



HAL
open science

Influence de la corrosion du fer sur les processus d'altération du verre : approche analytique multi-échelle

Charly Carrière

► To cite this version:

Charly Carrière. Influence de la corrosion du fer sur les processus d'altération du verre : approche analytique multi-échelle. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066299 . tel-01717300

HAL Id: tel-01717300

<https://theses.hal.science/tel-01717300>

Submitted on 26 Feb 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 de doctorat

Université Pierre et Marie Curie – Sorbonne Université

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des matériaux

Présentée par

Charly CARRIERE

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie – Sorbonne Université

Influence de la corrosion du fer sur les processus d'altération du verre : approche analytique multi-échelle

Soutenance prévue le 13 Novembre 2017, devant la commission d'examen :

Anne Bouquillon
Nicolas Dacheux
Aurélie Verney Carron
Franck Bourdelle
Ludovic Bellot Gurlet
Stéphane Gin
Christelle Martin
Delphine Neff
Philippe Dillmann

Rapportrice
Rapporteur
Examinatrice
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Invitée
Co-directrice de thèse
Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens à remercier ici l'ensemble des personnes qui ont participé de près/de loin/à leur manière à ce travail de thèse. Une page d'expression libre, après ces trois années de thèse, que j'ai à cœur d'emplir ici. Mais par où commencer ?

Mes premiers remerciements vont à mon Directeur de thèse Philippe Dillmann et à ma co-directrice Delphine Neff pour m'avoir accueilli et permis de réaliser ces travaux au Laboratoire Archéomatériaux et Préviation de l'Altération. Merci pour votre confiance, votre intérêt vos conseils et votre implication pendant ces 3 années.

Je souhaite remercier les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté de participer à ma soutenance. Merci à Stéphane Gin (CEA Marcoule/LCLT) d'avoir présidé ce jury, je remercie Anne Bouquillon (C2RMF) et Nicolas Dacheux (UMR 5257/ICMS) d'avoir été les rapporteurs de ce travail de thèse, ainsi que Aurélie Verney-Carron (UPEC/LISA), Christelle Martin (Andra/Direction Recherche et Développement) Ludovic Bellot-Gurlet (UPMC/MONARIS) et Franck Bourdelle (Université de Lille/LGCgE) pour avoir accepté d'examiner mon travail.

J'adresse mes remerciements à l'Andra pour m'avoir permis de réaliser cette thèse, à commencer par Christelle Martin pour son encadrement pendant ces 3 années. Merci également à Nicolas Michau pour les nombreux échanges autour des silicates pendant toute la durée de ma thèse. Je remercie Véronique Ensergueix pour avoir résolu l'ensemble de mes problèmes administratifs et répondu à mes demandes de dernières minutes. Merci également à Yannick Linard pour les expériences verre/fer/argilite issues du laboratoire souterrain de l'Andra.

Je tiens à remercier tout particulièrement les collaborateurs qui ont contribué à l'identification des silicates dans les systèmes verre/fer, à commencer par Benoît Arnal (CEA Saclay/SRMA), David Troadec (Université de Lille/IEMN), Delphine Levavasseur (Cimap, GANIL, ENSICAEN), Isabelle Monnet (Cimap, GANIL, ENSICAEN) et Emmanuel Gardes (Cimap, GANIL, ENSICAEN) pour la préparation des nombreuses lames FIB. Grand merci à Isabelle Monnet pour les clichés MET haute résolution obtenus sur les silicates de fer contenus dans les systèmes ! Merci également à Eric Leroy (ICMPE/CMTR) pour les premières analyses en MET. J'adresse également des remerciements à Muriel Bouttemy (UVSQ/ILV) pour son implication dans l'identification des silicates par spectroscopie des électrons Auger, et à toute l'équipe de l'ILV pour leur accueil attentionné. Merci également à James Dynes (CLS/SM) pour l'accès au synchrotron à Saskatoon. Mille mercis à Michel Schlegel (CEA Saclay/LISL) ainsi qu'à Benoît Dubacq (UPMC/ISTeP) pour, entre autre, nous avoir fourni de nombreuses références de phyllosilicates nécessaires à la constitution d'une base de données. Merci également à Yves Lagabrielle (Université de Rennes/T4) pour ses conseils et ses contacts. Merci également à Pascal Bouniol (CEA Saclay/LECBA) pour nos discussions silicatées. Enfin je remercie Xavier Crozes (EDF) pour nous avoir confié le système « EDF » pour y mener les caractérisations.

Je remercie également d'autres collaborateurs qui ont œuvré dans ce travail de thèse pour la compréhension des mécanismes d'altération verre/fer, à commencer par Nicolas Nuns (Université de Lille/Unité de Catalyse et Chimie du Solide) pour les manips ToF-SIMS. Merci également à Benoist

Muzeau (CEA Saclay/LECBA) pour m'avoir permis de découper mes systèmes, et Anne Maquignon (CEA/LECA) pour l'enrobage en résine conductrice. J'adresse aussi mes remerciements à Mandana Saheb (UPEC/LISA) pour les données thermodynamiques.

Je souhaite désormais remercier l'ensemble des personnes du bâtiment 637 (CEA Saclay/LAPA et CEA Saclay/LEEL), tant pour leur collaboration scientifique que pour le fait d'avoir contribué à rendre ces 3 années inoubliables. Merci à Eddy (Monsieur Lussa) pour les manip STXM, bien qu'il rappe comme une tortue, merci à Sylvain pour sa brillante sculpture en pâte à modeler à « l'échelle 1 » (propos d'Emilande), merci à Florence pour les nombreuses manip à l'Auger et autres commérages, merci à Lucile pour notre duo musical sur Britney Spears à CLS, merci à Sophie, collègue de bureau, pour toutes ses pâtisseries merveilleuses, merci à Djiby pour la défaite de l'OM face à Paris avec 4 buts d'écart en Février 2017, merci à Jean-Paul pour ses conseils en préparation des échantillons, merci à Robin pour nos innombrables voyages à LeroyMerlin. Je remercie également Jim, Didier, Monsieur Lussa et Christian pour m'avoir aidé à réparer mes 3 voitures successives dont mon vieux Tacot rouillé. Merci à Emilie alias la spécialiste « qui en a... » qui m'a beaucoup soutenue pour me souvenir du titre de mon poster (même si « tu as vraiment un temps d'avance en rock ») et sa collègue de bureau Manon qui s'est souvenue du trajet pour se rendre au LAPA (vers la fin surtout !) et qui m'a tant aidé pour le C2RMF. Merci à Melissa pour notre baignade dans la fontaine Stravinsky. Merci infiniment à toi, Emilande, ma collègue de bureau qui a réussi à me supporter pendant ces 3 années, pour notre partie de pêche montpelliéraines, (+1 pour le prix de la chose la plus osée que tu aies faite dans ce bureau), pour ton humour et toutes ces choses que je ne peux pas écrire ici ;-). Sans toi cette aventure n'aurait vraiment pas eu la même saveur ! Merci également à Enriquer, Stéphanie, Marine, Michael, Yoanna, Théo et Adriana.

J'adresse également mes remerciements à Benoist Muzeau pour m'avoir permis d'entrer au CEA pour mon stage de M2 et à toute la team LECBA qui a forgé de cette première expérience au CEA mon souhait d'y rester. Merci à Julia Agullo (CEA Saclay/LECBA puis CEA Marcoule/LDMC) de m'avoir remué pour postuler à cette thèse. Merci également à mes compagnons de navette CEA pour les très nombreuses parties de cartes et Obrigado, Etienne (surtout les jours impairs) alias Jules Verne avec qui j'ai pu diviser 17 par 3 en inventant des colonnes (on aurait pu faire 3 fois 4, euh neuf !), Marie Anne Lise (elle était un peu parmi nous quand même), Théo alias X, Arthur, Lahogue (alias looseman), Fadiji (« Fadiji on est ensemble ! »), Blanca (« personne ne mangera mon 21 »), Caroline et j'en passe. Merci également à Barbara Laïk de m'avoir confié les missions d'enseignement en corrosion des Licence 3 et au CNAM. Merci aussi à George et Archibald pour leur travail formidable et à Pascal Op2FB pour ses fameux dictons. Merci à tout mon entourage qui m'a tant soutenu pendant ces 3 ans.

A tous, je vous dis grand merci.

Résumé

La gestion des déchets produits par l'industrie nucléaire est un enjeu majeur de nos sociétés. En France, l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra), est chargée de la mise en œuvre du projet Cigéo, centre industriel de stockage géologique, un concept de stockage profond en milieu argileux des déchets radioactifs HA et MAVL. Dans ce concept, le verre a été choisi comme matrice de confinement pour les déchets radioactifs de haute activité et la prédiction du comportement du colis de déchet sur le long terme est l'un des éléments essentiels de sûreté.

Afin d'identifier les mécanismes d'altération du verre en présence de fer issu du conteneur de stockage, différents systèmes verre/fer/argilite ont été altérés dans des conditions proches du probable site de stockage géologique. Un couplage de techniques de caractérisation *post-mortem* de l'échelle micro à nanométrique a permis de caractériser les systèmes et d'identifier les silicates de fer qui se forment dans la couche d'altération du verre SON68 et dans les produits de corrosion du fer. A 50°C, les smectites dioctaédriques de Fe^{III} (assimilées à de la nontronite) se forment préférentiellement, tandis que des serpentines trioctaédriques riches en Fe^{II} (greenalite, berthierine) ne sont détectées que pour une température de 90°C.

Ces phyllosilicates nanométriques ont un impact macroscopique sur l'altération du verre nucléaire. En effet les interactions silicium/fer entretiennent l'altération du verre et retardent l'atteinte du régime d'altération en vitesse résiduelle.

Abstract

Management of waste generated by the nuclear industry is a major challenge for our societies. In France, the French national radioactive waste management agency (Andra) is responsible for the implementation of the Cigéo project, an industrial geological storage center planning to use deep storage in clay medium for high level and intermediate-level long lived waste. Glass has been chosen in this project as a containment matrix for high-level radioactive waste. Understanding the long-term expected evolution of the waste package's behavior is critical for safety purposes.

In order to identify the alteration mechanisms of the glass in the presence of iron from the storage container, different glass/iron/argillite systems have been altered under conditions close to those in the probable geological storage site. A coupling of *post-mortem* characterization techniques from the micrometric to nanometric scale allowed to characterize the systems and to identify the iron silicates formed in the glass alteration layer of the SON68 glass and in the iron corrosion products. At 50°C dioctahedral smectites of Fe^{III} (assimilated to nontronite) are preferentially formed, while Fe^{II}-rich trioctahedral serpentines (greenalite, berthierine) are detected only at a temperature of 90°C.

These nanometric phyllosilicates have a macroscopic impact on the alteration of nuclear glass. Indeed silicon/iron interactions maintain the alteration of the glass and delay the achievement of the residual rate in its alteration regime.

Table des matières

Introduction.....	23
I. Etat de l'art	26
1.1 Contexte de l'étude : gestion des déchets radioactifs	26
1.1.1 Les déchets radioactifs.....	26
1.1.2 Le concept Cigéo	28
1.1.2.1 Généralités	28
1.1.2.2 Le concept multi-barrières.....	29
1.2 Le verre comme matrice de confinement.....	30
1.2.1 Structure des verres.....	31
1.2.2 Altération du verre en milieu aqueux : mécanismes et cinétiques.....	31
1.2.2.1 Hydratation	32
1.2.2.2 Interdiffusion (ou échange ionique)	32
1.2.2.3 Hydrolyse.....	33
1.2.2.4 Chute de vitesse et formation d'un gel	33
1.2.2.5 Vitesse résiduelle	34
1.2.2.6 Reprise d'altération.....	36
1.3 Corrosion du fer en milieu aqueux et carbonaté	36
1.3.1 Généralités	36
1.3.2 Réactions électrochimiques	37
1.3.3 Approche thermodynamique.....	38
1.3.4 Produits de corrosion (PC) formés.....	38
1.4 Formation de phyllosilicates	40
1.4.1 Structure des phyllosilicates	40
1.4.1.1 La couche tétraédrique.....	40
1.4.1.2 La couche octaédrique	41
1.4.2 Les phyllosilicates simples	42
1.4.2.1 Les serpentines-kaolinites 1 : 1	42
1.4.2.2 Les argiles 2 : 1.....	43
1.4.2.3 Les chlorites 2 : 1 : 1	43
1.4.3 Les interstratifiés.....	43
1.4.4 Influence des paramètres géochimiques	45
1.5 Altération du verre en présence de fer	50

1.5.1	Influence de la présence de fer sur l'altération du verre	50
1.5.2	Les silicates de fer dans les systèmes verre/fer.....	51
1.6	Synthèse bibliographique et problématique de la thèse.....	51
	II. Méthodologie.....	54
1.1	Approche multiéchelle pour la caractérisation	54
1.1.1	Méthodologie multiéchelle	54
1.1.2	Préparation des échantillons	54
1.1.3	Microscopie optique.....	54
1.1.4	Analyses micrométriques.....	55
1.1.4.1	Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDS)	55
1.1.4.2	Spectroscopie Raman	56
1.1.4.3	Diffraction des Rayons X (DRX).....	56
1.1.5	Analyses nanométriques	57
1.1.5.1	Sonde ionique focalisée (FIB)	57
1.1.5.2	Scanning transmission X-ray Microscopy (STXM).....	58
1.1.5.3	Microscopie électronique à transmission (MET)	62
1.1.5.4	Spectroscopie des électrons Auger (AES).....	62
1.1.5.5	ToF-SIMS	64
1.2	Phases de référence	65
1.3	Présentation des systèmes verre/fer/argilite.....	68
1.3.1	« Expérience intégrale ».....	68
1.3.2	« MVE ».....	71
1.3.3	«MCO-10E3».....	72
1.3.4	« EDF »	73
1.3.5	Bilan du corpus expérimental	74
	III. Résultats.....	76
1.	« Expérience intégrale ».....	76
1.1	Description macroscopique.....	76
1.2	Altération du verre	77
1.2.1	Altération du verre dopé à l'interface avec le fer	77
1.2.1.1	Zone A	77
1.2.1.2	Zone B	90
1.2.2	Altération du verre dopé en regard de l'argilite.....	104

