

CATALYSE ET INHIBITION DE LA CINÉTIQUE D'ALTÉRATION DU VERRE DE RÉFÉRENCE EAU LÉGÈRE R7T7

Stéphane GIN, Thierry ADVOCAT

Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), Rhône Valley Research Center, DRRV/SCD,
BP 171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France



FR0203196

7NIS-FR-1485

ABSTRACT

This article highlights some phenomena likely to modify the glass alteration kinetics and/or the nature of the alteration products according to the chemical composition of the leaching water. It discusses experimental results showing that in neutral and basic media, the presence of inorganic anions or organic acids (simple carboxylic acids and humic acids) has relatively little effect on the long-term glass matrix alterability. Actinide mobility appears to be more dependent on the concentration of complexing agents in the leaching solution. The behavior of phosphate ions, which may inhibit or catalyze the R7T7 glass alteration kinetics depending on the experimental conditions, is discussed; the gel microstructure can be related to the glass alteration kinetics by detailed examination of the alteration products.

1 - INTRODUCTION

La connaissance des processus d'altération des verres nucléaires, et de leur cinétiques réactionnelles est indispensable à la prévision du comportement à long terme. Les facteurs d'altération ont été identifiés [1] et l'eau est considérée comme le principal vecteur des transferts de matière à l'origine d'une éventuelle migration des radionucléides du verre dans le champ proche. Cet article présente l'état des connaissances sur les phénomènes de catalyse et d'inhibition de la cinétique d'altération du verre de référence R7T7 en présence d'espèces aqueuses organiques et inorganiques.

2 - INFLUENCE D'ESPECES AQUEUSES INORGANIQUES

2.1 - Influence d'espèces aqueuses inorganiques sur la cinétique d'altération du verre R7T7

Les travaux présentés ci-dessous se sont attachés à déterminer l'influence d'anions et de cations inorganiques sur la cinétique d'altération du verre R7T7 et sur les propriétés de rétention des gels vis-à-vis des terres rares et actinides. Ils ont été réalisés dans le cadre des thèses de Gin [2] et Ménard [3].

En condition de forte sous saturation de la solution vis-à-vis du verre et en milieu basique (pH 9), des solutions aqueuses dopées en carbonates, sulfates, nitrates, chlorures, phosphates ou fluorures ne conduisent pas à des modifications notables de la cinétique d'altération du verre. Il en est de même pour les cations alcalins et alcalino-terreux. Les éléments formateurs du verre comme le silicium ou l'aluminium sous forme d'ions aquo conduisent quant à eux à une inhibition de la cinétique d'altération du verre ; ces résultats sont par ailleurs abondamment discutés dans le paragraphe suivant.

En revanche, en milieu acide (pH 2.5), la réactivité du verre est fortement dépendante de la nature et de la concentration en anions. Ainsi, les fluorures constituent de forts catalyseurs (formation de complexes SiF_4 et SiF_6^{2-}), les sulfates et nitrates, de faibles catalyseurs (adsorption non spécifique) et les phosphates de forts inhibiteurs (chimisorption de type binucléaire).

L'effet des anions a aussi été étudié à plus fort progrès de la réaction, au moyen d'expériences en débit avec des solutions enrichies en silice dissoute et un rapport S/V de 15 cm^{-1} . Mise à part les ions orthophosphates qui inhibent fortement l'altération du verre (voir § 2.3), les chlorures, sulfates, nitrates et carbonates ont tendance à abaisser légèrement la cinétique d'altération du verre (facteur 2 maxi). Ce type d'expérience présente un intérêt majeur lorsque l'on considère le comportement d'éléments confinés dans les produits d'altération comme les terres rares ou les actinides. Ainsi, Ménard [3] montre que l'augmentation des concentrations en phosphates (et dans une moindre mesure celles en sulfates) conduit à une augmentation significative des facteurs de rétention des terres rares (La, Ce, Nd) et du thorium dans les gels formés en système ouvert¹. Les chlorures et carbonates quant à eux provoquent pour ces éléments l'effet inverse. L'uranium et le neptunium sont engagés dans des complexes aquo stables avec les carbonates mais aussi avec les sulfates ce qui conduit à des facteurs de rétention de ces éléments dans les gels relativement plus faibles. Par contre, les phosphates permettent d'atteindre des facteurs de rétention de ces actinides nettement supérieurs. Enfin en ce qui concerne le plutonium, sa mobilité semble importante et peu dépendante de la nature des anions présents en solution, mais cette mobilité apparente est essentiellement due à la présence de colloïdes.

