), Department of chemistry, Aberden University, DoE/HMIP/RR/94.011
- [BAL90] BALISTRERI L.S., CHAO T.T. (1990) Geochimica et cosmochimica acta. Vol. 54 pp. 739-751
- [BAR02] BARBARULO R. (2002) Comportement des matériaux cimentaires: actions des sulfates et de la température, Thèse de doctorat, Ecole normale supérieure de Cachan.
- [BAS34] BASSETT H. (1934) J.Chem.Soc, pp 1270
- [BAT54] BATES R.G., (1954) Electrometric pH determination : theory and practice, Wiley, New York
- [BAT56] BATES R.G, BOWER V.E. & SMITH E.R., (1956) J.Res.natn.Bur.Stand., n°56, pp 305
- [BAT62] BATES R.G. (1962) J.res.of NBS. Vol. 66 A, 179
- [BAU02] BAUR I (2002) The immobilisation of heavy metals and mettaloïds in cement stabilised wastes: a study focussing on the selenium oxyanions SeO_3^{2-} and SeO_4^{2-} , PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zürich
- [BAU03] BAUR I, JOHNSON C.A (2003) Environ.Sci.Trchnol, 37, pp 3442-3447
- [BER02] BERNER U.R (2002) PSI Bericht n° 02-26
- [BER88] BERNER U.R. (1988) Radiochimica Acta, vol 44/45, pp 387-393
- [BOG53] BOGUE R.H (1953) Mag.Concr.Res, n°14, p87
- [BON05] BONACCORSI, E., MERLINO, S., KAMPF, A.R. (2005) Journal of the American Ceramic Society 88 (3), pp. 505-512
- [BON06] BONHOURE, I., BAUR, I., WIELAND, E., JOHNSON, C.A., SCHEIDEGGER, A.M. (2006) Cement and Concrete Research 36 (1), pp. 91-98.

- [BOR83] BORKOVEC, M. & WESTALL, J. (1983) Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 150, pp. 325-337
- [BOS00] BOS M., VRIELINK J.A.M., VAN DER LINDEN W.E.(2000) Analytica chimica acta, n°412, pp.203-211
- [BOU96] BOURBON X. (1996) Sélection des données thermodynamiques afférentes aux corrections de température sur les équilibres chimiques en milieu naturels C RP 0HEM 96-001, Rapport Andra.
- [CHU56] CHUKHLANTSEV, V.G., (1956) Zh. Neorg. Khim. SSSR 1, 2300–2305
- [COH67] COHEN-ADDAD C., DUCROS P., BERTAUT E.F. (1967) Acta Cryst. N° 23, pp. 220-230
- [COM00] COMMENE J.P & BOURNAZEL J.P (2000) Choix des formulations de référence : CLC, C RP 0LER 01-001/A, Rapport Andra.
- [COU00] COURAULT A.C (2000) Simulation expérimentale des C-S-H dans les bétons modernes: études de la composition et des propriétés à l'équilibre dans des milieux complexes, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne.
- [COW90] COWAN C.E, (1990) Geochimica Cosmochimica Acta, 54, 2223-2234
- [CUR97] CURTI E. (1997) Rapport Paul Scherrer Institut Nr 97-10
- [DAM92] DAMINOT D. & GLASSER F.P (1992) Cement and concrete research, vol 7, n°26, pp1179-1191
- [DAM93] DAMINOT D & GLASSER F.P. (1993) Cement and concrete research, vol. 23, pp 221-238
- [DAM94] DAMINOT D., STRONACH S., KINDNESS A., ATKINS M. & GLASSER F.P. (1994) Cement and concrete research, vol 24, pp 563-572
- [DAV90] DAVIS, J.A. & KENT D.B. (1990) Reviews in mineralogy, vol. 23, Chap. 5, pp. 177-260.
- [DES92] DE SILVA P.S (1992) Chemical and microstructural development of cement with metakaolin, thèse de doctorat, Université Aberden, Ecosse
- [DES93] DE SILVA P.S, GLASSER F.P. (1993) Cement and concrete research, vol 23, pp 627-639
- [DOE25] DOERNER H.A. & HOSKINS W.A. (1925) J.Am.Chem.Soc. 47, pp. 662-675
- [DUC03] DUC M., LEFEVRE G., FEDOROFF M., JEANJEAN J., ROUCHAUD J.C., MONTEIL-RIVERA F, DUMONCEAU J., MILONJIC S. (2003) Journal of environmental radioactivity Vol.70 (1-2) pp. 61-72
- [DUC06] DUC M., LEFEVRE G., FEDOROFF M. (2006) Journal of Colloid and Interface Science, n°298, pp556–563
- [DZO90] DZOMBAK D.A. & MOREL F.M.M. (1990) Surface complexation modelling – Hydrous ferric oxide. New York, J. Wiley p. 393

- [ELR87] ELRASHIDI, M.A., ADRIANO, D.C., WORKMAN, S.M., LINDSAY, W.L., (1987) Soil Sci. 144, 141–152
- [EMA01] EMANUELSON A. (2001) Portland Cement clinker – Composition and hydration. Thèse de doctorat, Lund University, Espagne.
- [ESS88] ESSINGTON, M.E., (1988) Soil Sci. Soc. Am. J. 52, 1574–1579.
- [FOK90] FOKKINK L.G.J., DE KEIZER A., LYKLEMA J. (1990) J. Coll. Interf. Sci., vol. 135, pp. 118-131
- [FUJ81] FUJI K., KONDO W. (1981), J. Chem. Soc., Dalton trans 2, p. 645-651.
- [GLA03] GLASSER F.P & HONG S.Y, (2003) cement and concrete research, n°33, pp 271-279
- [GLA92a] GLASSER F.P, KINDNESS A., SMILLIE S., ALTENHEIT-HAESE C., BISSCHOFF H., MARX G., AGGARWAL S., ANGUS M., HIBBERT R., CSETENY L., TAKACS Z., BAGOSI S (1994) CEC contrat N°I2W-CT-90-0099, rapport final
- [GLA92b] GLASSER F.P, DAMINOT D., STRONACH S., ADENOT F. (1992) CEC contrat N°I2W-CT-90-0035, rapport annuel
- [GMI03] GMIRA A. (2003) Etude texturale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment, these de doctorat. Université d'Orléans
- [GOE06] Goetz-Neunhoeffer, F., Neubauer, J. Refined ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis (2006) Powder Diffraction 21 (1), pp. 4-11
- [GRE65] GREENBERG S.A., CHANG, T.N. (1965) J. Phys. Chem. N°69 pp.182– 188.
- [HAM81] HAMID S.A (1981) Zeitschrift für Kristallographie , n°154, p189
- [HAY87] HAYES K.F. & LECKIE J.O. (1987) J.Colloid Interface Sci. , vol. n°115, pp. 1047-1099
- [HED55] HEDIN R. (1955) Proc. Swed.Cem.Conc.Res.Inst., n°27
- [HON04] HONG S.Y., GLASSER F.P. (2004) Cement and concrete research, vol. 34, pp 1529-1534
- [JOH00] JOHNSON, E.A., RUDIN, M.J., STEINBERG, S.M., JOHNSON, W.H. (2000) Waste Management 20 (7), pp. 509-516.
- [KJE92] KJELSEN K.O, DETWILLER R.J. (1992) Cement and concrete research, vol 22, pp 112-120
- [KLU96] KLUR I (1996) Etude par RMN de la structure des Silicates de Calcium Hydratés, thèse de doctorat, Université Paris VI
- [KUM90] KUMARATHASAN P., McCARTHY, G.J., HASSET D.J., PFLUGHOEFT-HASSET D.F. (1990) MRS Symposium, pp.83-104.