1.3	Corrosion du fer à l'interface verre dopé/fer	107
1.3.1	Corrosion du fer, zone A.....	108
1.3.2	Corrosion du fer, zone B.....	119
1.4	Résumé des résultats l'expérience intégrale	121
2.	Système « MVE ».....	124
2.1	Présentation du système « MVE ».....	124
2.1.1	Description macroscopique.....	124
2.1.2	Variabilité du système.....	124
2.1.3	Caractérisations de la zone 2.....	126
2.1.4	Caractérisations de la zone 1.....	133
2.1.5	Caractérisations de la zone 3.....	144
2.1.6	Résumé des observations sur le système « MVE ».....	147
3.	Système « EDF »	149
3.1	Caractérisation du système	149
3.2	Résumé des observations sur le système EDF	159
4.	Système «MCO-10E3».....	160
4.1	Résumé de la publication	160
4.2	Identification des silicates de fer.....	160
4.3	Résumé de l'altération du système «MCO-10E3».....	162
	IV. Discussion.....	163
1.	Altération du verre	163
1.1	Processus d'altération	163
1.1.1	Caractéristiques des différents systèmes.....	163
1.1.2	Cas spécifique de l'expérience intégrale.....	166
1.2	Interaction fer/silicium et formation de silicates de fer	168
1.2.1	Absence de saponite dans les systèmes verre/fer/argilite	169
1.2.2	Formation des nontronites.....	169
1.2.2.1	Paramètres thermodynamique (température, Eh, pH, pression).....	169
1.2.2.2	Présence des éléments en solution.....	171
1.2.3	Simulation thermodynamique	173
1.3	Impact de la précipitation de silicates de fer sur les vitesses d'altération du verre	177
1.3.1	Vitesses d'altération mesurées sur les systèmes étudiés.....	177
1.3.1.1	Vitesses évaluées à partir de l'épaisseur de la CA	177

1.3.1.2	Vitesses évaluées à partir du rapport Si/Zr	179
1.3.1.3	Synthèse	180
1.3.2	Nature de la CA et vitesse de corrosion en présence de fer	182
1.3.2.1	Conditions de formation d'un gel stable et protecteur	182
1.3.2.2	Compétition gel passivant/nontronite	183
2.	Mécanisme d'altération du verre en présence de fer	185
2.1	Etape 1 : altération du verre et corrosion du fer (Figure 113)	185
2.2	Etape 2 : interaction fer/silicium (Figure 114).....	186
2.3	Etape 3 : compétition gel/nontronite (Figure 115).....	187
	Conclusion et perspectives.....	190
	Table bibliographique	194
	Annexes.....	205
	Annexe 1 : calcul des rapports isotopiques et mesure de l'erreur de la teneur isotopique en ToF-SIMS sur l' « Expérience intégrale »	205
	Annexe 2 : diagrammes de diffraction des phyllosilicates	207
	Annexe 3 : spectres STXM au seuil du Si sur les phases de phyllosilicate de référence	213
	Annexe 4 : spectres STXM au seuil du Fe de la sidérite et de la maghémite pour la mesure de la valence du fer	218
	Annexe 5 : spectre STXM au seuil du fer de la nontronite Garfield et mesure de la valence	218
	Annexe 6 : mesure de la distance inter-réticulaire entre les feuillets dans la CA de la zone A de l' « Expérience intégrale »	219
	Annexe 7 : mesure de la distance inter réticulaire des feuillets dans le précipité sur la couche d'altération du verre de la zone A de l' « Expérience intégrale ».....	220
	Annexe 8 : Résultats STXM au seuil du Si dans les PC de la lame 2 de la zone A de l' « Expérience intégrale » et identification de la nontronite	221
	Annexe 9 : Altération du verre non dopé en regard du fer	222
	Annexe 10 : Corrosion du fer en regard du verre non dopé de l' « Expérience intégrale »	225
	Annexe 11 : Corrosion du fer dans les PC anciens de Glinet de l' « Expérience intégrale ».....	226
	Annexe 12 : analyses AES sur lame FIB de la zone 1 du système « MVE »	229
	Annexe 13 : publication New insights of the nanoAuger spectroscopy for the determination of the Fe-Si compounds in iron/glass corrosion systems	230
	Annexe 14 : publication Influence of iron corrosion on nuclear glass alteration processes: nanoscale investigations of the iron-bearing phases.....	263
	Annexe 15 : Discussions autour de la corrosion du fer de l' « Expérience intégrale »	270

Annexe 16 : constantes thermodynamiques de la nontronite provenant du Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM)	274
Annexe 17 : Bilan de matière de l' « Expérience intégrale »	275

Liste des tableaux

Tableau 1 : quantité de déchets existants et prévisions des volumes de déchets pour les années 2020 et 2030 (exprimés en m ³)	28
Tableau 2 : classification des déchets radioactifs français en fonction de leur mode de gestion	28
Tableau 3 : composition du verre SON68.....	31
Tableau 4 : données de la littérature reliant la quantité de Si en solution nécessaire pour faire baisser la vitesse de V ₀ à V _r	35
Tableau 5 : principaux groupes et espèces de phyllosilicates (fourni par l'Andra).....	44
Tableau 6 : récapitulatif des principaux groupes de phyllosilicates susceptibles de se former dans les conditions proches de l'URL	49
Tableau 7 : éléments et raies sondés en microanalyse X.....	56
Tableau 8 : énergies pour les différents seuils et épaisseurs de lames nécessaires.....	58
Tableau 9 : tableau des phases de références de produits de corrosion du fer et analyses dont elles ont fait l'objet.....	65
Tableau 10 : phases de phyllosilicates utilisées pour l'approche comparative. Espèce, groupe, et provenance y sont répertoriées.....	66
Tableau 11 : analyses effectuées sur chacune des références de silicate	67
Tableau 12 : composition théorique de l'eau du COx à 50°C	69
Tableau 13 : composition des grains de fer (certifié par Alfa Aesar) du système « MVE »	72
Tableau 14 : composition de l'acier P275NL1	73
Tableau 15 : comparaison des 4 systèmes verre/fer utilisés pour la caractérisation des phases néoformées lors de l'altération conjointe du verre et du fer	74
Tableau 16 : composition en pourcentage massique (% _{massique}) et molaire (% _{molaire}) du verre SON68 (Burger et al. 2013).....	75
Tableau 17 : analyses chimiques MEB-EDS (en %mass) des pointés 1,2 et 3 de la Figure 25	80
Tableau 18 : teneurs isotopiques mesurées dans la CA de la zone A de l' « Expérience intégrale » (partie encerclée en blanc Figure 26-a).....	81
Tableau 19 : résultats de la décomposition des spectres présentés en Figure 30-a.....	85
Tableau 20 : composition MET-EDS de la phase correspondant à la nontronite (Figure 35).....	89
Tableau 21 : compositions de la CA (pointé bleu de la Figure 37-a) et du verre sain (v.s.)	91
Tableau 22 : analyses chimiques (MEB-EDS) moyennées sur les 3 rectangles blancs de la Figure 38	92
Tableau 23 : teneurs isotopiques mesurées dans les rectangles rouges 1,2 et 3 de la Figure 39-a	94
Tableau 24 : teneurs isotopiques mesurées dans les parties interne et externe de la CA du verre de la Figure 40	96
Tableau 25 : résultats de la décomposition du spectre expérimental de la Figure 43.....	100
Tableau 26 : analyses chimiques obtenues en MET sur les pointés 1,2 et dans le verre sain de la Figure 45	101
Tableau 27 : résultats des décompositions des spectres présentés en la Figure 48.....	104
Tableau 28 : analyses chimiques de la CA, du verre sain (v.s.) et du précipité externe.....	106
Tableau 29 : analyses chimiques des pointés MEB-EDS 1,2 et 3 (en %mass) de la Figure 54	110

Tableau 30 : teneurs isotopiques mesurées dans les parties 1 et 2 (pour PC1 et PC2 respectivement) de la Figure 56	112
Tableau 31 : résultats des décompositions de chacun des spectres présentés en Figure 61	116
Tableau 32 : composition (en % _{mass}) des PC de la zone B de l' « Expérience intégrale »	120
Tableau 33 : analyses chimiques (% _{mass}) dans la CA (régions 1 et 2) et dans les PC (région 3) effectuées dans les rectangles blancs de la Figure 71	128
Tableau 34 : résultats de la décomposition des spectres au seuil du Si de la Figure 76.	131
Tableau 35 : résultats des décompositions dans la CA et dans les PC	138
Tableau 36 : décomposition des spectres STXM au seuil du fer	140
Tableau 37 : composition (en % _{mass}) des régions 1, 2 et 3 de la Figure 94.....	146
Tableau 38 : composition (en % _{mass}) de la CA du verre V2 au contact du fer du système « EDF » .	151
Tableau 39 : composition (en % _{mass}) des PC internes et externes du fer au contact du verre du système « EDF »	154
Tableau 40 : résultats des décompositions effectuées sur les spectres issus des PC et de la CA de «MCO-10E3».....	161
Tableau 41 : paramètres géochimiques autorisant la formation de nontronite relevés dans la littérature	170
Tableau 42 : rapports Si/Fe, Si/Al et Fe/Al calculés dans la nontronite des PC et les CA des expériences.....	172
Tableau 43 : composition, potentiel et pH de l'eau du site de Bure à 50°C	173
Tableau 44 : indices de solubilité (IS) de la sidérite et de la nontronite en fonction du pH et des concentrations en Si, Al et Fe	174
Tableau 45 : calculs des vitesses moyennes d'altération du verre en fonction de l'épaisseur de la CA du verre	178
Tableau 46 : vitesses d'altération du verre calculées à partir de la rétention de silicium dans la CA	180
Tableau 47 : nombre de coups du ²⁸ Si, ²⁹ Si et ³⁰ Si permettant de calculer les teneurs isotopiques et l'erreur associée du Tableau 18 relatif à la CA de la zone A de l' « Expérience intégrale »	206
Tableau 48 : positions des pics caractéristiques des silicates de référence en STXM au seuil K du silicium.....	217
Tableau 49 : résultats de la décomposition du spectre expérimental (Figure 137) des PC de la lame numéro 2 des PC de la zone A de l' « Expérience intégrale.....	221
Tableau 50 : compositions moyennées (en % _{massique}) dans la CA et dans le verre sain (v.s).....	224
Tableau 51 : analyses chimiques (en % _{massique}) des régions encadrées rouges 1 et 2 de la Figure 141	225
Tableau 52 : analyses chimiques (en % _{massique}) des emplacements matérialisés par des cercles rouges de la Figure 143	228
Tableau 53 : calculs des vitesses de corrosion du fer en µm/an en fonction de l'épaisseur des couches de PC.....	273

Liste des figures

Figure 1 : estimation, en volume, de la répartition par secteur économique des déchets radioactifs existant à fin 2013 en France (www.andra.fr)	27
Figure 2 : colis de déchet contenant le colis primaire (verre + acier inoxydable) et surconteneur (Andra 2005).....	30
Figure 3 : schéma du stockage des colis de déchets dans les alvéoles à 500 mètres sous terre (Andra 2005)	30
Figure 4 : schéma de la structure du verre R7T7 avec (à droite) et sans (à gauche) l'incorporation d'un produit de fission (CEA 2008).....	31
Figure 5 : schéma des différentes étapes de l'altération du verre en milieu aqueux et cinétiques associées.....	32
Figure 6 : variation du potentiel en fonction du temps du site de stockage (King 2008)	37
Figure 7 : diagramme de Pourbaix du fer au contact de l'eau dans un milieu carbonaté. La concentration de fer dissout est de 10^{-5} mol.L ⁻¹ et celle de carbonate de 10^{-2} mol.L ⁻¹ (Chivot et al. 2008)	38
Figure 8 : schéma du faciès de corrosion à l'interface fer/argile (Léon et al. 2017)	39
Figure 9 : (A) schéma du tétraèdre de SiO_4 -, (B) de la couche tétraédrique selon l'axe c, (C) d'une vue selon l'axe b (Caner 2011)	41
Figure 10 : octaèdre (à gauche) et couche octaédrique (à droite) (Kloprogge et al. 1999)	41
Figure 11 : phyllosilicate formé par l'empilement de 2 couches tétraédriques et d'une couche octaédrique	42
Figure 12 : schéma des conditions de l'expérience (Pignatelli et al. 2014).....	48
Figure 13 : protocole pour déterminer le rapport Fe^{3+}/Fe_{total} (Bourdelle et al. 2013)	61
Figure 14 : schéma de la disposition relative des verres et de la lame de fer (avec ses PC anciens au contact de l'argilite) dans la carotte d'argilite	70
Figure 15 : schéma de montage de l' « Expérience intégrale »	70
Figure 16 : coupe transversale de l' « Expérience intégrale »	71
Figure 17 : photographies du système « MVE » avant découpe (en a) et après découpe selon l'axe bleu (en b)	72
Figure 18 : (a) photographie du microconteneur du système «MCO-10E3» (2 cm de hauteur et de diamètre) et (b) photographie de la coupe transversale après altération.....	73
Figure 19 : photographie du système EDF sur la tranche (à gauche) et représentation schématique (à droite).....	74
Figure 20 : photographie de la coupe transversale de l'expérience intégrale	76
Figure 21 : photographies optiques de l'interface verre/fer (en a) et de la coupe transversale de l'échantillon (en b) de l'expérience intégrale	76
Figure 22 : interface verre dopé / fer réalisée (MEB-FEG) - expérience intégrale	77
Figure 23 : micrographies MEB de l'interface verre/fer de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) vue d'ensemble de la zone A. (b) et (c) zooms successifs (électrons secondaires et rétrodiffusés) de la pellicule à la surface du verre.....	78
Figure 24 : image MEB en électrons rétrodiffusés de l'« Expérience intégrale » qui justifie que la forme de la CA correspond à la topographie de la surface du verre sain	79