2.2 - Influence de la silice dissoute sur la cinétique d'altération du verre R7T7

La loi du premier ordre actuellement utilisée pour modéliser la cinétique d'altération du verre nucléaire R7T7 stipule que la silice dissoute est un élément clé [4]. Elle intervient notamment au niveau de l'affinité réactionnelle, qui diminue lorsque la teneur en silice dissoute croît. Ce concept implique également que la solubilité du verre dans l'eau n'est définie que par rapport à la silice, constituant formateur principal des structures vitreuses considérées ici. Ce concept général de contrôle de la vitesse par la silice solubilisée est mis en défaut dans des systèmes complexes, où le verre est à la fois au contact de fluides et de matériaux d'environnement tels que des argiles. Pour cette raison, et aussi parce qu'il n'y a jamais eu d'études expérimentales systématiques sur une large plage de

concentrations en silice dissoute avec le verre R7T7, le rôle particulier de Si sur la cinétique a été réexaminé. Pour cela, des expériences de lixiviation sous débit d'eau initialement pure et d'eau initialement enrichie en silice ont été réalisées [5].

Les résultats de 26 expériences de lixiviation à 90°C de poudres de verres R7T7 sous débit de fluide sont reportés sur la figure 1 :

- Il est tout d'abord démontré par ces essais que l'adjonction de silice abaisse la vitesse d'altération du verre, lorsque les teneurs imposées au départ des essais sont supérieures à la solubilité apparente du verre R7T7 en silice, qui est égale à 27,5 mg/L (soit 1.10^{-3} Mole/L). Cette solubilité apparente est celle mesurée au cours d'essais statique à 90°C, sur des durées importantes et à forts rapports S/V [6]. Les facteurs d'inhibition déduits de ces essais (rapport entre la vitesse mesurée à l'état stationnaire et la vitesse mesurée dans les mêmes conditions de pH, température, débit, rapport S/V mais en l'absence de silice dissoute dans la solution initiale) sont au plus égaux à 12.
- Il apparaît également que la relation entre la vitesse et la silice dissoute (jusqu'à 5.10^{-3} Mole/L, soit 170 mg/L) n'est pas linéaire. La loi du premier ordre, si elle était valide, impliquerait pourtant cela.
- Enfin, la vitesse d'altération du verre n'est pas constante au delà de la solubilité apparente en Si du verre (1.10^{-3} Mole/L), mais elle continue de décroître. On peut supposer que la diminution de vitesse est aussi une conséquence de l'augmentation des concentrations dans les lixiviats d'autres espèces chimiques (Al, B, Na, etc.).