- [LAN01] LANDESMAN C., LY J., DOMERGUE C., MEIER P., SOLET C. (2001) Rapport technique CEA-SCPA N°567
- [LEA71] LEA F.M (1971) The chemistry of cement and concrete, 3rd edition, chemical publishing company, inc.
- [LEC93] LECOQ X., (1993) Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ses produits de réaction. Thèse de doctorat. Université de Bourgogne, Dijon.
- [LLA96] YLLERA DE LLANO, A., BIDOGLIO, G., AVOGADRO, A., GIBSON, P.N., RIVAS ROMERO, P. (1996) Journal of Contaminant Hydrology 21 (1-4), pp. 129-139.
- [LOT06a] LOTHENBACH B. & WIELAND E. (2006) Waste Management 26 (7), pp. 706-719
- [LOT06b] LOTHENBACH B. & WINNEFELD E. (2006) Cement and Concrete Research 36 (2), pp. 209-226
- [LOT99] LOTHENBACH B., M. OCHS, D. HAGER (1999) Confinement of radioactive waste in cementitious barriers for surface and deep geological disposal. Rapport Andra C RP 0BMG99-001
- [LOV99] LOVERA P, LE BESCOP P, GALLE C, ADENOT F, BOUNIOL P, RICHET C (1999) Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des colis bétons. Rapport technique CEA, RT SESD 99-201
- [LYK95] LYKLEMA J. (1995) fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol. II, Academic Press, London
- [MAR00] MARRY-DIPPE C. & HASNIL L. (2000) Choix des formulations de référence: CPA. Rapport Andra C RP 0 CTP 01-001/A
- [MER00] MERLINO, S., BONACCORSI, E., ARMBRUSTER, T. (2000) European Journal of Mineralogy 12 (2), pp. 411-429.
- [MER01] MERLINO, S., BONACCORSI, E., ARMBRUSTER, T. (2001) European Journal of Mineralogy 13 (3), pp. 577-590.
- [MER99] MERLINO S, BONACCORSI E, ARMBRUSTER T (1999) American Mineralogist, 84, 1613-1621.
- [MOR06] MOREL J.P., MARMIER N., HUREL C., MOREL-DESROSIERS N. (2006) Journal of Colloid and Interface Science n°298, pp.773–779
- [MYN98] MYNENI, S.C.B., TRAINA, S.J., WAYCHUNAS, G.A., LOGAN, T.J. (1998) Geochimica et Cosmochimica Acta 62 (21-22), pp. 3499-3514
- [NAC98] NACHBAUR L., NKINAMUBANZI P.-C., NONAT A. et MOUTIN J.C., (1998) J. Colloid Interface Sci., 202, p. 261
- [NEA05] NEA-OCDE, RÉDACTION COLLECTIVE (2005) Chemical thermodynamics of selenium, Issy-les-Moulineaux (France)

- [NON04]** NONAT A. (2004), *Cem. Concr. Res.*, 34, p. 1521
- [NON98]** NONAT A, LECOQ X. (1998) Springer-verlag, Berlin-Heidelberg, 197-207.
- [NOR90]** NORDSTROM D.K., PLUMMER L.N., LANGMUIR D., BUSENBERG E., MAY H.M., JONES B.F. et PARKHURST D.L., (1990) *ACS Symp. Ser.*, 416, p. 398.
- [OCH01]** OCHS & col. (2001) Support of Kd models and datasets for the retention of radionuclides in cementitious repositories. ANDRA contract work, BMG. Report in preparation, Schlieren, Switzerland
- [OCH02]** OCHS M., LOTHENBACH B., GIFFAUT E. (2002) *Radiochimica Acta*, 90, pp 639-646
- [PAR84]** PARROT L.J. & KILLOH D.C., (1984), *Br. Ceram. Proc.*, 35, pp. 41–53
- [PAR99]** PARKHURST D.L., APPELO C.A.J. (1999) *Water-Resources Investigations Report 99-4259*, U.S. Geological Survey, Lakewood, CO, USA
- [PAS04]** PASCALE F., UGLIENGO P., CIVALLERI B., ORLANDO R., D'ARCO P., DOVESI R., (2004) *Journal of chemical physics* vol. 121 n°2 pp.1005-1013
- [PAU00]** PAUL M. & GLASSER F.P. (2000) *Cement and Concrete Research*, vol.30, n°12, pp. 1869-1877
- [PER00]** PERKINS R.B. & PALMER C.D. (2000) *Applied Geochemistry*, n° 15, pp 1203-1218
- [PER99]** PERKINS R.B. & PALMER C.D. (1999) *Geochimica et cosmochimica Acta*, n° 63, pp. 1969-1980
- [POE93]** POELLMANN H. & KUSEL H.J. (1993) *Cement and concrete research* vol. 23, n°2, pp. 422-430
- [POI00]** POINTEAU I (2000) Etude mécanistique et modélisation de la rétention de radionucléides par les silicates de calcium hydratés (C-S-H) des ciments. Thèse de doctorat, université de Reims Champagne Ardenne
- [POI06]** POINTEAU I., REILLER P., MACE N., LANDESMAN C., COREAU N. (2006) *Journal of Colloid and Interface Science* n°300 pp.33–44
- [RID05]** RIDLEY M.K., MACHESKY M.L., WESOLOWSKI D.J., PALMER D.A. (2005) *Geochim. Et Cosmochim. Acta*, vol. 69, issue 1, pp. 63-81
- [RIP68]** RIPAN R., VERICEANU G., (1968) *Stud. Univ. Babes-Bolyai* 13, 31–37.
- [ROB68]** ROBERTS M.H. (1968) Calcium aluminate hydrates and related basic salts solid solutions, 5eme Int. Symp. Chem. Cem., supp. Paper II-29, Tokyo
- [ROB69]** ROBINSON R.A. & R.H. STOKES, (1969) *Electrolyte solution* 2nd edition, Butterworths London. Academic press Inc. New York.
- [ROU02]** ROUGEAU P. (2002) Etude de la mise en œuvre et de la durabilité d'une barrière ouvragée cimentaire pour le stockage de déchets « B » :

comportement en température. C RP 0CIB 02 001A

- [SCH68] SCHINDLER P.W. & KAMBER H. R. (1968) *Helv.Chim.Acta*, vol.250, pp. 759-763
- [SCH72] SCHINDLER P.W. & GAMSJAGER H. (1972) *Kolloid Z. Z. Polymere*, vol. 250, pp. 759-763
- [SCH74] SCHELLER T. & KUZEL H.J. (1974) Studies on dicalcium aluminate hydrates. 6eme Int. Symp. Chem. Cem., supp. Paper II
- [SEB01] SEBY F, POTIN-GAUTIER M, GIFFAUT E, BERGE G, DONARD O F X (2001) *Chemical Geology*, vol 171, pp 173-194
- [SEL59] SELIVANOVA, N.M., SHNEIDER, V.A., (1959) *Izv. VUZ Khim.* 2, 651–656
- [SHA02] SHARMASARKAR S & VANCE G.F. (2002) *Advances in Environmental Research*, n°7, pp.87-95
- [SHA96] SHARMASARKAR S, REDDY K.J, VANCE G.F (1996) *Chemical Geology*, vol. 132, pp 165-170.
- [SMI03] SMIRMOVA E.V., FEDOROVA I.N., SANDIMIROVA G.P., PETROV L.L., BALBELKINA N.G., LOZHKIN V.I. (2003) *Spectrochimica Acta partB*, n°58, pp.329-340
- [SOR95] SORRENTINO D., SORRENTINO F., GEORGE M. (1995) *Materials Science of concrete IV* (eds J. Skalny and S. Mindess) American Ceramic Society, Westerville, OH, p11
- [STA87] STADE H. & MULLER D. (1987) *Cement and concrete research*, vol 17, pp 553-561
- [STA94] STAUDT, W.J., REEDER, R.J. SHOONEN, M.A.A (1994) *Geochimica et cosmochimica acta* 58 (9), 2087-2098
- [STU70] STUMM W., HUANG C.P., JENKINS S.R. (1970) *Croat. Chem. Acta*, Vol. 42, pp. 223-244.
- [SUG99] SUGIYAMA D., FUGITA T. (1999) *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* vol 556 pp 1123-1130
- [TAY97] TAYLOR H.F.W (1997) *Cement chemistry*, 2nd edition, Academic Press.
- [THO03] THOMAS J.J., ROTHSTEIN D., JENNINGS H.M. & CHRISTENSEN B.J. (2003) *Cement and Concrete Research* 33 (12), pp. 2037-2047
- [TSO02] TSOLAKIDOU A., BUXEDA I GARRIGOS J., KILIKOGLU V. (2002) *Analytica chimica acta*, n°474, pp.177-188
- [VAL95] VALKONEN J. AND LOSOI T. (1995) *Acta Crist.* C41, pp.652-654
- [VER92] VERNET C. (1992) *La durabilité des bétons*, 100-106. Ed. Presses de l'ENPC