Figure 25 : analyses MEB-EDS de la couche d'altération du verre dans la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) micrographies MEB en électrons rétrodiffusés, (b) cartographies élémentaires EDS des éléments présents.....	79
Figure 26 : analyses isotopiques ToF SIMS de la couche d'altération du verre de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) zone analysée avec, entourée en blanc, la zone d'où sont extraites les teneurs isotopiques du Tableau 18. (b) cartographies du ^{28}Si , ^{29}Si , ^{57}Fe et ^{56}Fe	81
Figure 27 : (a) image MEB de la zone de prélèvement (rectangle bleu) de la lame FIB (CA de la zone A de l' « Expérience intégrale »). (b) micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) de l'emplacement (rectangles bleus). (c) lame FIB d'épaisseur 1 μm . La lame a été renforcée en son centre par un dépôt de platine.....	82
Figure 28 : zones cartographiées (rectangles de couleurs) sur la lame FIB et spectres obtenus au STXM au seuil K du silicium dans la CA et dans le précipité externe.....	83
Figure 29 : spectres au seuil du Si obtenus dans la CA et dans le précipité externe de la zone A	84
Figure 30 : superposition du spectre expérimental (bleu) de la Figure 29 et spectre modèle (marron)	84
Figure 31 : (a) lame FIB de la CA (100 nm) de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (b) cartographie STXM du fer sur la lame FIB	85
Figure 32 : spectres STXM au seuil L du fer obtenus dans la CA (rouge) de la zone A de l' « Expérience intégrale » et dans le précipité (bleu) et mesure du rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$	86
Figure 33 : (a) micrographies de la lame FIB de la CA de la zone A de l' « Expérience intégrale » et lieu des observations MET (rectangle rouge). (b) observations MET haute résolution	87
Figure 34 : (a) image haute résolution MET dans la CA de la zone A de l' « Expérience intégrale » mettant en évidence la présence de phases cristallines dont la distance inter-réticulaire mesure 10,4 Å. (b) répartition des mesures de cette distance inter-réticulaire selon une distribution gaussienne ..	88
Figure 35 : (a) micrographie MET dans la CA de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (b) imagerie en champs sombre réalisée en MET sur les précipités. (c) spectre MET EDS de la phase correspondant à la nontronite.....	88
Figure 36 : micrographies MEB représentatives de la zone B de l' « Expérience intégrale »	90
Figure 37 : analyses MEB-EDS de la couche d'altération du verre dans la zone B de l' « Expérience intégrale ». (a) micrographies MEB en électrons secondaires. (b) cartographies élémentaires EDS des éléments entre le verre sain et la CA	91
Figure 38 : micrographie MEB de la zone B de l' « Expérience intégrale » qui permet de localiser les analyses EDS	92
Figure 39 : analyses isotopiques ToF SIMS de la couche d'altération dans la zone B de l' « Expérience intégrale ». (a) repérage de la zone à analyser avec, encadrées en rouge, les zones d'où sont extraits les rapports isotopiques du Tableau 23. (b) cartographies du ^{28}Si , ^{29}Si , ^{56}Fe et ^{57}Fe	94
Figure 40 : analyses isotopiques ToF SIMS de la couche d'altération proche du verre dans la zone B de l' « Expérience intégrale ». (a) repérage de la zone à analyser, encadrée en bleu. (b) cartographies du total de coups des ions secondaires (total SI) et du ^{56}Fe . (c) superposition de la cartographie du bore et du ^{56}Fe	95
Figure 41 : (a) images MEB avec l'emplacement (en rouge et bleu) des lames FIB prélevées. (b) lame FIB prélevée à l'interface verre/CA de la zone B de l' « Expérience intégrale ». (c) lame FIB usinée dans la CA située à une trentaine de μm de cette interface	98

Figure 42 : analyses STXM de la CA à l'interface avec le verre (zone B de l' « Expérience intégrale »). (a) cartographie STXM du Si réalisée sur l'ensemble de la lame FIB. (b) région analysée pour l'acquisition de la cartographie hyperspectrale. (c) localisation des clusters identifiés par ACP. (d) spectres de couleur au seuil du Si correspondant aux clusters.....	99
Figure 43 : superposition du spectre STXM au seuil du Si correspondant au cluster bleu (Figure 42) et spectre modèle (marron)	99
Figure 44 : résultats STXM au seuil du fer obtenus sur la lame FIB de 1 µm à l'interface verre sain/CA (zone B de l' « Expérience intégrale »). (a) présentation de la lame et localisation de la cartographie STXM du fer. (b) cartographie STXM du fer. (c) région analysée pour l'acquisition de la cartographie hyperspectrale. (d) localisation des clusters identifiés par ACP. (e) spectres de couleur au seuil du Fe correspondant aux clusters.....	100
Figure 45 : micrographies MET à l'interface verre sain/CA de la zone B de l' « Expérience intégrale » sur lame FIB de 100 nm.....	101
Figure 46 (a) micrographie MET avec l'emplacement (en rouge) du profil de composition. (b) profil de composition.....	102
Figure 47 : (a) micrographie de la lame FIB de la CA lamellaire de la zone B de l' « Expérience intégrale ». (b) cartographie STXM du fer effectuée sur la lame FIB. (c) spectres STXM au seuil du silicium obtenus dans les lamelles (rectangles 1 et 2 de l'image b)	103
Figure 48 : superposition du spectre expérimental-1 obtenu dans la CA lamellaire de la zone B et spectre modèle en marron	103
Figure 49 : micrographies MEB-FEG effectués dans la CA du verre dopé en regard de l'argilite. (a) image en électrons secondaires. (b et c) images en électrons rétrodiffusés.....	105
Figure 50 : (a) micrographie et (b) cartographies élémentaires de la CA de la bordure droite du verre dopé en regard de l'argilite dans l' « Expérience intégrale »	105
Figure 51 : profil de composition obtenu dans la CA et le verre sain sur le bord droit du verre dopé en regard de l'argilite (emplacement matérialisé en Figure 50-a).....	106
Figure 52 : zooms successifs de micrographies MEB-FEG obtenues sur la face inférieure du verre dopé, en regard de l'argilite	107
Figure 53 : MEB-FEG à l'interface avec le verre dans la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) électrons secondaires, (b) en électrons rétrodiffusés	108
Figure 54 : (a) micrographie et (b) cartographies MEB-EDS obtenues dans les PC de la zone A de l' « Expérience intégrale »	109
Figure 55 : spectre µRaman obtenu dans les précipités en aiguilles dans les PC de la zone A de l' « Expérience intégrale »	110
Figure 56 : analyses isotopiques ToF SIMS des PC non adhérents au métal de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) micrographies MEB pour le repérage de l'emplacement analysé. (b) cartographies du ⁵⁶ Fe et ⁵⁷ Fe. (c) cartographies du ²⁸ Si et ²⁹ Si	111
Figure 57 : (a) cartographie du ⁵⁶ Fe et localisation du profil isotopique. (b) profil des teneurs isotopiques du ²⁸ Si et du ⁵⁷ Fe dans les PC de la zone A de l' « Expérience intégrale ». Les lignes noires continues informent des moyennes, établies à 18,6% pour le ²⁹ Si et 2,8% pour le ⁵⁷ Fe	112
Figure 58 : (a) emplacement de la lame FIB numéro 1. (b) lame FIB numéro 1 taillée dans les PC de la zone A de l' « Expérience intégrale »	113
Figure 59 : (a) emplacement de la lame FIB numéro 2. (b) présentation de la lame FIB (en STEM) numéro 2 et localisation de la fenêtre d'amincissement à 100 nm d'épaisseur	114

Figure 60 : spectres STXM au seuil K du silicium obtenus dans les PC du fer de la lame FIB numéro 1. La couleur des spectres, associée à celle des rectangles, matérialise l'emplacement de l'analyse	115
Figure 61 : superposition d'un spectre expérimental (ici le bleu3 de la Figure 60) et du spectre modèle en marron	116
Figure 62 : Résultats STXM au seuil L du fer dans les PC de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) repérage de la partie amincie à 100 nm d'épaisseur de la lame FIB analysée (rectangle rouge). (b) zoom sur la partie cartographiée. En c, cartographie quantitative de la valence du fer. .	117
Figure 63 : spectres STXM au seuil du fer obtenus dans les carbonates (spectre rouge) et les silicates (spectre vert) des PC de la zone A de l' « Expérience intégrale »	118
Figure 64 : (a) image MET de la partie amincie de la lame à 100 nm dans les PC de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (b) cliché de diffraction obtenu en MET dans la phase associée à la nontronite. (c) mesure chimique MET-EDS	118
Figure 65 : (a) localisation du pointé (en vert) μ Raman dans les PC du fer de la zone B de l' « Expérience intégrale ». (b) spectre associé. (c) spectre entre 1050 cm^{-1} et 1150 cm^{-1}	119
Figure 66 : micrographies MEB-EDS des PC de la zone B de l' « Expérience intégrale »	120
Figure 67 : cartographies EDS des PC de la zone B de l' « Expérience intégrale »	120
Figure 68 : schéma du faciès d'altération de l' « Expérience intégrale »	123
Figure 69 : système « MVE ». (a) avant découpe. (b) coupe transversale obtenue après découpe selon l'axe bleu	124
Figure 70 : observations micrométriques au MEB-FEG du système « MVE ». (a) micrographie MEB en électrons secondaires de l'altération représentative de la zone 2. (b) altération du monolithe de verre (à gauche électrons secondaires et à droite électrons rétrodiffusés). (c) altération de la zone 1 (en électrons rétrodiffusés). (d) altération du verre de la zone 3 (à gauche électrons secondaires et à droites électrons rétrodiffusés). (e) schéma de la coupe transversale de « MVE » et localisation des différentes zones.	125
Figure 71 : faciès d'altération du fer et du verre de la zone 2 du système « MVE ». Les régions quantifiées en teneur massique correspondent à celles entourées en blanc sur l'image MEB. La cartographie du Ca correspond en tout point à celles du La, Ce et Nd et ne sont donc pas présentées ici	127
Figure 72 : profil de concentration (% _{mass}) des principaux éléments à l'interface verre/fer de la zone 2 de « MVE »	128
Figure 73 : localisation (à gauche) à du pointé (en vert fluo) μ Raman à l'interface fer/PC et (à droite) le spectre μ Raman indiquant la présence de chukanovite dans la zone 2 du système « MVE »	128
Figure 74 : emplacement (rectangle rouge) de la lame FIB de la zone 2 du système « MVE »	129
Figure 75 : analyses STXM au seuil K du silicium dans la couche d'altération et dans les produits de la zone 2 du système « MVE ». (a) micrographie de la lame FIB et emplacement (rectangles rouges) des analyses. (b) spectres au seuil du Si issus de la CA et des PC	130
Figure 76 : spectres expérimentaux (en rouge) et spectres modèles (en marron) au seuil K du silicium obtenus en STXM dans la CA (à gauche) et les PC (à droite) de la zone 2 du système « MVE »	131
Figure 77 : (a) micrographie de la lame FIB amincie à 100 nm dans la CA et les PC de la zone 2 du système « MVE ». (b) localisation et spectres STXM obtenus dans la CA au seuil du fer. (c) localisation et spectres STXM obtenus dans les PC au seuil du fer	132
Figure 78 : schéma du faciès d'altération de la zone 2 du système « MVE »	133

Figure 79 : micrographies d'un grain de verre et d'un grain de fer de la zone 1 de « MVE » (à gauche) et zoom à l'interface verre/précipités (à droite)	134
Figure 80 : cartographies élémentaires à l'interface verre/précipités de la zone 1 de « MVE »	135
Figure 81 : profil de concentration (% _{mass}) réalisé dans la zone 1 de « MVE », à l'interface entre le verre/CA et les précipités de carbonate de fer	135
Figure 82 : spectre Raman obtenu dans les précipités en forme d'aiguilles de la zone 1 de « MVE »	136
Figure 83 : localisation (à gauche) et lame FIB de 100 nm (à droite) dans la zone 1 de « MVE »... ..	136
Figure 84 : analyses STXM au seuil K du silicium dans les PC de la zone 1 du système « MVE ». Le spectre issu des précipités allongés est en orange, celui obtenu dans la CA est en bleu	137
Figure 85 : Comparaison des spectres expérimentaux (en rouge) et spectres modèles (en vert) au seuil K du silicium obtenus en STXM dans la zone 1 du système « MVE »	137
Figure 86 : analyses STXM au seuil L du fer sur la zone 1 du système « MVE », à l'interface entre la CA et les précipités. (a) lame FIB. (b) cartographie STXM du fer et localisation (c) des analyses. (d) spectres STXM issus de (c).....	139
Figure 87 : superposition de 2 spectres au seuil L du fer, une greigite synthétisée par l'équipe d'Adam Hitchcock et le spectre 3 obtenu sur les sulfures de la zone 1 du système « MVE ».....	140
Figure 88 : spectres STXM au seuil L du fer indiquant la valence du fer au centre (en orange) de la CA et en partie externe (en bleu) de la zone 1 de « MVE ». Les positions sont repérées sur la cartographie du fer	141
Figure 89 : cartographie quantitative de la valence du fer observée au STXM à l'interface CA/précipités de la zone 1 du système « MVE »	141
Figure 90 : image et diffraction MET effectuées dans les carbonates de fer riches en silicium dans la zone 1 du système « MVE »	143
Figure 91 : photographie de la lame intacte (à gauche) et de la lame cassée au centre (à droite)	143
Figure 92 : schéma du faciès d'altération de la zone 1 du système « MVE »	144
Figure 93 : micrographies MEB-FEG d'un grain de verre de la zone 3 de « MVE »	145
Figure 94 : cartographies élémentaires obtenues d'un grain de verre de la zone 3 de « MVE ».....	146
Figure 95 : spectre Raman obtenu dans les parties 2 et 3 contenant du soufre.....	147
Figure 96 : schéma du faciès d'altération de la zone 3 du système « MVE »	147
Figure 97 : (a) schéma du système « EDF » avec, en rouge le bord du verre V2 sur lequel les observations MEB sont menées (b-c-d).....	150
Figure 98 : faciès d'altération du verre V2 du système « EDF ».....	150
Figure 99 : profil de composition réalisé dans la CA du verre V2 au contact du fer du système « EDF »	151
Figure 100 : Résultats STXM menés sur la CA du verre à l'interface avec l'acier au carbone du système « EDF ». (a) micrographie MEB de la CA et emplacement des lames FIB prélevées (rectangles rouges). (b) lame FIB d'épaisseur 1 µm. (c) résultats STXM au seuil L du fer. (d) spectre expérimental obtenu dans la CA au seuil du Si, et superposition avec le spectre de référence de verre (SiO ₂ amorphe).....	152
Figure 101 : cartographies élémentaires obtenues dans les PC du fer au contact du verre V2 dans le système « EDF »	153
Figure 102 : spectre Raman obtenu dans les PC internes du système « EDF ».....	154