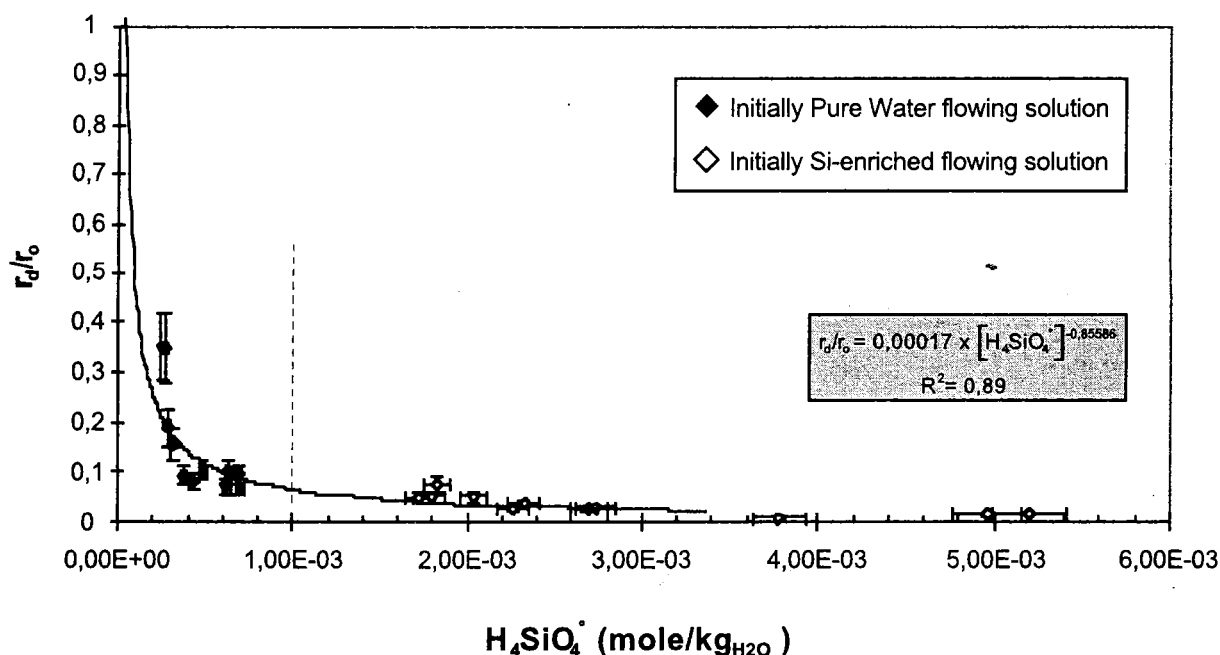


Figure 1 : Evolution des rapports entre vitesses d'altération à l'état stationnaire r_d et vitesses d'altération initiales r_0 à 90°C du verre R7T7 au cours des essais sous débit de solutions en fonction de la teneur en silice dissoute. Ajustement des données expérimentales à une fonction de puissance. D'après [5].

¹ Par exemple, le facteur de rétention de La dans le gel passe de 32 avec 10^{-6} M de PO_4 à 3400 avec 5.10^{-3} M de PO_4 .

Un moyen de discriminer le rôle spécifique de la silice dissoute sur un effet global potentiellement lié à l'approche de la saturation (terme d'affinité où la solubilité du verre est définie avec tous les oxydes constitutifs) est de positionner les données expérimentales dans un diagramme vitesse- ΔGr (énergie libre de réaction). La Figure 2 rend ainsi compte des faits suivants :

- Sans silice dans la solution de départ (losanges noirs), la vitesse d'altération du verre diminue lorsque ΔGr augmente pour tendre vers 0 (valeur d'équilibre).
- Plus le lixiviat est initialement enrichi en silice (losanges creux), plus la vitesse d'altération du verre décroît, mais ceci s'accompagne d'une diminution de ΔGr (ce qui est un éloignement de l'équilibre). Ceci soulignerait que la silice dissoute inhibe la réaction d'altération, indépendamment de l'affinité réactionnelle qui prend en compte tous les constituants du verre.