- [VIA00]** VIALIS-TERRISSE H. (2000) Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux hydrates du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne
- [VIA01]** VIALIS TERRISSE H., NONAT A., PETIT J.C. (2001) Journal of colloid and interface science. Vol. 244, pp. 58-65
- [WIL92]** WILDING C.R., (1992) cement and concrete research, vol 22 pp299-310

ANNEXES

ANNEXE N°1 :
Teneur (%) de la composition chimique du CEM I - Val d'Azergues

ECHANTILLON	Ciment CEM I ([MAR00])
Perte au feu corrigée**	1,62
SiO₂	20,07
Al₂O₃	3,42
Fe₂O₃	5,00
CaO	65,53
MgO	0,67
SO₃	2,84
Na₂O	0,12
K₂O	0,72
Total	100,1
Résidu insoluble	0,2
CaO libre	0,6
Na₂O éq. Totaux (Na₂O+ 0,658 K₂O)	0,59

** perte au feu après correction due aux sulfures suivant les prescriptions de la norme NF EN 196-2.

ANNEXE N°2 : **Notations cimentaires**

Les notations suivantes, couramment employées dans le domaine de la cimenterie, seront utilisées dans ce document :

C = CaO ; A = Al₂O₃ ; S = SiO₂ ; s = SO₃;

F = Fe₂O₃; M = MgO; H = H₂O; c = CO₂.

Les principales phases cimentaires anhydres et hydratées utilisées sont regroupées dans le tableau suivant.

Formule Brute	Notations utilisées	
(CaO) ₃ .SiO ₂	Silicate tricalcique	Belite ou C ₃ S
(CaO) ₂ .SiO ₂	Silicate dicalcique	Allite ou C ₂ S
(CaO) ₄ .Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	Alumino-ferrique tétracalcique	C ₄ AF
Ca(OH) ₂	Dihydroxide de calcium	Portlandite, CH
(CaO) ₃ (SiO ₂) ₂ (H ₂ O) ₃		Afwillite, C3S2H3
(CaO) ₉ (SiO ₂) ₃ (H ₂ O) ₆		Jennite, C9S3H6
Ca ₆ (Al(OH) ₆) ₂ (SO ₄) ₃ .26H ₂ O	Trisulfoaluminate de calcium hydraté	Ettringite, AFt
(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ (CaSO ₄).12H ₂ O	Monosulfoaluminate de calcium hydraté	Monosulfate, AFm
(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ (CaCO ₃).11H ₂ O	Monocarboaluminate de calcium hydraté	Monocarbo, Mc
(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ .(H ₂ O) ₆		Hydrogrenat, HG
(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ .SiO ₂ (H ₂ O) ₄		Katoïte silicatée, C ₃ ASH ₄
Mg ₄ Al ₂ O ₇ .3H ₂ O		Hydrotalcite, HT

ANNEXE N°3 : **Base de données thermodynamiques utilisée** **(Format PHREEQC)**

Pour construire cette base de données thermodynamiques, nous avons fait une compilation entre différentes bases de données présentes dans la littérature. Nous avons privilégié les bases de données intégrant les effets de la température sur les équilibres proposés.

La base de données initiale correspond à la base de données livrée avec le logiciel PHREEQC (VERSION 2.12.04).

Nous y avons ajouté et/ou modifié certains équilibres en utilisant la base de données de NAGRA/PSI TDB 01/01 (Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base Version 01/01)

Concernant la chimie du sélénium, nous avons utilisé les équilibres proposés par Seby *et al.* [**SEB01**] et par la base de données de OCDE/NEA ([**NEA05**])

En ce qui concerne les phases cimentaires, le choix des équilibres a été discuté dans le texte et nous nous sommes appuyés principalement sur les bases de données de LOTHEBACH *et al.* ([**LOT06b**]), ATKINS *et al.* ([**ATK93**]) et la base de données de l'Andra (Thermochimie)

#####

Spéciation du soufre

S04-2 + H+ = HS04-
 log_k 1.988
 delta_h 3.85 kcal
 -analytic -56.889 0.006473 2307.9 19.8858 0.0

HS- = S-2 + H+
 log_k -12.918
 delta_h 12.1 kcal
 -gamma 5.0 0.0

S04-2 + 9 H+ + 8 e- = HS- + 4 H2O
 log_k 33.65
 delta_h -60.140 kcal
 -gamma 3.5 0.0

HS- + H+ = H2S
 log_k 6.994
 delta_h -5.30 kcal
 -analytical -11.17 0.02386 3279.0

Spéciation du calcium

Ca+2 + H2O = CaOH+ + H+
 log_k -12.78
 delta_h 16.46 kcal

Ca+2 + CO3-2 = CaCO3
 log_k 3.224
 delta_h 3.545 kcal
 -analytic -1228.732 -0.299440 35512.75 485.818

Ca+2 + CO3-2 + H+ = CaHCO3+

```

log_k 11.435
delta_h -0.871    kcal
-analytic 1317.0071 0.34546894 -39916.84 -517.70761 563713.9
-gamma 5.4 0.0

Ca+2 + S04-2 = CaS04
log_k 2.3
delta_h 1.650    kcal

Ca+2 + HS04- = CaHS04+
log_k 1.08

##### Spéciation du magnésium #####

Mg+2 + H2O = MgOH+ + H+
log_k -11.44
delta_h 15.952 kcal

Mg+2 + C03-2 = MgC03
log_k 2.98
delta_h 2.713    kcal
-analytic 0.9910 0.00667

Mg+2 + H+ + C03-2 = MgHC03+
log_k 11.399
delta_h -2.771    kcal
-analytic 48.6721 0.03252849 -2614.335 -18.00263 563713.9

Mg+2 + S04-2 = MgS04
log_k 2.37
delta_h 4.550    kcal

##### Spéciation du sodium #####

Na+ + H2O = NaOH + H+
log_k -14.18

Na+ + C03-2 = NaC03-
log_k 1.27
delta_h 8.910    kcal

Na+ + HC03- = NaHC03
log_k -0.25

Na+ + S04-2 = NaS04-
log_k 0.7
delta_h 1.120    kcal

##### Spéciation du potassium #####

K+ + H2O = KOH + H+
log_k -14.46

K+ + S04-2 = KS04-
log_k 0.85
delta_h 2.250    kcal
-analytical 3.106 0.0 -673.6

##### Spéciation du fer #####

```

$\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$
 $\log_k -9.5$
 $\Delta H 13.20 \quad \text{kcal}$

$\text{Fe}^{+2} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^+$
 $\log_k 0.14$

$\text{Fe}^{+2} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3$
 $\log_k 4.38$

$\text{Fe}^{+2} + \text{HCO}_3^- = \text{FeHCO}_3^+$
 $\log_k 2.0$

$\text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4$
 $\log_k 2.25$
 $\Delta H 3.230 \quad \text{kcal}$

$\text{Fe}^{+2} + \text{HSO}_4^- = \text{FeHSO}_4^+$
 $\log_k 1.08$

$\text{Fe}^{+2} + 2\text{HS}^- = \text{Fe}(\text{HS})_2$
 $\log_k 8.95$

$\text{Fe}^{+2} + 3\text{HS}^- = \text{Fe}(\text{HS})_3^-$
 $\log_k 10.987$

$\text{Fe}^{+2} = \text{Fe}^{+3} + e^-$
 $\log_k -13.02$
 $\Delta H 9.680 \quad \text{kcal}$
 $-\gamma \quad 9.0 \quad 0.0$