Figure 103 : comparaison des spectres dérivés des régions SiK23L23 du spectre expérimental (rouge) acquis dans les PC internes de « EDF » et de la référence de greenalite (noir).....	154
Figure 104 : Présentation de la lame FIB de 100 nm d'épaisseur obtenu dans les PC du système EDF. (a) schéma de la coupe transversale du système « EDF ». (b) micrographie MEB qui indique le lieu de prélèvement de la lame FIB. (c) image MEB (à gauche) et STEM (à droite) de la lame où les PC sont visibles.....	155
Figure 105 : valence du fer en STXM dans les PC du système « EDF ». (a) lame FIB des PC. (b) lame FIB (à gauche) et cartographie quantitative de la valence du fer. (c) spectres issus de certaines zones de la cartographie servant à affiner le rapport Fe^{II}/Fe^{III}	156
Figure 106 : analyses MET des PC du fer du système « EDF ». (a) localisation de la zone analysée. (b) spectre EDS obtenu dans la zone encadrée en rouge. (c) image HRTEM permettant de mesurer l'épaisseur des feuillets.	157
Figure 107 : cliché de diffraction MET et diffractogramme obtenus à partir des feuillets de 7 Å de la Figure 106.	158
Figure 108 : schéma du faciès d'altération du système « EDF » à l'interface acier au carbone/verre V2.....	159
Figure 109 : Résultats STXM au seuil du Si dans le système «MCO-10E3». (a) superposition des spectres provenant des PC (en rouge) et de la CA (en bleu). (b) superposition du spectre expérimental (rouge) et du spectre modèle (en marron).....	161
Figure 110 : schéma de synthèse du faciès d'altération du système «MCO-10E3».....	162
Figure 111 : vitesse de dissolution du verre en fonction du taux de rétention du silicium (noté $f(Si)$ dans la CA du verre.....	179
Figure 112 : à gauche, données de la littérature des vitesses de dissolution initiales du verre et vitesses résiduelles obtenues après saturation de la solution en silicium. A droite, vitesses d'altération du verre mesurées et moyennées (entre les valeurs issues des épaisseurs de CA et du facteur de rétention du Si) des 4 systèmes verre/fer	183
Figure 113 : schéma de synthèse représentant l'étape 1 de l'altération du verre en présence de fer	186
Figure 114 : étape 2 de l'interaction fer/silicium et formation des interfaces d'altération sur le verre et sur le fer (schéma de la nontronite tiré de (Bailey et al. 2015), schémas du « SiO ₂ gel », et de la structure atomique dans le verre sain tiré de (Calas et al. 2015)	187
Figure 115 : compétition gel passivant/nontronite.....	188
Figure 116 : diffractogramme de la kaolinite et identification avec la fiche JCPDS 01-089-6538 de la kaolinite.....	207
Figure 117 : diffractogramme de la greenalite et identification avec la fiche JCPDS 00-039-0348 de la greenalite.....	207
Figure 118 : diffractogramme de la berthierine Excalibur et identification avec la fiche JCPDS 00-007-0315 de la berthierine	208
Figure 119 : diffractogramme de la cronstedtite et identification avec la fiche JCPDS 00-017-0470 de la cronstedtite	208
Figure 120 : diffractogramme de la nontronite Garfield et identification avec la fiche JCPDS 00-002-0211 d'une nontronite	209
Figure 121 : diffractogramme de la nontronite N Au2 et identification avec la fiche JCPDS 00-002-0008 d'une nontronite	209

Figure 122 : diffractogramme de la montmorillonite SWy2 et identification avec la fiche JCPDS 00-029-1499 d'une montmorillonite	210
Figure 123 : diffractogramme de l'hectorite SHCa1 et identification avec la fiche JCPDS 00-025-1385 d'une hectorite	210
Figure 124 : diffractogramme de la saponite FeAl et identification avec la fiche JCPDS 00-012-0157 d'une saponite	211
Figure 125 : diffractogramme de la saponite Fe et identification avec la fiche JCPDS 00-012-0157 d'une saponite	211
Figure 126 : diffractogramme de la chamosite et identification avec la fiche JCPDS 01-065-2163 d'une chamosite	212
Figure 127 : diffractogramme de la chlorite CCa2 et identification avec la fiche JCPDS 00-046-1322 du clinochlore.....	212
Figure 128 : spectres STXM au seuil du Si du groupe des serpentines-kaolinite.....	213
Figure 129 : spectres STXM au seuil du Si du groupe des smectites	214
Figure 130 : spectres STXM au seuil du Si du groupe des chlorites	215
Figure 131 : spectre STXM au seuil du Si du verre sain SON68	216
Figure 132 : spectre STXM au seuil du Si du mica	216
Figure 133 : spectres STXM au seuil du Fe de la sidérite et de la maghémite pour la mesure de la valence du fer.....	218
Figure 134 : valence du fer de la nontronite Garfield déterminée en STXM	218
Figure 135 : répartition des mesures de la distance inter réticulaire mesurée selon une distribution gaussienne. L'équation de la courbe est indiquée sur la figure	219
Figure 136 : (a et b) micrographies de la lame FIB de la CA de la zone A et lieu des observations MET (rectangle rouge). (c et d) images haute résolution MET dans la CA mettant en évidence la présence de phases cristallines dont la distance inter-réticulaire mesure 10,2 Å	220
Figure 137 : Résultats STXM au seuil du Si dans les PC de la lame 2 de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) lame FIB numéro 2 et lieu des analyses (rectangles rouges). (b) superposition du spectre expérimental (rouge) et du spectre modèle (marron)	221
Figure 138 : micrographies MEB-FEG du verre non dopé de l' « Expérience intégrale ». (a) visualisation de l'emplacement du verre non dopé. (b) image zoomée dans le coin supérieur gauche du verre non dopé, à l'interface avec le fer. (c) zoom dans le coin supérieur gauche du verre non dopé.....	222
Figure 139 : MEB-EDS du coin gauche de la CA du verre non dopé de l' « Expérience intégrale ». (a) zone cartographiée avec repérage de la ligne de profil pour la Figure 140. (b) cartographies élémentaires composition EDS obtenue à partir de la ligne de profil.....	223
Figure 140 : profil obtenu dans le verre sain et la CA du verre non dopé de l' « Expérience intégrale » selon l'axe blanc de Figure 139-a	224
Figure 141 : micrographies MEB-FEG des PC du fer au regard du verre non dopé de l' « Expérience intégrale ».....	225
Figure 142 : micrographies MEB-FEG obtenues sur les PC anciens du fer, appelés PC de Glinet, de l' « Expérience intégrale »	226
Figure 143 : cartographies élémentaires issues des PC de Glinet de l' « Expérience intégrale ».....	227
Figure 144 : spectre μ Raman obtenus dans les PC anciens de Glinet	228

Figure 145 : image et WideScans Auger réalisés sur et autour du carbonate de fer de la zone 1 du système « MVE ». Le Si est uniquement présent sur le pourtour des précipités de carbonates de fer suggérant que la nontronite n'est présente qu'à cet endroit.....229

Figure 146 : constantes thermodynamiques de la nontronite (BRGM)274

Introduction

La France a fait le choix depuis les années quatre-vingt de traiter le combustible usé issu du parc électronucléaire français. Le procédé de vitrification permet de confiner les déchets ultimes non valorisables issus du traitement de ces combustibles : les produits de fission et les actinides mineurs sont incorporés de manière homogène au sein d'une matrice vitreuse qui est coulée dans un conteneur en acier inoxydable.

La gestion à long terme de ces déchets de haute activité est un enjeu majeur qui fait l'objet de recherches depuis de nombreuses années dans le cadre de deux lois, la loi « Bataille » de 1991 et la loi programme du 28 juin 2006 (loi n°2006-739 du 28 Juin 2006). La faisabilité d'un stockage réversible de ces déchets en couche géologique profonde a été démontrée par l'Andra (Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs) en 2005. Le projet de centre de stockage Cigéo (Centre Industriel de stockage GÉOlogique), repose sur un concept multi-barrière afin de renforcer le confinement des déchets et limiter la migration des radioéléments dans l'environnement. Ainsi, le colis primaire issu du procédé de vitrification (matrice vitreuse dans un conteneur en acier inoxydable) est introduit dans un colis de stockage en acier peu allié, renforçant le rôle de protection, le tout formant le colis de déchet. Ce dernier est destiné à être stocké dans des alvéoles de stockage à 500 mètres de profondeur dans un milieu argileux, l'argilite du Callovo-Oxfordien, dans la région Grand Est. Cette roche hôte, peu perméable à l'eau, s'oppose à l'arrivée de l'eau au contact des colis de stockage et à la migration des radioéléments dans l'environnement.

Après fermeture et resaturation du centre de stockage, l'eau parviendra néanmoins de façon inéluctable jusqu'aux colis de déchets, entraînant alors leur altération progressive et le relâchement des radioéléments.

L'un des objectifs pour l'Andra est de décrire l'évolution à long terme du stockage, notamment le comportement du colis de déchets vitrifiés et le devenir des radioéléments. Compte tenu de l'activité de certains produits de fission et d'actinides sur plusieurs centaines de milliers d'années, la prévision du comportement du colis de déchets au contact de l'eau notamment se fait au travers de modélisations. Celles-ci s'appuient sur des données expérimentales et de caractérisation de différentes expériences qui permettent de comprendre les processus à l'origine de l'altération de la matrice vitreuse en conditions de stockage.

Les travaux de cette thèse s'intéressent particulièrement aux phases qui peuvent se former lors de l'altération conjointe et simultanée du verre et du fer au contact de l'argilite saturée en eau. En effet, les enveloppes métalliques qui visent à retarder l'arrivée de l'eau au contact du déchet vitrifié vont

elles-mêmes progressivement se corroder. Ce processus va conduire à la perte d'étanchéité du colis de déchets et à l'arrivée de l'eau au contact de la matrice vitreuse, l'hydrolyse de celle-ci entraînant le relâchement des radioéléments.

Dans un premier temps, une revue bibliographique traite de la corrosion du fer et de l'altération du verre en milieu aqueux. Ces deux processus étudiés séparément suggèrent que l'acier se corrode en relâchant des ions ferreux dans la solution avant de tendre vers la passivation. L'hydrolyse de la matrice vitreuse conduit au relâchement de silicium en solution et à la formation d'un gel à la surface du verre, induisant une diminution importante de la vitesse d'altération du verre au cours du temps, de 4 ou 5 ordres de grandeur. Mais l'altération conjointe de ces 2 matériaux laisse à penser que le silicium et le fer libérés en solution pourraient précipiter ensemble pour former des ferro-silicates, pouvant ainsi retarder la saturation de la solution en silicium et modifier les propriétés du gel qui se forme à la surface du verre, avec des conséquences directes sur la vitesse d'altération du verre. L'identification des phases et groupes de silicates susceptibles de se former constitue l'une des problématiques de cette thèse, avant de s'intéresser à leur impact sur les vitesses de dissolution du verre.

Afin de caractériser ces ferro-silicates, différents systèmes verre/fer/argile altérés au contact de l'eau ont été mis en place. Les résultats des analyses *post-mortem* des différents systèmes permettent d'identifier à l'échelle micro-nanométrique au travers de différentes techniques analytiques les groupes de silicates capables de se former, en tenant compte de l'influence de la température.

Une discussion est proposée autour de la formation et de la stabilité de ces phases, en tenant compte de l'influence de paramètres géochimiques comme la température. Leur présence au détriment d'un ralentissement significatif de la vitesse de dissolution du verre est également discutée.

Enfin une conclusion permet de dresser une synthèse quant aux phases ferro-silicatées formées lors de l'altération conjointe du verre et du fer. Des perspectives sont proposées pour poursuivre et confirmer les informations obtenues dans ce travail afin de parfaire le modèle d'altération des verres nucléaires.

I. Etat de l'art

Ce premier chapitre dresse une synthèse bibliographique des études sur l'altération des matériaux utilisés pour le stockage géologique profond des déchets radioactifs de moyenne et haute activité à vie longue. La première partie du chapitre présente le contexte général de l'étude en mentionnant particulièrement l'intérêt du projet Cigéo (centre industriel de stockage géologique) et du système multi-barrières associé. La seconde partie est consacrée au verre borosilicaté utilisé pour le confinement des radioéléments, en mettant l'accent sur l'altération de ce verre en milieu aqueux. Les mécanismes et cinétiques de cette altération y sont synthétisés. La troisième partie relative à la corrosion du fer, permet de comprendre l'influence de ce matériau lors de l'altération du verre. Enfin la dernière partie est dédiée aux minéraux argileux qui peuvent se former lors de l'altération conjointe du verre et du fer. La conclusion de ce chapitre reprend les principales informations détaillées et permet de poser la problématique en pointant les besoins nécessaires pour la compréhension des interactions entre le verre et le fer.

1.1 Contexte de l'étude : gestion des déchets radioactifs

1.1.1 Les déchets radioactifs

Depuis 1957, la France s'est équipée de 58 réacteurs nucléaires afin de se prémunir des aléas des marchés mondiaux de l'énergie et garantit ainsi son indépendance énergétique. Par conséquent, on estime qu'en France, la part de l'énergie d'origine nucléaire représentait 77% fin 2014, ce qui représente 540,2 TWh¹. Ainsi la France se place à la deuxième place du classement des pays qui produisent le plus d'électricité nucléaire, entre les Etats-Unis et la Russie. Alors que la production d'électricité d'origine nucléaire ne rejette pas de CO₂, on estime qu'en France, elle génère 2 kg de déchets radioactifs par an et par habitant².