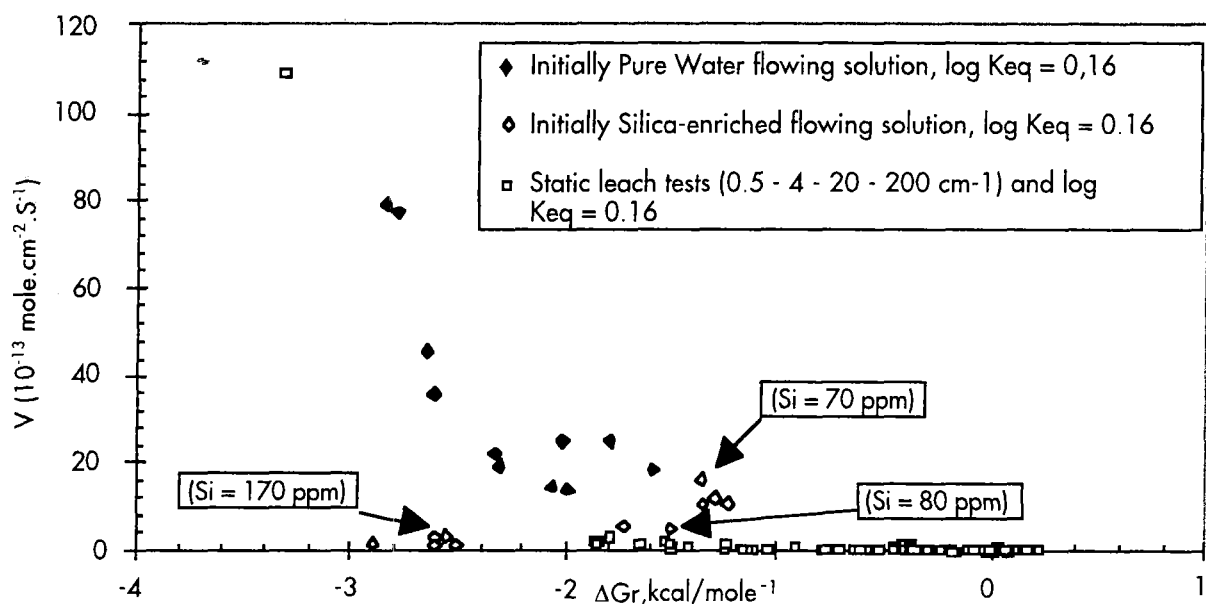


Figure 2 : Evolution des vitesses d'altération du verre R7T7 à 90°C, en fonction de l'énergie libre de réaction ΔGr (le produit de solubilité du verre a été estimée empiriquement, sur la base du modèle de Paul [7]).

2.3 - Etude approfondie du cas particulier des ions phosphates

L'influence d'ions orthophosphates sur la cinétique d'altération du verre R7T7 et sur la nature des produits d'altération formés a été étudiée en fonction du pH, de l'avancement de la réaction (vitesses initiales et conditions de saturation en silice), et du régime hydrodynamique (système statique ou débit). Les protocoles expérimentaux et les données analytiques sur la composition chimique des lixiviats et sur les caractéristiques physico-chimiques des gels d'altération sont rappelés par Gin [8] [9]. Le tableau 1 résume les effets observés sur la cinétique d'altération du verre.

	Régime statique		Régime dynamique	
	Vitesse initiale	Fort progrès de la réaction	Vitesse initiale	Fort progrès de la réaction
pH acide	Inhibition	n.d.	n.d.	n.d.
pH basique	pas d'effet	Catalyse (gel caractérisé)	n.d.	Inhibition (gel caractérisé)

Tableau 1 : Récapitulatif de l'effet des ions orthophosphates sur la cinétique d'altération du verre R7T7 en fonction des conditions expérimentales.

Effet des phosphates sur la vitesse initiale de dissolution du verre

On considère généralement que les gels formés en conditions de vitesse initiale et en eau pure, ne sont pas protecteurs, c'est à dire qu'ils ne constituent pas de barrières diffusionnelles vis-à-vis des produits de la réaction de dissolution du verre. Dans ces conditions, la dissolution des principaux cations du verre (Si, B, Na, Al, Ca) en milieu neutre et basique est quasi-congruente. En milieu fortement acide la dissolution est d'abord sélective au profit d'une extraction préférentielle des alcalins et du bore par rapport à la silice, puis congruente. Les éventuelles modifications de la cinétique liées à la présence de phosphates pourraient donc se manifester de différentes façons :

- modifications des rapports de congruence liées à la complexation de certains cations du verre, sans modification de la vitesse d'avancée du front d'attaque (chimisorption sur des éléments non critiques).
- diminution ou augmentation des taux de lixiviation pour tous les éléments suite à l'adsorption des complexants sur des sites critiques du verre.
- diminution de la phase de vitesse initiale par formation d'un gel protecteur à base de phosphore (contrôle diffusionnel de la cinétique).

Des essais d'adsorption des ions phosphates réalisés à la température ambiante sur le verre R7T7 montrent que seules des conditions acides permettent aux ions orthophosphates de s'adsorber sur le verre et qu'en milieu neutre et basique aucune adsorption sur la surface ne semble possible. Les essais de lixiviation du verre à 90°C montrent quant à eux que la vitesse d'altération initiale n'est modifiée qu'en milieu acide. L'absence d'effet en milieu basique (essais à pH 9) semble donc logique compte tenu de l'incapacité des phosphates à se fixer sur les sites du verre. En milieu acide, les rapports de congruence Fe/B, Al/B et Si/B sont fortement diminués par la présence de phosphates ce qui semble en accord avec la littérature qui décrit la chimisorption des ions orthophosphates sur divers oxydes métalliques comme étant de type binucléaire, et conduisant à la formation de complexes de sphère interne très stables [10]. **Ces essais dans des conditions où l'affinité chimique de la réaction d'altération du verre est**

maximale sont en bon accord entre eux et avec les données de la littérature. On retiendra que seuls les pH acides permettent l'adsorption des ions orthophosphates à l'interface réactionnelle et que dans ces conditions, la réaction de dissolution du verre est fortement inhibée.