$\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$
 $\log_k -2.19$
 $\Delta H 10.4 \quad \text{kcal}$

$\text{Fe}^{+3} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+$
 $\log_k -5.67$
 $\Delta H 17.1 \quad \text{kcal}$

$\text{Fe}^{+3} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$
 $\log_k -12.56$
 $\Delta H 24.8 \quad \text{kcal}$

$\text{Fe}^{+3} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+$
 $\log_k -21.6$
 $\Delta H 31.9 \quad \text{kcal}$

$2 \text{Fe}^{+3} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2 \text{H}^+$
 $\log_k -2.95$
 $\Delta H 13.5 \quad \text{kcal}$

$3 \text{Fe}^{+3} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4 \text{H}^+$
 $\log_k -6.3$
 $\Delta H 14.3 \quad \text{kcal}$

$\text{Fe}^{+3} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^{2+}$
 $\log_k 1.48$
 $\Delta H 5.6 \text{ kcal}$

$\text{Fe}^{+3} + 2 \text{Cl}^- = \text{FeCl}_2^+$

```

log_k 2.13

Fe+3 + 3 Cl- = FeCl3
log_k 1.13

Fe+3 + S04-2 = FeS04+
log_k 4.04
delta_h 3.91      kcal

Fe+3 + HS04- = FeHS04+2
log_k 2.48

Fe+3 + 2 S04-2 = Fe(S04)2-
log_k 5.38
delta_h 4.60      kcal

```

####Spéciation de l'aluminium

```

Al+3 + H2O = AlOH+2 + H+
log_k -5.0
delta_h 11.49      kcal
-analytic -38.253      0.0 -656.27      14.327

Al+3 + 2 H2O = Al(OH)2+ + 2 H+
log_k -10.1
delta_h 26.90      kcal
-analytic 88.50 0.0 -9391.6      -27.121

Al+3 + 3 H2O = Al(OH)3 + 3 H+
log_k -16.9
delta_h 39.89      kcal
-analytic 226.374      0.0 -18247.8      -73.597

Al+3 + 4 H2O = Al(OH)4- + 4 H+
log_k -22.7
delta_h 42.30      kcal
-analytic 51.578      0.0 -11168.9      -14.865

Al+3 + S04-2 = AlS04+
log_k 3.5
delta_h 2.29 kcal

Al+3 + 2S04-2 = Al(S04)2-
log_k 5.0
delta_h 3.11 kcal

Al+3 + HS04- = AlHS04+2
log_k 0.46

```

####spéciation des silicates####

```

H4SiO4 = H3SiO4- + H+
log_k -9.83
delta_h 6.12      kcal
-analytic -302.3724 -0.050698 15669.69 108.18466 -1119669.0

H4SiO4 = H2SiO4-2 + 2 H+
log_k -23.0
delta_h 17.6      kcal
-analytic -294.0184 -0.072650 11204.49 108.18466 -1119669.0

```

```

#Ca(H3SiO4)+
  Ca+2 + H3SiO4- = Ca(H3SiO4)+
  log_k      1.2

#Ca(H2SiO4)
  Ca+2 + H2SiO4-2 = Ca(H2SiO4)
  log_k      4.6

#Mg(H3SiO4)+
  Mg+2 + H3SiO4- = Mg(H3SiO4)+
  log_k      1.5

#Mg(H2SiO4)
  Mg+2 + H2SiO4-2 = Mg(H2SiO4)
  log_k      5.7

#Al(OH)6SiO-
  Al(OH)4- + H4SiO4 = Al(OH)6SiO- + H2O
  log_k      3.6
  -analytical 3.6      0.0    0.0      0.0      0.0

#AlSiO(OH)3+2
  Al+3 + H3SiO4- = AlSiO(OH)3+2
  log_k      7.4

#Fe(H3SiO4)+2
  Fe+3 + H3SiO4- = Fe(H3SiO4)+2
  log_k      9.7

```

####SPECIATION DU SELENIUM

```

#H2Se
HSe- + H+ = H2Se
  log_k    3.8

#Se-2
HSe- = Se-2 + H+
  log_k   -14

#HSeO3-
SeO3-2 + H+ = HSeO3-
  log_k    8.54

#H2SeO3
SeO3-2 + 2H+ = H2SeO3
  log_k   11.24

#HSeO4-
SeO4-2 + H+ = HSeO4-
  log_k    1.8

#H2SeO4
SeO4-2 + 2H+ = H2SeO4
  log_k   -0.21

#REDOX SELENIUM

#Se(IV)/Se(-II)
SeO3-2 + 7H+ + 6e- = HSe- + 3H2O
  log_k      68.75

```

#Se(VI)/Se(IV)
 $\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
log_k 27.49 #E°=0.811

#COMPLEXES SELENITE

#K2SeO3
 $\text{SeO}_3^{2-} + 2\text{K}^+ = \text{K}_2\text{SeO}_3$
log_k 0.28
#Na2SeO3
 $\text{SeO}_3^{2-} + 2\text{Na}^+ = \text{Na}_2\text{SeO}_3$
log_k 0.02
#NaHSeO3
 $\text{SeO}_3^{2-} + \text{Na}^+ + \text{H}^+ = \text{NaHSeO}_3$
log_k 8.54
#MgSeO3
 $\text{SeO}_3^{2-} + \text{Mg}^{2+} = \text{MgSeO}_3$
log_k 2.87
#FeSeO3+
 $\text{SeO}_3^{2-} + \text{Fe}^{3+} = \text{FeSeO}_3^+$
log_k 11.15
#FeHSeO3+2
 $\text{SeO}_3^{2-} + \text{H}^+ + \text{Fe}^{3+} = \text{FeHSeO}_3^{+2}$
log_k 11.35

#PHASES CIMENTAIRES

Portlandite #PHREEQC
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
log_k 22.8
delta_h -31.0 kcal
Aft #[PER99]
 $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O} = 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 40\text{H}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
log_k -44.9
delta_h 48.9 kcal
AFm #[LOT06b]
 $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaSO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 40\text{H}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
log_k -27.7
Jennite #[THERMOCHIMIE]
 $(\text{CaO})_9(\text{SiO}_2)_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O} + 18\text{H}^+ = 9\text{Ca}^{2+} + 6\text{H}_4\text{SiO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
log_k 149
Afwillite #[ATK93]
 $(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
log_k 3.3 #mesuré à 85°C
delta_h 0kcal #supposé constant
Fe-AFm #[LOT06B]
 $(\text{CaO})_3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CaSO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 40\text{H}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
log_k -32.02
Fe-ettringite #[LOT06B]
 $\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} = 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 40\text{H}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
log_k -49.41

Tobermorite #[ATK93]
 $(\text{CaO})_5(\text{SiO}_2)_6:5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{Ca}^{+2} + 6\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2} + 2\text{H}^{+}$
log_k -74
delta_h 66 kcal

C3AH6 #[LOT06B]
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6:6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_4^{-} + 3\text{Ca}^{+2} + 4\text{OH}^{-}$
log_k -22.46

C3FH6 #[LOT06B]
 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_6:6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_4^{-} + 3\text{Ca}^{+2} + 4\text{OH}^{-}$
log_k -26.78

C4AH13#[LOT06B]
 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7:13\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_4^{-} + 4\text{Ca}^{+2} + 6\text{OH}^{-} + 6\text{H}_2\text{O}$
log_k -25.56

C4FH13 #[LOT06B]
 $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{O}_7:13\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_4^{-} + 4\text{Ca}^{+2} + 6\text{OH}^{-} + 6\text{H}_2\text{O}$
log_k -29.88

C3ASH4 #[ATK93]
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{SiO}_2:4\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}^{+} = 2\text{Al}^{+3} + 3\text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{-2} + 8\text{H}_2\text{O}$
log_k 47.13
delta_h -100.82 kcal

Hydrotalcite #[THERMOCHIMIE]
 $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_7:3\text{H}_2\text{O} + 14\text{H}^{+} = 4\text{Mg}^{+2} + 2\text{Al}^{+3} + 10\text{H}_2\text{O}$
log_k 76.7
delta_h -106 kcal

Anhydrite #PHREEQC
 $\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$
log_k -4.3575
delta_h -7.1558

Gypsum #PHREEQC
 $\text{CaSO}_4:2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}_2\text{O}$
log_k -4.58
delta_h -0.109 kcal

ANNEXE N°4 :

Données de rétention de Se(IV) en fonction du système étudié

Nous avons choisi de reporter dans les tableaux suivants les résultats bruts que nous avons obtenus au cours des études de sorption. Le détail des calculs d'erreurs est regroupé dans l'annexe 5.