Un déchet radioactif est défini comme étant une substance dont aucun usage n'est prévu, et dont le niveau de radioactivité ne permet pas la décharge sans contrôle dans l'environnement. Le sens de déchet ultime est défini par l'article 1er de la loi n°75-633 de Juillet 1975 (article L 541 du Code de l'environnement) comme étant un « résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon ». Il ajoute « qu'est ultime au sens de la présente loi un déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions

¹ www.edf.fr

² www.andra.fr

techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux ».

Les déchets radioactifs sont produits depuis le début du XXème siècle. Ils proviennent principalement des centrales nucléaires, des usines de traitement des combustibles usés et des autres installations nucléaires civiles et militaires qui se sont développées au cours des dernières décennies³. Toutefois d'autres secteurs comme la recherche et le domaine médical génèrent des déchets nucléaires. L'estimation de la répartition des déchets radioactifs fin 2013 est donnée par la Figure 1.

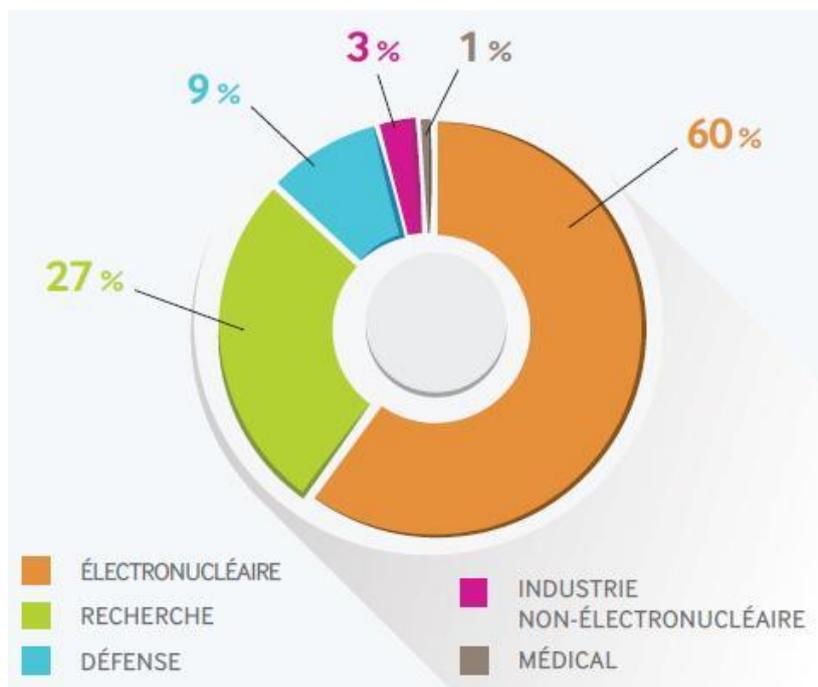


Figure 1 : estimation, en volume, de la répartition par secteur économique des déchets radioactifs existant à fin 2013 en France (www.andra.fr)

Les déchets radioactifs n'ont pas tous les mêmes propriétés physico-chimiques, la même durée de vie ni le même niveau et type de radioactivité. On définit ainsi 4 niveaux d'activités selon la quantité de rayonnements émis par les radioéléments : les déchets de très faible activité (TFA), de faible activité (FA), de moyenne activité (MA) et de haute activité (HA). La période radioactive des déchets permet de définir 2 catégories respectivement appelées vie courte (VC) et vie longue (VL) : la première correspond aux déchets dont la période est inférieure ou égale à 31 ans, et la seconde aux déchets qui possèdent une période supérieure à 31 ans. La répartition du volume des déchets radioactifs, entreposés ou stockés, actuelle et prévisionnelle est donnée par le Tableau 1. Le devenir des déchets radioactifs n'est pas le même en fonction de leur durée de vie et de leur activité (Tableau 2).

³ www.andra.fr

Tableau 1 : quantité de déchets existants et prévisions des volumes de déchets pour les années 2020 et 2030 (exprimés en m³)⁴

CATÉGORIE	STOCKS À FIN 2013	PRÉVISIONS À FIN 2020	PRÉVISIONS À FIN 2030
HA	3 200	4 100	5 500
MA-VL	44 000	48 000	53 000
FA-VL	91 000	92 000	120 000
FMA-VC	880 000	1 000 000	1 200 000
TFA	440 000	650 000	1 100 000
TOTAL	~1 460 000	~1 800 000	~2 500 000

Tableau 2 : classification des déchets radioactifs français en fonction de leur mode de gestion⁵

ACTIVITÉ	PÉRIODE		
	Vie très courte (Période < 100 jours)	Vie courte (Période ≤ 31 ans)	Vie longue (Période > 31 ans)
Très faible activité (TFA)	<i>Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis évacuation dans les filières conventionnelles</i>	Stockage de surface <i>(Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage - Cires)</i>	
Faible activité (FA)		Stockage de surface <i>(Centre de stockage de l'Aube - CSA)</i>	Stockage à faible profondeur <i>(à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</i>
Moyenne activité (MA)			
Haute activité (HA)		Stockage réversible profond <i>(à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</i>	

La loi n°91-1381 du 30 Décembre 1991, surnommée « loi Bataille », prévoit, parmi d'autres axes de recherche, la faisabilité d'un stockage de déchets radioactifs en couche géologique profonde. Ce stockage concerne les déchets MA-VL et HA-VL. En effet, bien qu'ils représentent respectivement 3% et 0,2% du volume total des déchets radioactifs, ils comptabilisent la quasi-totalité de la radioactivité totale des déchets radioactifs français, c'est-à-dire environ 4% et 96% respectivement.

1.1.2 Le concept Cigéo

1.1.2.1 Généralités

Depuis plus de 20 ans, l'Andra, l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, est chargée de mettre au point un concept de stockage des déchets radioactifs profond en milieu argileux. Elle a démontré en 2005 la faisabilité d'un stockage réversible en couche géologique

⁴ www.andra.fr

⁵ www.andra.fr

profonde. Cigéo est l'acronyme donné pour le projet de stockage profond des déchets MA-VL et HA français (Centre industriel de stockage géologique). Si le projet est accepté, ce centre de stockage verra le jour entre les départements de la Meuse et de la Haute-Marne, dans la région Grand Est. Sa mise en service pourrait être autorisée pour 2025.

La réversibilité du stockage est imposée par la loi sur une durée d'au moins 100 ans afin de laisser la possibilité aux générations futures de modifier le concept de ce stockage. Toutefois afin de garantir le confinement des déchets sur des durées multiséculaires, les ouvrages souterrains devront être refermés à l'aide de l'argile préalablement excavée au moment de la construction du site, et de béton⁶. Pour l'heure, afin de procéder à des expérimentations proches de celles rencontrées pour les futurs colis de déchets, l'Andra a installé un laboratoire de recherche souterrain (nommé URL) à Bure, à 500 mètres sous terre environ.

1.1.2.2 Le concept multi-barrières

Compte tenu du niveau de radioactivité et de la durée de vie des déchets MA-VL et HA, le concept de stockage profond prévoit la mise en place de plusieurs barrières de confinement, appelé concept multi-barrière (Andra 2005) pour éviter, ou retarder le relâchement des radioéléments dans l'environnement. Pour les déchets HA, la première barrière est la matrice vitreuse dans laquelle sont confinés les éléments radioactifs issus du traitement du combustible usé, elle-même coulée dans un conteneur en acier inoxydable de 1,3 m de hauteur et de 43 cm de diamètre. Ce conteneur en acier inoxydable enfermant la matrice de verre et les déchets radioactifs constitue le colis primaire. L'ajout d'un surconteneur en acier peu allié, autour du colis primaire, permet de retarder l'arrivée de l'eau, principal élément de dégradation de la matrice vitreuse. Le colis de déchet ainsi constitué est schématisé en Figure 2. Il est destiné à être placé dans des alvéoles horizontales creusées à 500 mètres environ sous terre dans l'argilite du Callovo-Oxfordien (Figure 3), roche hôte peu perméable du site, qui constitue ainsi une barrière naturelle. A noter que le stockage est dimensionné pour que la température de l'argilite, au contact des alvéoles, n'excède pas 90°C.

⁶ www.cigéo.com

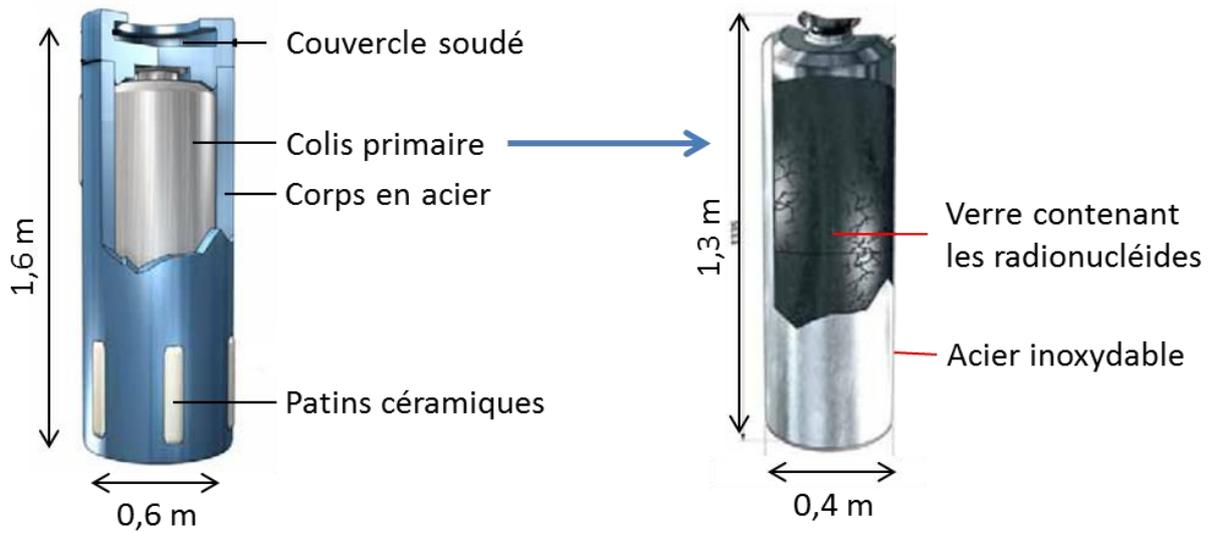


Figure 2 : colis de déchet contenant le colis primaire (verre + acier inoxydable) et surconteneur (Andra 2005)

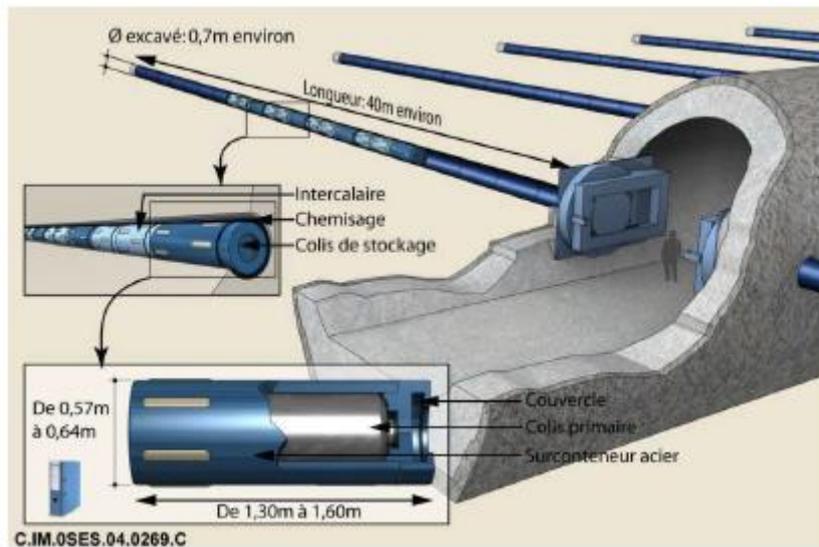


Figure 3 : schéma du stockage des colis de déchets dans les alvéoles à 500 mètres sous terre (Andra 2005)

1.2 Le verre comme matrice de confinement

Le verre a été choisi comme matrice de confinement pour les déchets nucléaires. Les raisons qui motivent cette vitrification sont nombreuses, et concernent aussi bien les propriétés physico-chimiques de ce matériau que son mode d'élaboration facile et rapide ou que la facilité de manutention.

1.2.1 Structure des verres

C'est le verre R7T7, nommé ainsi en référence aux ateliers de vitrification de la Hague intitulés R7 et T7, qui a été envisagé pour l'immobilisation des radioéléments. Il possède une excellente résistance à l'auto-irradiation (Vernaz 2002). Ce verre a la capacité d'incorporer dans sa structure de nombreux éléments chimiques, avec des stœchiométries variables comme c'est le cas pour les produits de fission (Ribet et Godon 2014), avec lesquels il établit des liaisons chimiques (Figure 4). Afin de simplifier les conditions opératoires des expériences scientifiques qui concernent le verre R7T7 radioactif, un analogue inactif, nommé verre SON68, a été mis en place. Il possède les mêmes propriétés physico-chimiques et présente le même comportement en présence d'eau que le verre R7T7 (Advocat et al. 2001). La composition du verre SON68 est donnée dans le Tableau 3.