Effet des phosphates à fort progrès de la réaction

En **statique**, les expériences menées ($S/V = 15 \text{ cm}^{-1}$, $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 6$ mois) montrent que les phosphates contribuent à maintenir des vitesses d'altération plus importantes qu'en eau pure, et qui de surcroît restent constantes sur plusieurs mois (alors qu'en l'absence de phosphates elles diminuent constamment dans le temps). Dans la mesure où les phosphates ne s'adsorbent pas sur les sites du verre en milieu basique, l'effet observé peut s'expliquer en considérant des modifications au niveau du gel. La caractérisation en Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution de ces derniers révèlent en effet d'importantes différences. Elles concernent essentiellement le phosphore qui dans le milieu riche en phosphates est fortement intégré dans le gel, formant avec le calcium et les terres rares issues de l'altération du verre, une couche d'environ 200 nm d'épaisseur constituée d'amas polycristallins plus ou moins bien cristallisés et localisée en périphérie du gel². Il reste à présent à savoir si cette différence majeure peut à elle seule expliquer les disparités observées au niveau des cinétiques. La précipitation de phosphates de terres rares vers l'extérieur du gel tend à appauvrir l'interface réactionnelle en ces éléments, et modifier localement la densité du gel. Cette expérience tendrait donc à prouver que la teneur en terres rares à l'interface verre/gel constituerait une donnée critique vis-à-vis de la cinétique d'avancée du front d'attaque.

En **système ouvert** ($S/V = 15 \text{ cm}^{-1}$, $q = 0.1 \text{ ml/min}$, $\text{Co(Si)} = 30 \text{ mg/l}$, $t = 20$ jours), les expériences mettent en évidence un effet d'inhibition de la cinétique d'altération du verre dû aux ions phosphates. Par ailleurs, l'allure en cloche de la courbe relative aux éléments mobiles témoigne d'un contrôle diffusionnel de la cinétique d'altération du verre^[11], ce qui n'est pas le cas dans le milieu de référence (eau siliceuse). Signalons que les différences de comportement du verre entre le régime statique et ces essais en débit ne peuvent être attribuées à la présence de silice dissoute dans la solution initiale des essais en débit, car on retrouve des résultats qualitativement semblables lorsque les essais statiques sont réalisés en présence de silice dissoute dans la solution initiale.

La caractérisation des gels obtenus en débit montre que le phosphore apporté par la solution est intégré de façon homogène dans le gel, à hauteur de 20 % massique de P_2O_5 , et ce, jusqu'à l'interface verre/gel^[3]. Il s'agit là d'une différence fondamentale par rapport aux conditions statiques, pour lesquelles le phosphore forme avec les terres rares et le calcium un précipité localisé dans les couches externes du gel. De plus,

²En milieu phosphatique, après 6 mois d'altération à 90°C , le gel observé a un épaisseur de $600 \pm 150 \text{ nm}$. En eau initialement pure, et dans les mêmes conditions opératoires, le gel est développé sur $200 \pm 50 \text{ nm}$.

Ménard [3] souligne que les gels formés avec les phosphates dans les essais en débit, confinent beaucoup mieux les éléments lourds comme La, Ce, Nd, U ou Th que les gels formés dans le milieu de référence (entre 10 et 1000 fois mieux) (cf §2.1). Il est donc probable que les gels formés avec les phosphates soient plus denses et donc plus protecteurs que les gels formés dans le milieu de référence.

La comparaison entre les essais statiques et ceux en débit confirme que la concentration en terres rares à l'interface verre/gel est une donnée critique vis-à-vis de la cinétique d'altération du verre à fort progrès de la réaction. Cette conclusion impliquant que la cinétique d'altération du verre soit contrôlée au niveau d'une zone de faible épaisseur située proche du front d'attaque, s'inscrit dans un modèle où la cinétique globale est le résultat d'une compétition entre la dissolution du réseau vitreux et la recondensation du gel. Dans cette logique, d'autres éléments à coordinences élevées, devraient en contribuant à la réticulation du gel, jouer un rôle semblable à celui des terres rares. Ce devrait notamment être le cas du Zr. D'autres travaux devront être mis en œuvre pour confirmer cette hypothèse et expliquer les raisons pour lesquelles les phosphates de terres rares n'ont pas précipité en régime dynamique (nucléation de phases, cinétique de croissance...). Ils permettent toutefois de conclure que l'approche cinétique basée uniquement sur la silice [4] est trop restrictive en ce qui concerne la prise en compte des mécanismes qui président à l'altération des verres nucléaires.