Isothermes de rétention pour C-S-H0.9/20-20, Temps de contact = 30 jours

[Se(IV)]_{ini} (mol/L)	2σ	V/M (L/kg)	2σ	R_d (L/kg)	2s	[Se(IV)]_{solution} (mol/L)	2σ	[Se(IV)]_{solide} (mol/Kg)	2σ
1,8E-11	1,9E-12	162,2	0,1	164	28	8,7E-12	1,2E-12	1,4E-09	3,7E-10
2,6E-11	2,7E-12	167,4	0,1	147	20	1,4E-11	1,7E-12	2,1E-09	5,4E-10
5,5E-11	5,5E-12	169,1	0,1	188	18	2,6E-11	2,9E-12	4,9E-09	1,1E-09
9,3E-11	9,3E-12	161,5	0,1	194	16	4,2E-11	4,7E-12	8,2E-09	1,7E-09
2,8E-10	9,3E-12	175	0,1	183	16	1,4E-10	7,7E-12	2,5E-08	2,1E-09
4,2E-10	9,5E-12	172	0,1	200	17	1,9E-10	9,8E-12	3,9E-08	2,3E-09
1,1E-09	9,6E-12	166	0,1	214	17	4,8E-10	2,2E-11	1,0E-07	4,1E-09
5,8E-09	1,6E-10	171,9	0,1	194	17	2,7E-09	1,5E-10	5,3E-07	3,7E-08
1,0E-08	1,6E-10	147,3	0,1	191	15	4,4E-09	2,1E-10	8,3E-07	3,9E-08
5,8E-08	2,1E-10	157,4	0,1	187	16	2,6E-08	1,2E-09	4,9E-06	1,9E-07
1,0E-08	2,9E-10	157,6	0,1	173	15	4,8E-08	2,2E-09	8,2E-06	3,4E-07
5,1E-07	1,6E-08	163,1	0,1	157	14	2,6E-07	1,4E-08	4,0E-05	3,5E-06
1,0E-06	1,6E-08	154,3	0,1	160	14	4,9E-07	2,4E-08	7,9E-05	4,4E-06
1,9E-06	1,6E-08	169,1	0,1	155	15	9,7E-07	4,4E-08	1,5E-04	8,0E-06
4,6E-06	1,7E-08	176	0,1	127	13	2,7E-06	1,2E-07	3,4E-04	2,1E-05
1,0E-06	2,0E-08	183	0,1	113	13	6,2E-06	2,7E-07	7,0E-04	5,0E-05
3,9E-05	1,6E-06	167,5	0,1	70	10	2,7E-05	1,7E-06	1,9E-03	3,9E-04
8,0E-05	1,6E-06	161	0,1	61	10	5,8E-05	2,8E-06	3,5E-03	5,2E-04
1,2E-04	1,6E-06	164,3	0,1	51	9	9,3E-05	4,3E-06	4,7E-03	7,5E-04
2,0E-04	1,6E-06	162,6	0,1	49	9	1,5E-04	6,7E-06	7,5E-03	1,1E-03

Isothermes de rétention pour C-S-H1.5 /20-20, Temps de contact = 30 jours

[Se(IV)] _{ini}		V/M		R _d		[Se(IV)] _{solution}		[Se(IV)] _{solide}	
(mol/L)	2σ	(L/Kg)	2σ	(L/Kg)	2σ	(mol/L)	2σ	(mol/Kg)	2σ
1,6E-11	1,8E-12	290,2	2,5	663	118	5,0E-12	8,3E-13	3,3E-09	5,8E-10
4,5E-11	4,6E-12	164,5	1,4	729	72	8,3E-12	1,1E-12	6,0E-09	7,7E-10
8,8E-11	8,9E-12	159,9	1,4	784	53	1,5E-11	1,7E-12	1,2E-08	1,4E-09
1,4E-10	1,4E-11	158,8	1,4	777	42	2,4E-11	2,6E-12	1,9E-08	2,3E-09
2,0E-10	2,2E-11	303,3	0,3	715	135	6,0E-11	1,5E-11	4,3E-08	8,1E-09
3,4E-10	1,5E-11	165,8	1,4	744	39	6,1E-11	3,8E-12	4,6E-08	2,6E-09
4,6E-10	1,5E-11	157,4	1,4	774	41	7,8E-11	4,3E-12	6,0E-08	2,5E-09
1,1E-09	1,7E-11	156,2	1,4	834	45	1,8E-10	8,5E-12	1,5E-07	3,3E-09
1,8E-09	1,9E-10	177,8	0,2	764	88	3,4E-10	6,5E-11	2,6E-07	3,5E-08
5,7E-09	1,7E-10	158,1	1,4	777	42	9,6E-10	5,1E-11	7,4E-07	2,9E-08
9,5E-09	1,8E-10	155,8	1,4	745	40	1,6E-09	7,8E-11	1,2E-06	3,3E-08
2,2E-08	2,3E-09	165,6	0,1	734	63	4,1E-09	5,1E-10	3,0E-06	3,9E-07
3,1E-08	1,4E-09	165,7	0,1	651	57	6,4E-09	5,3E-10	4,2E-06	2,1E-05
4,9E-08	4,4E-10	148,3	1,3	821	46	7,5E-09	3,6E-10	6,2E-06	1,0E-07
1,0E-07	8,6E-10	155,4	1,3	742	40	1,8E-08	7,8E-10	1,3E-05	2,1E-07
1,9E-07	6,7E-09	157,3	0,1	662	57	3,7E-08	2,9E-09	2,5E-05	1,2E-06
5,3E-07	1,7E-08	151,9	1,3	603	32	1,1E-07	5,6E-09	6,4E-05	2,7E-06
9,0E-07	3,3E-08	164,2	0,1	647	57	1,8E-07	1,4E-08	1,2E-04	5,9E-06
9,8E-07	1,8E-08	152,0	1,3	652	34	1,8E-07	8,5E-09	1,2E-04	3,2E-06
2,0E-06	2,3E-08	155,5	1,4	552	29	4,4E-07	1,8E-08	2,4E-04	5,0E-06
5,1E-06	4,5E-08	160,5	1,4	550	29	1,1E-06	4,6E-08	6,3E-04	1,2E-05
8,2E-06	2,7E-07	161,1	0,1	484	44	2,0E-06	1,6E-07	9,9E-04	5,1E-05
1,1E-05	9,1E-08	158,2	1,4	476	25	2,6E-06	1,0E-07	1,3E-03	2,5E-05
1,1E-05	1,6E-07	158,3	0,1	524	47	2,7E-06	1,9E-07	1,4E-03	3,9E-05
1,9E-05	3,0E-07	168,0	0,1	446	42	5,1E-06	3,6E-07	2,3E-03	7,9E-05
2,7E-05	3,9E-07	176,0	0,2	445	42	7,7E-06	5,4E-07	3,4E-03	1,2E-04
4,5E-05	1,7E-06	152,9	1,4	358	19	1,4E-05	7,0E-07	4,8E-03	2,8E-04
8,3E-05	4,6E-06	159,3	0,1	349	34	2,6E-05	2,3E-06	9,0E-03	8,2E-04
1,1E-04	1,8E-06	144,2	1,3	316	17	3,3E-05	1,3E-06	1,0E-02	3,4E-04
1,5E-04	5,9E-06	150,3	0,1	317	32	4,7E-05	3,7E-06	1,5E-02	1,0E-03
5,6E-04	5,0E-06	141,5	1,3	518	27	1,2E-04	4,9E-06	6,2E-02	1,1E-03
1,0E-03	8,4E-06	154,4	1,4	1056	60	1,3E-04	6,4E-06	1,4E-01	2,0E-03