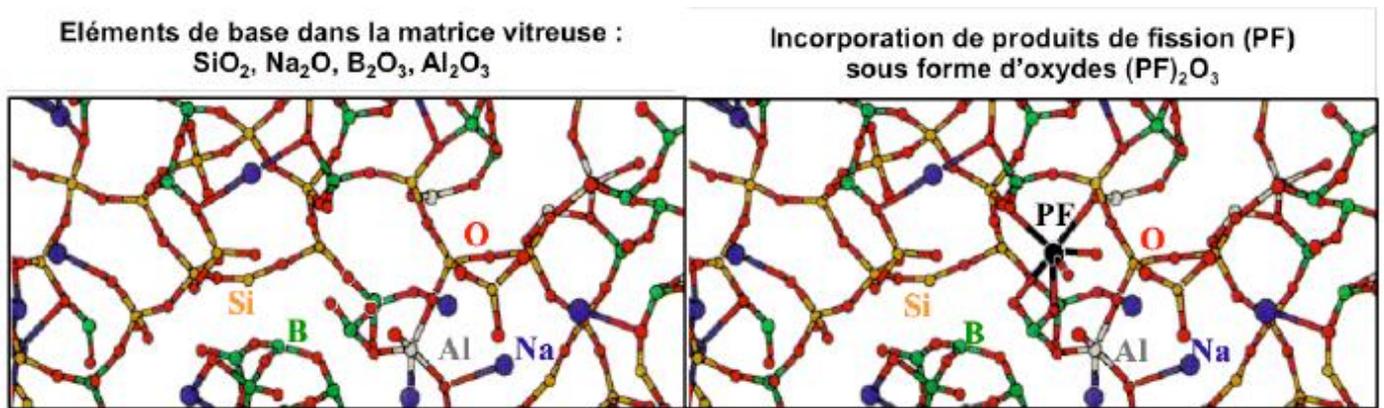


Figure 4 : schéma de la structure du verre R7T7 avec (à droite) et sans (à gauche) l'incorporation d'un produit de fission (CEA 2008)

Tableau 3 : composition du verre SON68

Oxydes	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	Li ₂ O	ZnO	Fe ₂ O ₃	MoO ₃	Cs ₂ O	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	autres
%massique	45,48	14,02	9,86	4,91	4,04	2,65	1,98	2,5	2,91	1,7	1,42	1,59	0,9	0,93	0,44	4,7

1.2.2 Altération du verre en milieu aqueux : mécanismes et cinétiques

L'altération du verre SON68 borosilicaté peut se décrire en plusieurs étapes, faisant intervenir différents mécanismes. La durée de ces différentes étapes, qui peuvent, ou non, intervenir simultanément, varie en fonction des conditions d'altération. Les principales étapes, associées à la vitesse d'altération du verre, sont résumées dans la Figure 5.

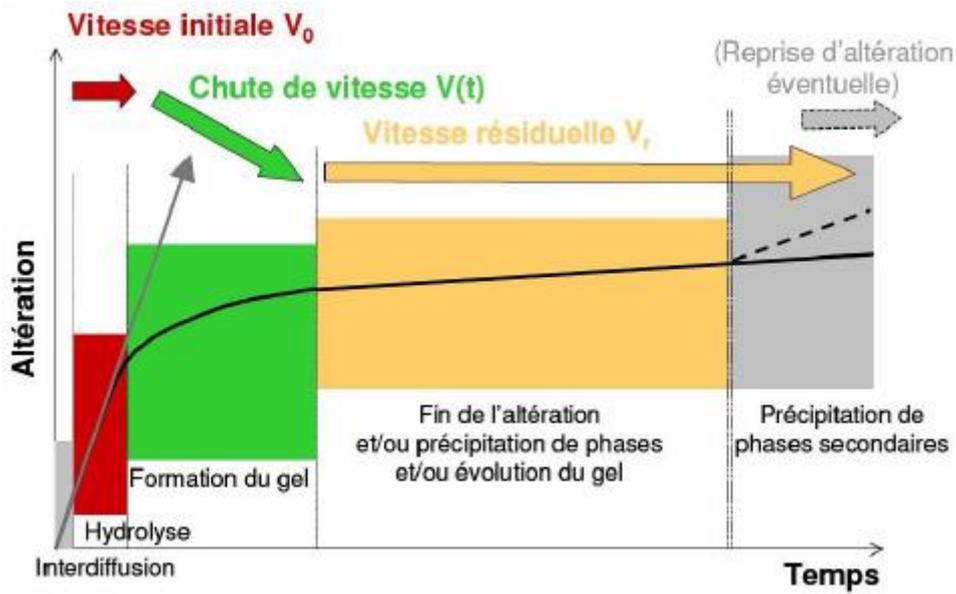


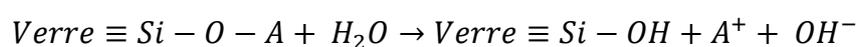
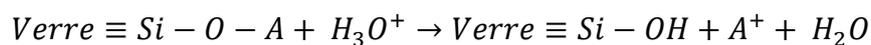
Figure 5 : schéma des différentes étapes de l'altération du verre en milieu aqueux et cinétiques associées

1.2.2.1 Hydratation

L'hydratation du verre est la première étape de l'altération au cours de laquelle des molécules d'eau pénètrent dans le réseau boro-silicaté vitreux (Bunker et al. 1986). En fonction de l'agencement de la structure du verre, la molécule d'eau de diamètre égal à 0,28 nm peut ou non pénétrer dans le verre. Si la taille des anneaux formés par les tétraèdres de silice interconnectés est supérieure au diamètre de la molécule d'eau, l'eau peut pénétrer au sein de la structure du verre ce qui engendre le mécanisme d'interdiffusion. Au contraire, si l'eau ne peut pas pénétrer, elle induit la rupture des liaisons Si-O-Si rendant compte du phénomène d'hydrolyse.

1.2.2.2 Interdiffusion (ou échange ionique)

L'interdiffusion est un mécanisme sélectif, qui concerne les alcalins, et débute dans les premiers instants où l'eau est mise en contact du verre. C'est l'étape prépondérante qui marque le début de l'altération. Les protons de la solution pénètrent par diffusion au sein du verre et s'échangent avec les éléments mobiles, à savoir les alcalins Na, Li et Cs. Selon le milieu acide ou neutre, la réaction est la suivante :



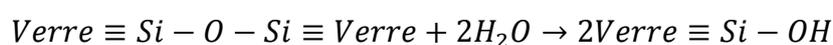
Avec A un alcalin (Na, Li et Cs).

Qu'il ait lieu en milieu acide ou neutre, le mécanisme d'interdiffusion a pour conséquence l'augmentation du pH. Cette augmentation est d'autant plus importante que le rapport Surface de verre/Volume de solution (S/V) est grand (Vernaz et al. 2001). A noter que l'interdiffusion peut dépolymériser le réseau silicaté.

Au fur et à mesure que le front d'interdiffusion progresse, le verre laisse place à une couche de verre désalcalinisée, appelée couche de verre hydratée. Les alcalins, solubles, se retrouvent dans la solution.

1.2.2.3 Hydrolyse

L'hydrolyse du verre provoque sa dépolymérisation par rupture des liaisons pontantes (Si-O-Si, Si-O-Al, ou Si-O-Zr par exemple) induite par protonation ou hydroxylation selon la réaction :



Cette réaction a lieu à l'interface couche hydratée/solution. La rupture des liaisons pontantes Si-O-Si conduit à la libération de l'acide orthosilicique (H_4SiO_4). Elle est activée par l'augmentation de la température et du pH (Frugier et al. 2008) du fait, entre autre, de la croissance de la solubilité de la silice en solution avec le pH (Iler 1979).

La rupture des liaisons O-Si des liaisons O-Si-Al et O-Si-Zr est plus difficile que celle des liaisons Si-O-Si, elle-même plus difficile que celles des liaisons O-Si-Na et O-Si-Ca (Ribet et Godon 2014). Cependant lorsque la vitesse de dissolution du verre est proche de la vitesse initiale, l'hydrolyse du verre apparaît comme quasi-congruente pour les éléments Si, B, Na, Al et Ca (Frugier et al. 2008).

L'hydrolyse est responsable de la cinétique d'altération la plus élevée, souvent appelée vitesse de dissolution initiale (notée V_0). Elle donne lieu à un verre altéré, appauvri en éléments impactés (Si, B, Na, Al etc...) libérés en solution. L'épaisseur impactée est appelée couche d'altération ou gel.

Les mécanismes d'interdiffusion et d'hydrolyse ont lieu en parallèle. Lorsque le front d'interdiffusion et d'hydrolyse progressent à la même vitesse, l'état stationnaire est atteint avant que la vitesse d'hydrolyse se mette à chuter.

1.2.2.4 Chute de vitesse et formation d'un gel

La chute de vitesse se produit en même temps que les concentrations en solution augmentent, et notamment celle en silicium. La cinétique d'altération diminue de plusieurs ordres de grandeur, en même temps qu'une couche d'altération amorphe et hydratée, appelée gel, se forme en surface du verre. Ce gel est d'autant plus protecteur que la solution est saturée en éléments issus de l'altération

du verre (et en particulier de silicium). Il est constitué de silicium et d'espèces peu ou pas solubles comme le zirconium, l'aluminium, le calcium. De plus, un gel protecteur est formé par la recondensation du silicium hydrolysé et sa croissance est généralement isovolumique, c'est-à-dire que le gel occupe le même volume que le verre altéré (Donzel et al. 2003). Il joue le rôle d'une barrière diffusives qui limite les échanges entre le verre et la solution.

1.2.2.5 Vitesse résiduelle

En continuant de décroître de façon exponentielle, la vitesse finit par atteindre le régime de vitesse résiduelle (notée V_r), qui est de l'ordre de $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à $\text{pH} = 9$ et pour une température de 90°C . A cet instant, les concentrations en éléments n'évoluent plus. Cette vitesse résiduelle n'est atteinte que pour des systèmes fermés.

Comme évoqué précédemment, la formation d'un gel passivant à la surface du verre n'est possible que lorsque la solution est saturée en silicium, avec la possibilité de voir le silicium hydrolysé se recondenser dans le gel. C'est donc la valeur de la vitesse résiduelle atteinte en fonction de la concentration en silicium de la solution qui est discutée ici.

Gin (Gin 2000) montre que dans l'eau pure, à 90°C et à $\text{pH}=9$, la vitesse d'altération passe de $1,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à une valeur stable de $3.10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en 90 jours, et que cette dernière est maintenue pendant 600 jours. Ces vitesses correspondent à la vitesse de dissolution initiale V_0 et V_r respectivement. Cette chute de vitesse est corrélée à la concentration de silicium en solution relâchée lors de l'altération. Ainsi l'état quasi stationnaire est atteint pour une concentration de Si en solution de l'ordre de 75 à 80 ppm, et atteint même 120 ppm après 600 jours. L'auteur qualifie la couche d'altération comme étant un gel protecteur formé dans les conditions de saturation et qui constitue une barrière de diffusion dense et protectrice. En utilisant une concentration initiale de silicium en solution plus importante, de l'ordre de 280 ppm, à $\text{pH}=9$ et à 90°C , Gin et al. (Gin et al. 2017) montrent que la vitesse résiduelle est stable, de l'ordre de $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, et qu'elle est atteinte à partir de 200 jours environ. Le Si, Zr et l'Al sont retenus dans le gel protecteur. Ferrand et al. (Ferrand et al. 2006) mettent en avant qu'en conditions statiques, à 90°C et à $\text{pH} = 9,5$, la vitesse de dissolution du verre est proche de V_0 pour des concentrations en Si inférieures à 48 ppm, et que la dissolution du verre est de $0,04 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour des concentrations allant de 96 à 240 ppm. Les conditions de saturation en Si sont de 70 ppm, à 90°C et à $\text{pH} = 9,5$. Icenhower et Steefel (Icenhower et Steefel 2013) affinent la valeur pour laquelle est atteinte une vitesse résiduelle stable. A 90°C et à $\text{pH} 9$, les auteurs mettent en évidence que la décroissance de la vitesse d'altération en fonction de la quantité de Si en solution n'est pas linéaire, et qu'une vitesse stable de $2.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ est obtenue avec 60

ppm de Si en solution. Neeway et al. (Neeway et al. 2011) suggèrent qu'à pH = 9,5, la vitesse de dissolution est de $9 (\pm 4).10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dès 50 ppm de Si en solution après 200 jours.

Par conséquent les auteurs précédemment cités s'accordent à dire qu'à 90°C et à pH = 9, une concentration de 50 à 80 ppm de Si en solution suffit pour faire chuter la valeur de dissolution du verre à une valeur stable et résiduelle. Pour l'heure, la littérature ne mentionne pas de valeur de Si limite pour la chute de vitesse à une vitesse résiduelle pour une température de 50°C et un pH de 7. Ferrand et al. (Ferrand et al. 2006) mentionnent toutefois que le coefficient de diffusion de l'eau est plus grand à 90°C qu'à 50°C et qu'il augmente lorsque le pH diminue. Ces auteurs trouvent une valeur de vitesse résiduelle comprise entre 10^{-3} et $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 50°C et pH=7,2 c'est-à-dire proche de celle à 90°C et pH = 9,8 pour des essais d'altération dynamiques de verre sous forme de poudre. Cette vitesse a été déterminée avec 120 ppm de Si en solution, sans notifier que ces 120 ppm correspondent à la valeur nécessaire pour obtenir cette vitesse résiduelle. Le Tableau 4 récapitule ces propos.

Tableau 4 : données de la littérature reliant la quantité de Si en solution nécessaire pour faire baisser la vitesse de V_0 à V_r

Auteurs	Conditions expérimentales			Vitesses en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$		[Si] (en ppm)
	dynamique/ statique	pH	Température	V_0	V_r	
Gin 2000	statique	9	90°C	1,5	3.10^{-4}	75-80
Ferrand et al. 2006	statique	9,5	90°C	0,9	0,04	120
Ferrand et al. 2006	dynamique	9,8	90°C	0,9	5.10^{-3}	120
		7,2				
		9,8	50°C	0,9	10^{-4}	120
		7,2			2.10^{-3}	
Icenhower et Steefel 2013	statique	9	90°C	0,3	2.10^{-3} à 7.10^{-4}	60
Neeway et al. 2011	dynamique	9,5	90°C	2	9.10^{-4}	50
		9,8				4.10^{-4}
Neill et al. 2017	statique	7	90°C	1,4	0,024	140

1.2.2.6 Reprise d'altération

La reprise de l'altération correspond à une augmentation brutale de la vitesse d'altération qui succède à la vitesse résiduelle. Cette reprise a lieu dans des conditions spécifiques de température supérieure à 150°C, (Caurel et al. 1989; Chave 2007) et de $\text{pH} > 11$ (Gin et al. 2001) et correspond à la déstabilisation de la couche de gel protecteur. Les reprises d'altération sont attribuées à la consommation de l'Al ou du Si lors de la formation de zéolithes (Fournier et al. 2014; Gin et Mestre 2001; Gin et al. 2001).