3 - INFLUENCE D'ESPECES AQUEUSES ORGANIQUES

3.1 - Influence d'acides organiques simples sur la vitesse initiale de dissolution du verre R7T7

Une étude systématique de l'influence des principaux facteurs (pH, nature et concentration du ligand) a été réalisée en présence d'acides carboxyliques simples (acide formique, acide citrique et acide benzène tricarboxylique-1,2,4) [12]. Les tests ont été conduits à faible rapport S/V de manière à maintenir la solution sous saturée par rapport aux éléments majeurs du verre. Les principaux résultats de ce travail sont les suivants :

- Influence du pH : Les mécanismes mis en jeu à pH 3 et pH 9 sont différents mais dans les deux cas, la cinétique de dissolution du verre R7T7 est contrôlée par un mécanisme de réaction de surface. Les effets les plus marqués des composés organiques testés ont été observés à pH 3 ce qui est conforme avec les données de la littérature (compte tenu de point de charge nulle du verre et des pK des acides [13]). L'extraction préférentielle de Fe, Al et Ca du verre par les triacides pourrait être à l'origine du phénomène de catalyse observé.
- Nature de l'acide : L'acide formique (monoacide) ne modifie ni la cinétique de dissolution du réseau vitreux, ni la nature des produits d'altération du verre. En revanche, l'acide citrique (acide tri-carboxylique) et l'acide benzène tricarboxylique-

1,2,4 (ABT) induisent d'importants effets catalytiques sur la cinétique de dissolution du verre. Leur implication directe dans les processus d'hydrolyse du réseau vitreux a été montrée. Les conclusions tirées à partir de ces trois tests abondent dans le sens des données bibliographiques, à savoir que l'effet catalysant n'est possible que pour les espèces pourvues d'au moins deux fonctions carboxyles. Par ailleurs, outre le nombre de fonctions, il apparaît que la configuration du catalyseur est déterminante (des effets différents ont été observés entre l'acide citrique et l'ABT).

- Influence de la concentration en catalyseur : Dans une certaine gamme de concentrations, la cinétique de dissolution du verre croît avec l'activité du catalyseur. Dans les expériences présentées, ce phénomène a été observé avec les ions citrates.

3.2 - Influence d'acides humiques sur la vitesse d'altération du verre R7T7

Certaines formations sédimentaires comme l'argile de Boom contiennent des quantités notables d'acides humiques (AH) (jusqu'à 150 mg/l) dont il convient de connaître l'effet sur l'altération des verres nucléaires [14]. Même si ces molécules sont structurellement mal caractérisées, leurs propriétés sont quant à elles bien connues : complexation des éléments de transition, terres rares et actinides, rôle d'électrolyte dans les réactions acide-base, adsorption aux interfaces inorganiques. L'étude de la cinétique de dissolution du verre inactif de référence R7T7 dans des solutions contenant des AH dissous (produits commercialisés par la société FLUKA), à la température de 90°C a été réalisée par le biais d'expériences statiques à pH imposé ou non. En milieu très dilué ($S/V = 0.05 \text{ cm}^{-1}$), la vitesse initiale de dissolution du verre croît avec la concentration en AH en $C^{0.23}$ ou C représente la concentration en AH. A plus fort progrès de la réaction (expériences à 1 cm^{-1} et pH libre), les AH imposent aux systèmes des modifications de pH par rapport au milieu inorganique. Pour une teneur en AH supérieure ou égale à 5 mg d'AH/cm² de verre, le pouvoir tampon des acides organiques est suffisant pour imposer le pH au milieu, ce qui n'a pas été le cas pour les faibles teneurs testées (0,5 mg d'AH/cm² de verre). Les éléments de transition (Fe, Zr, Zn), l'Al ainsi que le Ca et le Na sont extraits préférentiellement en présence d'AH.