Isothermes de rétention pour C-S-H1.5 /70-70, Temps de contact = 15 jours

[Se(IV)] _{ini} (mol/L)	2σ	V/M (L/Kg)	2σ	R _d (L/Kg)	2σ	[Se(IV)] _{solution} (mol/L)	2σ	[Se(IV)] _{solide} (mol/Kg)	2σ
3,8E-11	1,8E-11	238	53	16	60	3,6E-11	2,4E-11	5,9E-10	7,1E-09
8,3E-11	2,2E-11	224	55	53	38	6,7E-11	3,1E-11	3,5E-09	8,5E-09
1,8E-10	1,9E-11	231	65	57	39	1,5E-10	2,3E-11	8,2E-09	7,2E-09
2,9E-10	7,6E-11	255	81	85	73	2,1E-10	8,2E-11	1,8E-08	2,9E-08
6,5E-10	8,6E-11	292	74	100	83	4,8E-10	1,5E-10	4,8E-08	5,1E-08
1,3E-09	9,1E-11	250	57	84	58	9,5E-10	2,2E-10	8,0E-08	6,3E-08
1,8E-08	7,9E-10	232	50	81	50	1,3E-08	2,8E-09	1,1E-06	7,1E-07
1,9E-07	2,7E-09	245	54	89	54	1,4E-07	2,9E-08	1,3E-05	7,7E-06
1,1E-06	6,7E-07	238	54	65	39	8,8E-07	5,4E-07	5,7E-05	2,1E-04
1,0E-05	1,1E-06	307	89	66	50	8,4E-06	1,7E-06	5,5E-04	6,3E-04
7,8E-05	2,6E-05	458	196	83	68	6,6E-05	2,4E-05	5,5E-03	1,7E-02
3,7E-04	3,7E-05	493	250	407	188	2,0E-04	3,8E-05	8,2E-02	4,9E-02

Isothermes de rétention pour ETTRI /20, Temps de contact = 30 jours

[Se(IV)] _{ini} (mol/L)	2σ	V/M (L/Kg)	2σ	R _d (L/Kg)	2σ	[Se(IV)] _{solution} (mol/L)	2σ	[Se(IV)] _{solide} (mol/Kg)	2σ
1,8E-11	1,9E-12	1177	6	4510	1058	3,7E-12	7,9E-13	1,7E-08	2,5E-09
4,7E-11	4,7E-12	1383	15	2666	216	1,6E-11	2,0E-12	4,3E-08	7,1E-09
9,5E-11	9,5E-12	1279	155	7541	1045	1,4E-11	1,6E-12	1,0E-07	1,8E-08
1,8E-10	1,8E-11	1307	2	10503	506	2,0E-11	2,2E-12	2,1E-07	2,4E-08
4,0E-10	1,8E-11	1310	2	5957	222	7,3E-11	3,9E-12	4,3E-07	2,4E-08
5,2E-10	1,8E-11	1189	11	6726	275	7,8E-11	3,8E-12	5,2E-07	2,3E-08
1,2E-09	1,8E-11	1269	25	7829	364	1,6E-10	6,5E-12	1,3E-06	3,5E-08
3,6E-09	1,6E-10	1306	13	9052	411	4,5E-10	2,7E-11	4,1E-06	2,1E-07
1,1E-08	1,6E-10	1167	32	5858	278	1,9E-09	6,7E-11	1,1E-05	3,7E-07
4,8E-08	1,9E-10	1248	18	5378	214	9,0E-09	2,7E-10	4,9E-05	8,2E-07
1,0E-07	2,9E-10	1207	45	2489	126	3,3E-08	7,5E-10	8,1E-05	3,2E-06
3,9E-07	1,6E-08	923	1	2871	95	9,6E-08	4,6E-09	2,7E-04	1,5E-05
9,1E-07	1,6E-08	1050	275	1802	475	3,4E-07	9,0E-09	6,1E-04	1,6E-04
1,9E-06	1,6E-08	1223	12	1196	45	9,8E-07	1,9E-08	1,2E-03	3,3E-05
4,9E-06	1,7E-08	1174	11	598	29	3,2E-06	5,3E-08	1,9E-03	6,8E-05
9,6E-06	1,9E-08	1191	11	395	25	7,2E-06	1,1E-07	2,8E-03	1,4E-04
4,6E-05	1,6E-06	1239	3	77	19	4,4E-05	1,6E-06	3,4E-03	2,9E-03
1,0E-04	1,6E-06	1071	68	12	16	1,0E-04	2,2E-06	1,3E-03	2,9E-03
7,9E-04	1,8E-06	1167	11	1493	52	3,4E-04	6,5E-06	5,1E-01	9,3E-03

Isothermes de rétention pour ETTRI /70, Temps de contact = 30 jours

[Se(IV)] _{ini} (mol/L)	2s	V/M (L/Kg)	2s	R _d (L/Kg)	2s	[Se(IV)] _{solution} (mol/L)	2s	[Se(IV)] _{solide} (mol/Kg)	2s
5,9E-11	6,0E-12	275	51	400	77	2,4E-11	2,6E-12	9,6E-09	2,5E-09
8,6E-11	8,7E-12	328	64	329	66	4,3E-11	4,6E-12	1,4E-08	4,2E-09
2,8E-10	2,8E-11	379	72	396	76	1,4E-10	1,4E-11	5,5E-08	1,6E-08
2,6E-10	2,7E-11	360	66	497	92	1,1E-10	1,1E-11	5,5E-08	1,5E-08
3,7E-10	1,9E-11	403	68	430	74	1,8E-10	9,5E-12	7,7E-08	1,6E-08
5,7E-10	2,7E-11	388	52	522	71	2,4E-10	1,2E-11	1,3E-07	2,1E-08
1,2E-09	2,3E-11	407	90	235	52	7,5E-10	1,7E-11	1,8E-07	4,0E-08
3,8E-09	5,5E-10	401	93	421	98	1,8E-09	2,7E-10	7,8E-07	3,1E-07
9,6E-09	5,5E-10	391	89	475	108	4,3E-09	2,6E-10	2,0E-06	5,2E-07
4,8E-08	5,6E-10	348	71	393	81	2,2E-08	4,0E-10	8,8E-06	1,8E-06
9,4E-08	6,1E-10	348	69	343	69	4,7E-08	7,3E-10	1,6E-05	3,3E-06
3,5E-07	5,5E-08	279	51	451	83	1,4E-07	2,1E-08	6,1E-05	2,0E-05
9,2E-07	5,5E-08	304	53	168	30	5,9E-07	3,6E-08	1,0E-04	2,6E-05
1,9E-06	5,5E-08	293	52	98	18	1,4E-06	4,5E-08	1,4E-04	3,3E-05
4,8E-06	5,6E-08	358	73	121	25	3,6E-06	5,8E-08	4,3E-04	9,3E-05
9,5E-06	5,6E-08	303	56	83	16	7,4E-06	1,0E-07	6,2E-04	1,2E-04
3,6E-05	5,5E-06	313	58	36	8	3,2E-05	5,0E-06	1,1E-03	2,3E-03
9,1E-05	5,4E-06	323	62	11	4	8,8E-05	5,3E-06	9,6E-04	2,5E-03
1,9E-04	5,5E-06	355	69	102	21	1,5E-04	4,6E-06	1,5E-02	3,9E-03
3,8E-04	5,5E-06	346	65	928	177	1,0E-04	2,3E-06	9,5E-02	1,8E-02