Bien que le verre soit un matériau résistant vis-à-vis de l'eau, il n'en reste pas moins altérable. Plusieurs mécanismes d'altérations du verre, donnant lieu à différentes vitesses de dissolution, se succèdent. L'altération débute par la pénétration de l'eau dans le verre associée au relargage des alcalins dans la solution selon le mécanisme d'interdiffusion. En parallèle, l'hydrolyse du verre, toujours induite par l'eau, dépolymérise et dissout le verre par rupture des liaisons pontantes Si-O-Si et Si-O-Al par exemple. Les éléments tels que le Si, l'Al, le Ca etc... se retrouvent en solution. Ces 2 étapes engendrent une vitesse d'altération élevée, appelée vitesse de dissolution initiale, qui tend à chuter de plusieurs ordres de grandeurs lorsqu'un gel protecteur se forme à la surface du verre. Il se forme lorsque la solution est saturée en silicium, pour des concentrations en Si de l'ordre de 50 à 80 ppm en solution. De plus, le Si hydrolysé se recondense au sein du gel ce qui en fait une barrière diffusives qui limite les échanges entre le verre et la solution. Il demeure alors une vitesse d'altération résiduelle, en système fermé, proche de $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, contre $1 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ environ pour une vitesse de dissolution initiale à pH compris entre 7 et 10 et à une température de 90°C.

1.3 Corrosion du fer en milieu aqueux et carbonaté

L'altération du verre ne débutera qu'une fois que l'eau sera parvenue jusqu'à lui, c'est-à-dire après perte d'étanchéité du colis de stockage. En effet, le surconteneur, qui préserve le verre de l'arrivée d'eau pendant une première phase dite thermique, est sujet à la corrosion aqueuse, dans les conditions imposées par le futur site de stockage.

1.3.1 Généralités

Après la resaturation en eau de l'argilite, l'eau parvient au contact du chemisage (tube guide des alvéoles HA) et du surconteneur. Après une première phase oxydante induite par les opérations de construction et d'exploitation du stockage, l'oxygène s'épuise, laissant place progressivement à des conditions plus réductrices. La Figure 6 illustre ces propos. Par conséquent, l'oxygène est considéré comme l'agent oxydant lors des premières années d'exploitation du site, compte tenu de la différence

de potentiel du couple O_2/H_2O avec celui de l'eau H_2O/H_2 . Une fois l'oxygène entièrement consommé, l'eau sera l'espèce électroactive oxydante. L'étude bibliographique porte donc sur la corrosion en milieu anoxique.

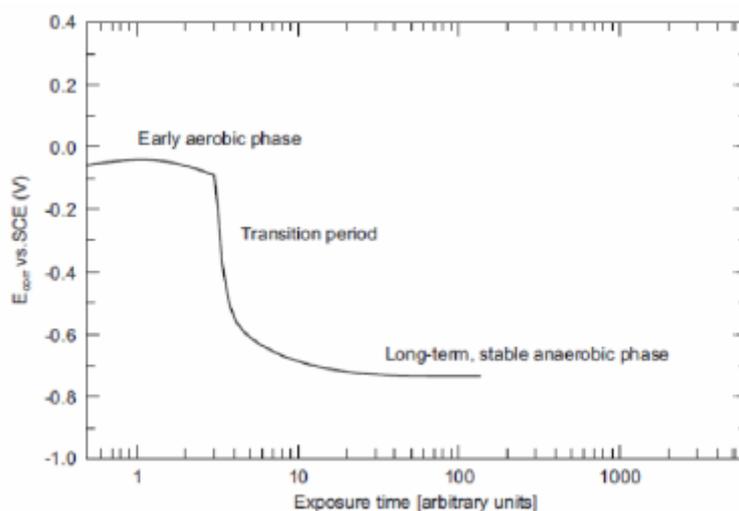
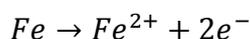


Figure 6 : variation du potentiel en fonction du temps du site de stockage (King 2008)

1.3.2 Réactions électrochimiques

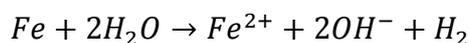
En milieu aqueux et anoxique, la réaction de corrosion, ou réaction anodique, conduit à l'oxydation du fer selon la réaction :



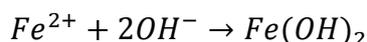
La réaction cathodique correspond principalement à la réduction de l'eau, comme mentionné en 1.3.1, et peut s'écrire des 2 façons différentes selon si elle intervient en milieu acide ou neutre/basique. A noter le dégagement gazeux de dihydrogène produit.



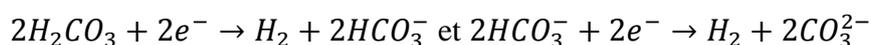
L'équation globale de la réaction d'oxydo-réduction, à pH neutre, est donc la suivante :



Les ions Fe^{2+} aqueux peuvent réagir avec les ions hydroxydes pour former des hydroxydes de fer :



Par ailleurs, dans un milieu carbonaté, la réduction de l'acide carbonique (Heuer et Stubbins 1999) peut intervenir selon les réactions :



1.3.3 Approche thermodynamique

Les réactions cathodique et anodique ne peuvent avoir lieu que si le processus est thermodynamiquement possible, c'est-à-dire si le potentiel redox du fer est inférieur au potentiel redox de l'oxydant. Le diagramme potentiel pH du fer de la Figure 7 a été obtenu par Chivot et al. dans un milieu aqueux et carbonaté. Les limites de stabilité des solides sont représentées par des lignes continues, et celles des espèces dissoutes en lignes de pointillés. Il montre que le domaine de stabilité de l'eau (droites en noires A et B) et le domaine d'immunité du fer n'ont pas d'intersection, c'est pourquoi la coexistence de ces 2 éléments n'est thermodynamiquement pas stable. Aux potentiel et pH de l'eau porale du Callovo-Oxfordien (COx), c'est-à-dire de -190 mV/ENH et à pH proche de 7, le fer se corrode au contact de l'eau et peut donner lieu à différentes espèces aqueuses ou solides, comme le FeCO_3 et Fe^{2+} .

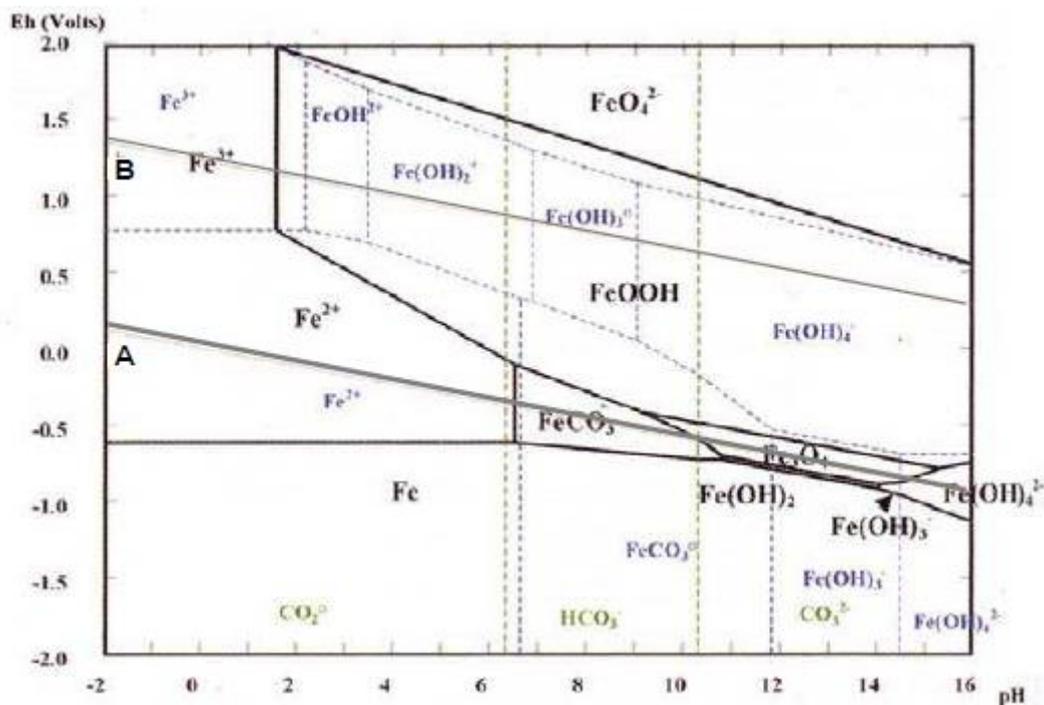


Figure 7 : diagramme de Pourbaix du fer au contact de l'eau dans un milieu carbonaté. La concentration de fer dissout est de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle de carbonate de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (Chivot et al. 2008)

1.3.4 Produits de corrosion (PC) formés

Ce paragraphe consacré aux PC du fer s'appuie sur les travaux de (Dillmann et al. 2016; Leon et al. 2017; Michelin et al. 2012; Michelin et al. 2013; Michelin et al. 2013b; Saheb et al. 2012; Schlegel et al. 2014). Les caractérisations à la fois de systèmes altérés à l'URL ou en laboratoire, et d'analogues archéologiques du site de Glinet, qui présentent de sérieux points communs avec les échantillons

corrodés dans l'URL, en terme de solution d'altération et de milieu carbonaté argileux et anoxique, ont permis d'estimer les vitesses de corrosion et la nature des PC.

Au contact de l'argilite, la corrosion du fer est de type « corrosion généralisée ». Les vitesses de corrosion du fer, au contact de l'argilite sont de 0,4 à 5,5 $\mu\text{m}/\text{an}$ à 90°C selon le système étudié dans les travaux de Leon et al. (Leon et al. 2017). D'une manière générale, il a été démontré que les vitesses de corrosion des objets archéologiques allaient de 0,02 à 22 $\mu\text{m}/\text{an}$ selon l'objet et le milieu d'altération (Dillmann 2005). A Glinet, on estime que les clous se sont corrodés à une vitesse de 0,1 à 2 $\mu\text{m}/\text{an}$ (Neff 2003; Saheb 2009).

Le faciès de corrosion généralement décrit est une structure en 2 couches. La première, dense et au contact du métal, est constituée de carbonates de Fe^{II} et/ou de magnétite (Fe_3O_4). Elle témoigne d'un phénomène de corrosion qui s'est fait au détriment du métal. La seconde couche, poreuse, est nommée milieu transformé et présente une grande hétérogénéité. Elle intègre des éléments issus du sol (Si, Ca etc...), mais le principal PC est la sidérite. Des phyllosilicates de fer sont également fréquemment retrouvés dans les PC.

De plus, une couche interfaciale de Fe^{III} ou $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ d'épaisseur nanométrique à l'interface métal/PC a été mise en évidence par certains auteurs (Bataillon et al. 2001; Leon et al. 2014; Leon et al. 2017; Martin et al. 2008; Michelin et al. 2013a). Elle pourrait être la clé de la passivation des aciers peu alliés. Un schéma du faciès d'altération des PC à l'interface fer/argile est proposé en Figure 8.

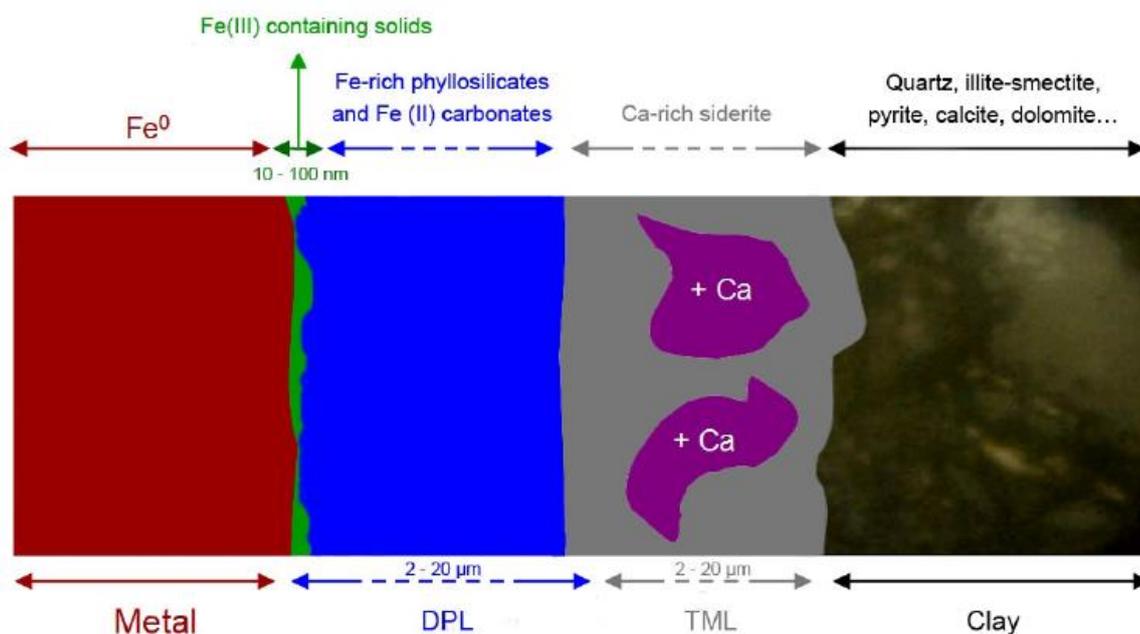


Figure 8 : schéma du faciès de corrosion à l'interface fer/argile (Léon et al. 2017)

Les produits de corrosion du fer formés en milieu carbonaté et anoxique sont principalement des carbonates de fer (sidérite FeCO_3 , chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) avec la présence parfois de magnétite (Fe_3O_4). Des phyllosilicates de fer sont fréquemment retrouvés dans les PC, et ont été caractérisés comme étant des serpentines, smectites et/ou chlorites. La température d'altération a une influence sur la phase de silicate identifiée en favorisant les phases les plus stables thermodynamiquement.