A pH imposé de 8,5 et $S/V = 53 \text{ cm}^{-1}$, une concentration de 150 mg/l d'AH n'impose pas de différence significative en terme de cinétique d'altération du verre et de solubilité en silice, par rapport au milieu inorganique de référence. Les vitesses résiduelles d'altération à 100 jours sont proches de $10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Sous réserve que les AH utilisés soient représentatifs des AH présents dans les eaux interstitielles argileuses (par exemple argile de Boom), ces résultats montrent qu'une fois saturés, ces composés organiques n'ont quasiment plus d'effet sur la cinétique d'altération du verre. Par contre, l'ajout d'AH en forte quantité (30 g/l) après 100 jours de lixiviation dans les conditions décrites précédemment, conduit à une forte reprise de l'altération du verre (vitesse multipliée par 20). Dans ce cas, on montre que des éléments formateurs du gel comme Si, Al, Fe, Zn ou les terres rares sont fortement mobilisés par les AH.

CONCLUSION

Cet article met en lumière certains phénomènes susceptibles de modifier la cinétique d'altération du verre et/ou la nature des produits d'altération en fonction de la composition chimique des eaux lixiviantes. Les travaux menés sur ce thème permettent d'affirmer que la nature des eaux souterraines, a relativement peu d'influence sur la cinétique d'altération du verre. Elle en a probablement plus sur les propriétés de rétention du gel vis-à-vis des radionucléides. Les effets observés en présence de phosphates ou d'acides humiques ont été obtenus dans des « conditions extrêmes ». Toutefois, le choix de telles conditions ont permis d'améliorer sensiblement la compréhension des mécanismes d'altération du verre R7T7 par l'eau. Enfin, l'effet d'inhibition de la cinétique d'altération du verre par la silice dissoute n'est quant à lui significatif que pour des teneurs en silice proche de la valeur à saturation vis-à-vis du verre.

5 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Vernaz E. et Dussossoy J.L. (1992) - Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms : the case of R7T7 glass. *Applied Geochem.*, Suppl. Issue n°1, pp.13-22.
- [2] Gin S. (1994) - Etude expérimentale de l'influence d'espèces aqueuses sur la cinétique de dissolution du verre nucléaire R7T7. Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers.
- [3] Ménard O. (1995) - Partage des terres rares et des actinides entre solution et produits d'altération du verre nucléaire type R7T7 en fonction des conditions de stockage. Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille.
- [4] Grambow B. (1985) - "A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion", in *Sci. Basis for Nuclear Waste Management*, vol. VIII.
- [5] Advocat T., Chouchan J.L., Guy C., Daux V., Jégou C., Gin S., Vernaz E. Borosilicate nuclear waste glass alteration kinetics (2ND part) : chemical inhibition and affinity control. A paraître dans *MRS Symposium*, Davos (1997).
- [6] E. Vernaz, T. Advocat, J. L. Dussossoy. "Effects of the SA/V ratio on the long-term corrosion kinetics of R7T7 glass", *Nuclear Waste Management III, Ceramic Trans.* 9, 175-185, (1990).
- [7] A. Paul, "Chemical Durability of Glasses: A Thermodynamic Approach", *J. of Mater. Sci.*, vol. 12 (1977).
- [8] Gin S. et Vernaz E. (1997) - Aqueous alteration mechanisms and kinetics of French LWR référence glass in the presence of phosphate ions. Soumis au *Ninth International Symposium on Water-Rock Interaction*, Taupo New-Zeland.
- [9] Gin S. (1997) - Mécanismes et cinétique d'altération du verre de référence eau légère R7T7 en présence d'ions phosphates. Document interne au CEA.

- [10] Parks G.A. (1990) - Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces : an introduction. *Review in Mineralogy*. Vol. 23, p.133-175.
- [11] Barkatt A.A., GIBSON B.C. BRANDIS M. (1985) - A kinetic model of nuclear waste glass dissolution in flowing water environments. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* . Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 44, pp229-235.
- [12] Gin S., Godon N., Mestre J.P., Vernaz E et Beaufort D. (1994) - Experimental investigation of aqueous corrosion of R7T7 nuclear glass at 90°C in the presence of organic species. *Applied Geochem.*, Vol 9, pp.255-269.
- [13] Stumm W., Kummert R. et Sigg L. (1980) - A ligand exchange model for adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxyde interfaces. *Croatica Chemica Acta*. Vol. 53, pp.291-312.
- [14] Gin S., Godon N. Mestre J.P. Vernaz E. et Beaufort D. (1994) - Experimental investigation of aqueous corrosion of R7T7 nuclear glass at 90°C in the presence of humic acids : a kinetic approach. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* . Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 333, pp.565-572.