Isothermes de rétention pour HG/20, Temps de contact = 36 jours

[Se(IV)] _{ini} (mol/L)	2s	V/M (L/Kg)	2s	R _d (L/Kg)	2s	[Se(IV)] _{solution} (mol/L)	2s	[Se(IV)] _{solide} (mol/Kg)	2s
9,3E-08	2,1E-08	667	95	17566	3524	3,4E-09	8,9E-10	6,0E-05	1,6E-05
1,2E-07	2,3E-08	487	57	56795	10520	1,0E-09	2,5E-10	5,9E-05	1,3E-05
1,8E-07	3,9E-08	488	58	40641	7477	2,2E-09	5,6E-10	8,8E-05	2,2E-05
2,7E-07	7,1E-08	493	60	34372	6559	3,8E-09	1,2E-09	1,3E-04	3,9E-05
4,6E-07	1,4E-07	627	85	10625	2154	2,5E-08	8,4E-09	2,7E-04	9,4E-05
1,1E-06	3,5E-07	582	77	12968	2550	4,5E-08	1,6E-08	5,8E-04	2,2E-04
2,1E-06	7,2E-07	541	69	12835	2451	8,5E-08	3,1E-08	1,1E-03	4,1E-04
3,9E-04	1,4E-04	620	85	22001	4306	1,1E-05	4,1E-06	2,3E-01	9,2E-02
9,7E-04	3,5E-04	471	54	30242	5406	1,5E-05	5,7E-06	4,5E-01	1,7E-01

Isothermes de rétention pour HG/70, Temps de contact = 36 jours

[Se(IV)] _{ini} (mol/L)		V/M (L/Kg)		R _d (L/Kg)		[Se(IV)] _{solution} (mol/L)		[Se(IV)] _{solide} (mol/Kg)	
	2s		2s		2s		2s		2s
1,0E-07	2,2E-08	576	80	806	214	4,2E-08	1,1E-08	3,4E-05	1,5E-05
1,2E-07	2,2E-08	483	60	1372	307	3,1E-08	7,2E-09	4,2E-05	1,2E-05
1,8E-07	3,3E-08	515	65	1173	271	5,4E-08	1,2E-08	6,3E-05	2,0E-05
2,7E-07	5,7E-08	528	70	654	182	1,2E-07	3,0E-08	8,0E-05	3,6E-05
4,4E-07	1,1E-07	622	91	573	187	2,3E-07	6,6E-08	1,3E-04	3,5E-04
9,4E-07	2,6E-07	575	79	458	154	5,2E-07	1,6E-07	2,4E-04	1,8E-04
1,8E-06	5,3E-07	493	61	658	176	7,9E-07	2,5E-07	5,2E-04	2,9E-04
4,1E-04	1,2E-04	366	39	1124	236	1,0E-04	3,3E-05	1,1E-01	4,8E-02
9,1E-04	2,7E-04	379	40	1504	301	1,8E-04	6,0E-05	2,7E-01	1,1E-01

Isothermes de rétention pour CIM1/20-20 alt20, Temps de contact = 30 jours

[Se(IV)] _{ini} (mol/L)		V/M (L/Kg)		R _d (L/Kg)		[Se(IV)] _{solution} (mol/L)		[Se(IV)] _{solide} (mol/Kg)	
	2s		2s		2s		2s		2s
1,9E-11	2,1E-12	1938	69	3551	371	6,8E-12	8,5E-13	2,4E-08	4,4E-09
4,6E-11	4,7E-12	202	1	3868	441	2,3E-12	3,4E-13	8,8E-09	9,4E-10
8,4E-11	8,5E-12	237	8	4655	373	4,1E-12	5,0E-13	1,9E-08	2,1E-09
1,5E-10	1,5E-11	190	1	3910	203	6,9E-12	7,7E-13	2,7E-08	2,8E-09
3,5E-10	1,5E-11	170	1	3896	212	1,5E-11	9,9E-13	5,7E-08	2,6E-09
4,6E-10	1,5E-11	231	1	3717	175	2,7E-11	1,5E-12	1,0E-07	3,5E-09
1,1E-09	1,5E-11	215	1	3749	182	6,2E-11	3,0E-12	2,3E-07	3,4E-09
5,8E-09	1,6E-10	223	1	3758	179	3,2E-10	1,7E-11	1,2E-06	3,6E-08
9,9E-08	2,9E-10	214	1	3842	188	5,2E-09	2,4E-10	2,0E-05	1,1E-07
5,0E-08	2,0E-10	209	1	3704	180	2,7E-09	1,2E-10	9,9E-06	6,2E-08
1,0E-07	2,9E-10	224	1	3694	177	5,8E-09	2,6E-10	2,1E-05	1,2E-07
3,7E-07	1,6E-08	202	1	3626	177	2,0E-08	1,2E-09	7,1E-05	3,2E-06
9,9E-06	2,0E-08	209	1	3649	177	5,3E-07	2,4E-08	1,9E-03	1,0E-05
2,0E-06	1,6E-08	202	1	3528	172	1,1E-07	5,1E-09	3,8E-04	3,7E-06
4,9E-06	1,7E-08	203	1	3155	147	2,9E-07	1,3E-08	9,3E-04	5,6E-06
9,6E-06	2,0E-08	213	1	3201	148	6,0E-07	2,6E-08	1,9E-03	1,0E-05
3,8E-05	1,6E-06	202	1	2478	109	2,8E-06	1,7E-07	7,0E-03	3,2E-04
1,0E-04	1,6E-06	197	1	2132	90	8,4E-06	3,5E-07	1,8E-02	3,3E-04
3,9E-04	1,7E-06	211	1	1384	55	5,2E-05	1,8E-06	7,2E-02	5,9E-04
7,9E-04	1,8E-06	214	1	2621	114	6,0E-05	2,4E-06	1,6E-01	8,9E-04

Isothermes de rétention pour CIM3/70-70 alt70, Temps de contact = 33 jours

[Se(IV)] _{ini} (mol/L)		V/M (L/Kg)		R _d (L/Kg)		[Se(IV)] _{solution} (mol/L)		[Se(IV)] _{solide} (mol/Kg)	
2s		2s		2s		2s		2s	
6,0E-11	6,1E-12	254	3	1211	74	1,0E-11	1,2E-12	1,3E-08	1,6E-09
8,6E-11	8,6E-12	250	3	1231	58	1,4E-11	1,6E-12	1,8E-08	2,2E-09
1,2E-10	1,2E-11	213	2	1181	46	1,9E-11	2,0E-12	2,2E-08	2,7E-09
2,3E-10	2,3E-11	245	3	1293	34	3,7E-11	3,8E-12	4,8E-08	5,9E-09
3,5E-10	1,7E-11	265	3	1284	41	6,0E-11	3,2E-12	7,7E-08	4,6E-09
4,9E-10	1,9E-11	188	2	1056	32	7,3E-11	3,4E-12	7,8E-08	3,7E-09
1,2E-09	2,5E-11	206	2	1146	30	1,8E-10	5,6E-12	2,1E-07	6,2E-09
3,7E-09	5,7E-10	249	3	1199	36	6,4E-10	9,9E-11	7,7E-07	1,4E-07
9,8E-08	6,3E-10	231	3	1221	36	1,5E-08	4,2E-10	1,9E-05	4,0E-07
2,0E-08	1,2E-09	236	3	1206	88	3,2E-09	2,2E-10	3,9E-06	1,5E-07
3,1E-08	6,5E-10	262	3	1334	40	5,1E-09	1,5E-10	6,8E-06	1,8E-07
3,6E-07	5,7E-08	222	2	1193	34	5,6E-08	9,1E-09	6,7E-05	1,3E-05
9,3E-07	5,7E-08	270	3	1227	35	1,7E-07	1,1E-08	2,1E-04	1,6E-05
1,9E-06	5,8E-08	221	3	1065	28	3,3E-07	1,2E-08	3,5E-04	1,4E-05
4,7E-06	5,7E-08	241	3	1068	32	8,7E-07	2,3E-08	9,3E-04	1,8E-05
9,7E-06	6,7E-08	201	2	796	19	1,9E-06	4,1E-08	1,5E-03	3,2E-05
3,5E-05	5,6E-06	251	3	506	12	1,2E-05	1,9E-06	5,9E-03	1,5E-03
1,9E-04	5,8E-06	241	3	1274	34	3,1E-05	1,1E-06	3,9E-02	1,5E-03
1,3E-05	6,3E-08	198	2	925	21	2,3E-06	7,2E-08	2,1E-03	7,3E-05
1,9E-05	8,3E-08	226	2	983	29	3,5E-06	1,5E-07	3,5E-03	1,6E-04

ANNEXE N°5 : **Calculs des incertitudes sur les valeurs de R_d**

Les mesures expérimentales acquises au cours de ce travail sont toutes entachées d'une certaine erreur expérimentale liée à l'écart-type de tous les instruments utilisés (balance, pipette, compteur à scintillation liquide, chromatographie ionique...). Ces incertitudes se propagent donc au cours d'une mesure. L'erreur qui en résulte est alors calculable.

D'après la théorie de propagation des erreurs, la variance d'une grandeur A dépendant de variables x_i , s'exprime en fonction des variances respectives des grandeurs x_i selon l'équation :

$$\sigma_A^2 = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_i^2 + 2 \sum_i \sum_j \frac{\partial A}{\partial x_i} \frac{\partial A}{\partial x_j} \sigma_{ij}$$

Avec σ_i^2 : variance de x_i

σ_{ij} : covariance des variables x_i et x_j

$\frac{\partial A}{\partial x_i}$: dérivée partielle de A par rapport à la variable x_i

Si on considère une suite de mesures indépendantes nous permettant d'obtenir notre valeur expérimentale (pesées, mesures de volume...), les covariances, traduisant le degré de corrélation entre ces mesures, sont nulles. Le deuxième terme de l'équation s'annule alors.

Dans le cas de la détermination des valeurs de R_d , nous pouvons écrire :

$$R_d = \left(\frac{A^\circ}{A_{eq}} - 1 \right) \frac{V}{m}$$

Avec A° : activité totale mise en œuvre reporté au volume de chaque échantillon (cpm/ml)

A_{eq} : activité totale de la solution surnageante reporté au volume analysé (cpm/ml)

V : volume de la solution surnageante (ml)

m : masse de solide utilisée dans le batch (g)

Pour cette étude, nous avons assimilé les masses et les volumes prélevés en considérant que les masses volumiques des solutions étaient égales à 1.

Les valeurs A° , A_{eq} , V et m sont considérées comme valeurs indépendantes. Dans ces conditions, l'erreur sur la valeur de R_d peut s'exprimer de la manière suivante.

$$\sigma_{R_d} = R_d \sqrt{\left(\frac{\sigma A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(V/m)}{(V/m)}\right)^2}$$

$$A = \frac{A^\circ}{A_{eq}} - 1$$

$$\sigma A = (A + 1) \sqrt{\left(\frac{\sigma A^\circ}{A^\circ}\right)^2 + \left(\frac{\sigma A_{eq}}{A_{eq}}\right)^2}$$

$$\sigma(V/m) = \frac{V}{m} \sqrt{\left(\frac{\sigma V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\sigma m}{m}\right)^2}$$

de même, on peut écrire :

$$[Se(IV)]_{solution} = \frac{A_{eq}}{A^\circ} * [Se(IV)]_{initiale}$$

$$\sigma[Se(IV)]_{solution} = [Se(IV)]_{solution} \sqrt{\left(\frac{\sigma[Se(IV)]_{initiale}}{[Se(IV)]_{initiale}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma A_{eq}}{A_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma A^\circ}{A^\circ}\right)^2}$$

Avec $[Se(IV)]_{solution}$: la concentration de Se(IV) en solution (en mol/L)

$[Se(IV)]_{initiale}$: la concentration initiale de Se(IV) (en mol/L)

Finalement, on peut écrire :

$$[Se(IV)]_{solide} = ([Se(IV)]_{initiale} - [Se(IV)]_{solution}) * \frac{V}{m}$$

$$\sigma[Se(IV)]_{solide} = [Se(IV)]_{solide} \sqrt{\left(\frac{(\sigma[Se(IV)]_{initiale})^2 + (\sigma[Se(IV)]_{solution})^2}{([Se(IV)]_{initiale} - [Se(IV)]_{solution})^2}\right) + \left(\frac{\sigma(V/m)}{(V/m)}\right)^2}$$

ANNEXE N°6 :

Description du modèle de complexation de surface

Le modèle de complexation de surface tente de décrire l'interface solide - solution (avec des approximations). La théorie de la double couche repose sur l'existence de plusieurs couches planes de solution. La première qui est au contact du solide possède des caractéristiques différentes de celles présentes au sein même de la solution. La seconde couche est une couche externe et est appelée couche « diffuse ». Enfin, au-delà de la couche diffuse se trouve la solution. Les ions adsorbés sont considérés comme appartenant à la surface, ils sont localisés dans un même plan et contribuent à la charge de surface globale. La distribution des charges près de la surface peut être décrite par plusieurs modèles, comme par exemple : le **modèle de la couche diffuse** (Diffuse Layer Model ou DLM) développé par Stumm *et al.* ([STU70]), le **modèle à capacité surfacique constante** (Constant Capacitance Model ou CCM) proposé par Schindler *et al.* ([SCH68], [SCH72]), le **modèle d'adsorption non électrostatique** (Non Electrostatic Model ou NEM) et le **modèle de la triple couche** introduit par Hayes *et al.* ([HAY87]). Ces modèles considèrent que l'ensemble surface - couche diffuse constitue un condensateur. Dans le modèle de la couche diffuse, les ions adsorbés contribuent à la densité de charge superficielle qui est compensée par des contre-ions présents dans la couche diffuse. Le potentiel de surface dans la couche diffuse suit alors une loi exponentielle.

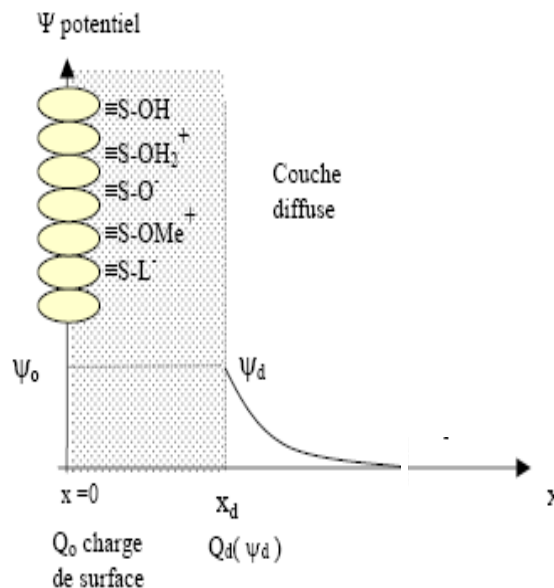


Figure 93 : Représentation schématique de l'interface oxyde / solution pour le modèle à couche diffuse (DLM).

Le modèle à capacité surfacique constante est un cas limite du modèle de la couche diffuse. En effet, considérant que la capacité (C) est constante pour une force ionique donnée, la densité de charge (σ_0) est alors directement proportionnelle au potentiel de surface (ψ_0) par

la relation $\sigma_0 = C\psi_0$. Dans le cas du modèle d'adsorption non électrostatique, le potentiel de surface est considéré comme nul. Le terme électrostatique disparaît alors de la constante d'adsorption. Il s'agit donc d'une simplification du modèle de la couche diffuse. Ces modèles envisagent la formation de complexe de sphère interne (c'est-à-dire pour des ions en trace contenus dans une solution d'électrolyte qui ont une forte affinité avec la surface) et ne rendent pas compte de l'adsorption des ions majeurs de l'électrolyte. Une influence plus importante de la force ionique permet, à l'aide du modèle de la triple couche, de rendre compte de la formation de complexe de sphère externe (paires d'ions) par des ions de plus faibles affinités qui se positionnent dans une couche plane supplémentaire (la couche d'Helmholtz).

D'une façon générale, les modèles de complexation de surface sont décrits par des formules mathématiques qui regroupent la loi d'action de masse, des équations de bilans de matières pour tous les équilibres supposés exister à l'interface solide - solution et des équations qui permettent de calculer la charge de surface.