1.4 Formation de phyllosilicates

De nombreuses études dédiées à l'altération conjointe du verre et du fer révèlent la formation de silicates de fer. Les auteurs s'accordent à penser que ces silicates de fer appartiendraient à la famille des phyllosilicates (De Combarieu et al. 2011; Dillmann et al. 2016; Frugier et al. 2005; Nogues 1984; Saint-Gaudens et al. 1990; Schlegel et al. 2008). Ce paragraphe s'intéresse à la structure de ces phases ainsi qu'aux différents groupes et espèces de phyllosilicates. Il mentionne également les conditions géochimiques nécessaires à leur formation.

1.4.1 Structure des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des minéraux argileux en feuillets qui appartiennent au groupe des silicates. Ils sont construits par l'empilement de 2 types de couches constituées de polyèdres élémentaires, à savoir la couche tétraédrique et la couche octaédrique. Au sommet de ces polyèdres, on retrouve des oxygènes ou des hydroxyles. Ces phyllosilicates peuvent être regroupés dans différents groupes selon la superposition des plans atomiques parallèles à leur face 00 ℓ .

1.4.1.1 La couche tétraédrique

Elle est constituée de tétraèdres qui comportent 4 atomes d'oxygènes à leur sommet et possèdent un cation central, principalement le Si^{4+} . Les tétraèdres sont reliés entre eux par la mise en commun de 3 sommets sur 4, appelés oxygènes basaux. Le 4^{ème} oxygène est libre et se nomme oxygène apical. La formule chimique du tétraèdre dépend du cation central, c'est-à-dire SiO_4^{4-} si un cation de Si^{4+} équipe la cavité tétraédrique, ou encore AlO_4^{5-} pour un cation Al^{3+} , et plus rarement FeO_4^{5-} pour un cation Fe^{3+} . Lorsque qu'un cation trivalent se substitue au cation de Si^{4+} , un déficit de charge apparaît au sein de la couche tétraédrique, et sera compensée ailleurs. A noter que tous les tétraèdres sont orientés du même côté, l'oxygène basal étant tourné vers la couche octaédrique. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 0,21 nm. La Figure 9 présente un schéma du tétraèdre SiO_4^{4-} , de la couche tétraédrique selon l'axe c, et d'une vue selon l'axe b (schéma issus de Caner 2011).

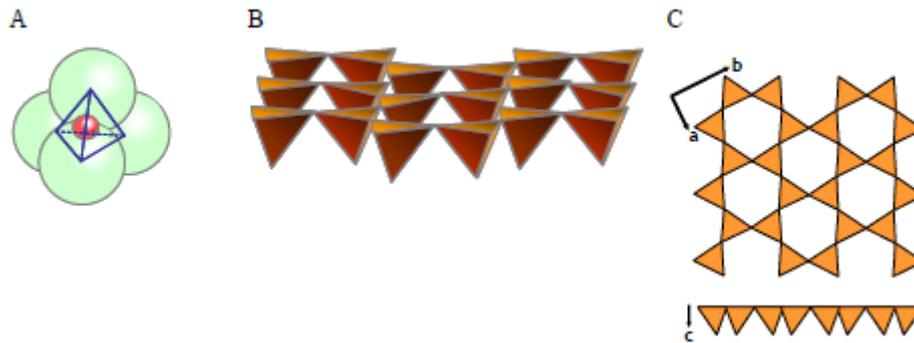


Figure 9 : (A) schéma du tétraèdre de SiO_4^{4-} , (B) de la couche tétraédrique selon l'axe c, (C) d'une vue selon l'axe b (Caner 2011)

1.4.1.2 La couche octaédrique

La couche octaédrique est constituée d'un cation central di ou trivalent (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) entouré de 6 oxygènes et/ou groupes hydroxyle. Lorsque le cation est divalent, la couche octaédrique est trioctaédrique, c'est-à-dire que tous les sites octaédriques sont occupés. A l'inverse, la couche est dioctaédrique lorsque les cations qui la composent sont trivalents. Dans ce cas, seuls 2 sites octaédriques sur 3 sont occupés. Les octaèdres sont reliés entre eux par les arêtes et partagent donc 2 sommets. L'épaisseur de la couche octaédrique est de 0,25 nm environ mais varie selon le cation. La Figure 10 schématise la couche octaédrique.

Le feuillet de phyllosilicate résulte de l'empilement des couches tétraédriques et octaédriques. Les liaisons se font par le partage des oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent les groupes hydroxyle des sommets des tétraèdres, comme le montre la Figure 11.

En fonction du nombre de couches mises en commun, de la composition des couches octaédriques et de l'occupation octaédrique, différents groupes peuvent se former. L'empilement de feuillets identiques constitue un phyllosilicate dit simple, alors que l'empilement de feuillets différents donne lieu à des phyllosilicates interstratifiés.

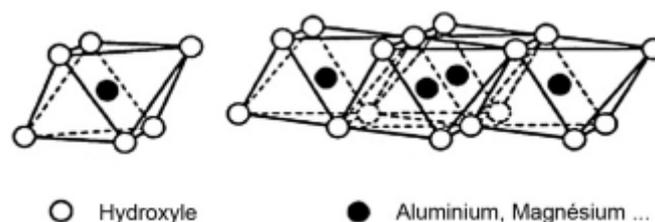


Figure 10 : octaèdre (à gauche) et couche octaédrique (à droite) (Kloprogge et al. 1999)

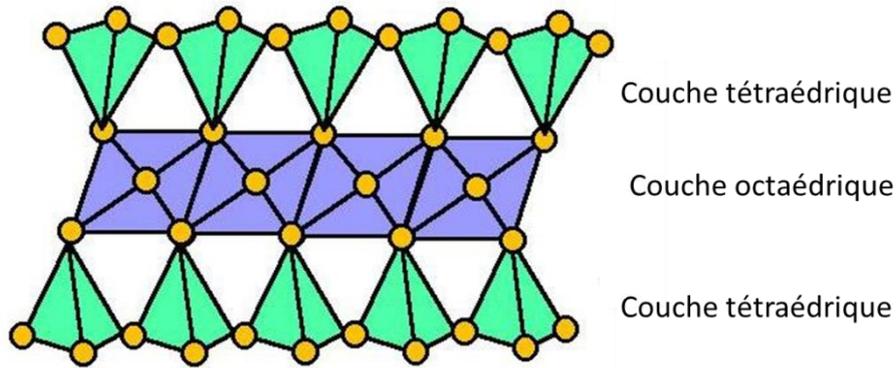


Figure 11 : phyllosilicate formé par l'empilement de 2 couches tétraédriques et d'une couche octaédrique

1.4.2 Les phyllosilicates simples

Le nombre de couches qui constituent le feuillet permet de classer les phyllosilicates. Un phyllosilicate 1 : 1 est formé par l'empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, c'est le cas pour le groupe des serpentines-kaolinites. Un phyllosilicate de type 2 : 1 possède 2 couches tétraédriques et une couche octaédrique (groupe des smectites, talc etc...). Un feuillet 2 : 1 : 1 (exemple groupe des chlorites) contient 2 couches tétraédriques, 1 couche octaédrique et une couche octaédrique interfoliaire. Ces groupes sont détaillés dans les parties qui suivent.

1.4.2.1 Les serpentines-kaolinites 1 : 1

La kaolinite est un minéral alumineux 1 : 1 dioctaédrique, compte tenu de la présence d' Al^{3+} dans les cavités octaédriques. Sa formule est $[\text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2] \text{Al}_4 (\text{OH})_6$. Elle ne contient pas de fer, ce qui limite son intérêt pour notre étude.

Les serpentines sont des phyllosilicates 1 : 1 trioctaédriques. Pour notre étude, nous les distinguerons selon si la couche octaédrique est magnésienne (chrysotile, antigorite) ou ferrifère (greenalite, berthierine, cronstedtite). A noter que de nombreuses substitutions sont possibles aussi bien dans la couche tétraédrique (remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+}) que dans la couche octaédrique (remplacement par Ni^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} etc...). La formule de la serpentine est la suivante : $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3} (\text{Si}, \text{Al})_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$, avec des variations selon les espèces, comme par exemple l'absence d'Al pour la greenalite, l'absence de Fe dans les serpentines magnésiennes, la présence de Fe^{3+} en substitution des Si^{4+} etc...

Pour les phyllosilicates 1 : 1, l'épaisseur du feuillet, ou distance inter-réticulaire d_{001} est de 7,1 Å.

1.4.2.2 Les argiles 2 : 1

En l'absence de substitutions, les feuillets ne sont pas chargés. Le talc et la pyrophyllite définissent les pôles trioctaédriques et dioctaédriques respectivement. La distance inter-réticulaire est de l'ordre de 9 Å. Cependant des substitutions cationiques sont fréquentes dans les tétraèdres comme pour les octaèdres, ce qui entraîne un déficit de charge dans le feuillet (charge négative). Des cations hydratés (smectites) ou non (micas) permettent d'assurer l'électroneutralité du feuillet.

a) Les smectites

Les cations compensateurs de charges peuvent être du Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ etc... En fonction du degré d'hydratation et des cations compensateurs, la distance d_{001} varie de 12 à 16 Å. Le minéral le plus important du groupe est la montmorillonite di et tri octaédrique. Les smectites trioctaédriques ferreuses peuvent être des saponites, stévensites et la couche octaédrique est composée de Mg^{2+} et/ou Fe^{2+} . Les smectites dioctaédriques ferriques (nontronite) contiennent du Fe^{3+} dans les octaèdres.

b) Les micas

Ce groupe est constitué d'espèces telles que la muscovite, phengite, illites entre autres. Le cation compensateur de charge est déshydraté. Il s'agit le plus fréquemment de K^+ . La distance inter-réticulaire des micas et des illites est proche de 10 Å.

1.4.2.3 Les chlorites 2 : 1 : 1

Les chlorites sont composées de 2 couches tétraédriques et de 2 couches octaédriques. Dans la majorité des cas, la couche octaédrique entre les couches tétraédriques est magnésienne. La seconde couche octaédrique est brucitique dans l'espace interfoliaire. La distance inter-réticulaire est proche de 14 Å.

1.4.3 Les interstratifiés

Certains minéraux argileux sont qualifiés d'interstratifiés car ils sont constitués de l'empilement de plusieurs minéraux argileux simples. Ils sont composés d'au moins 2 types de feuillets, 1 : 1 / 2 : 1, 2 : 1/2 : 1 par exemple, ou de 3 types de feuillets 2:1/2:1/2:1:1 (Caner 2011). Nous pouvons citer les exemples des interstratifiés illite/smectite, kaolinite/smectite ou encore illite/chlorite/smectite. Ces phyllosilicates ne seront pas pris en considération lors de ce travail. D'une part, ces silicates de référence sont difficiles à obtenir, et d'autre part il a été choisi de procéder à l'identification de phyllosilicates dits simples.

Les différentes espèces sont regroupées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : principaux groupes et espèces de phyllosilicates (fourni par l'Andra)

Type de feuillet	Groupes	Sous-groupes	Espèces formule théorique (webmineral.com)	
1:1	Kaolin- Serpentine	Kaolin	Kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
		Serpentine	Berthierine $(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Mg)_{2-3}(Si, Al)_2O_5(OH)_4$	
2:1	Pyrophyllite- talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	
		Talc	Talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	
	Smectite	Di-smectite	Montmorillonite $(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$	
		Tri-smectite	Saponite $(Ca/2, Na)_{0,3}(Mg, Fe^{2+})_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$	
	Vermiculite	Di-vermiculite	Di-vermiculite $(Mg, Fe^{2+}, Al)_3(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$	
		Tri-vermiculite	Tri-vermiculite $(Mg, Fe^{2+}, Al)_3(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$	
	Mica	Di-mica	Illite, Muscovite $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$ $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$	
		Tri-mica	Biotite $K(Mg, Fe^{2+})_3[AlSi_3O_{10}(OH, F)_2]$	
	Chlorite (2 : 1 : 1)	Di-chlorite	Sudoite $Mg_2(Al, Fe^{3+})_3Si_3AlO_{10}(OH)_8$	
		Tri-chlorite	Chamosite $(Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH, O)_8$	
	Sepiolite- Palygorskite	Sepiolite	Sepiolite $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6(H_2O)$	
		Palygorskite	Palygorskite $(Mg, Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4(H_2O)$	
	Variable	Couche mixte	Di-mica-di- smectite	Rectorite $(Na, Ca)Al_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot 2(H_2O)$
			Tri-chlorite-tri- smectite	Corrensite $(Ca, Na, K)(Mg, Fe, Al)_9(Si, Al)_8O_{20}(OH)_{10} \cdot n(H_2O)$

1.4.4 Influence des paramètres géochimiques

Si la variété des phyllosilicates est très importante, l'influence des paramètres géochimiques comme la température, la pression et autres peuvent privilégier la formation d'un phyllosilicate plutôt que l'autre. Ainsi les serpentines, les chlorites, les smectites ont été mises en évidence lors d'expériences fer/argile selon les conditions expérimentales étudiées. Ce sont toutes des phases susceptibles de se former dans les conditions où la température est inférieure à 90°C, la pression égale à 40 bars, un pH proche de la neutralité et un milieu réducteur.

Ces conditions sont propices à la formation de smectites riches en fer et/ou serpentines ferrifères auxquelles certains auteurs se sont particulièrement intéressés. Chevrier et al. (Chevrier et al. 2007) ont analysé les conditions de formation de la nontronite et de la berthierine sur Mars pendant la période du Noachian dans les croûtes basaltiques. Lors de cette période, l'eau est maintenue à l'état liquide grâce à l'atmosphère riche en dioxyde de carbone agissant sur les températures climatiques. Du fait de la faible présence d'oxygène, inférieure à 10^{-12} bars, l'eau est considérée comme le principal oxydant. La nontronite est alors capable de précipiter dans un domaine de pH allant de 4 à 12, avec un minimum de 6 lorsque les conditions sont plus oxydantes. De plus, l'analyse chimique de météorites martiennes (les nakhlites), retrouvées sur la Terre, contiennent des assemblages de minéraux secondaires comme la sidérite et des phyllosilicates (serpentine et nontronite, entre autre). Changela et Bridge (Changela et Bridges 2010) suggèrent que ces silicates se sont formés sur Mars, à une température inférieure à 150°C, dans un milieu carbonaté, à une pression de 10 à 100 mbars et à pH proche de la neutralité.

Harder (Harder 1976) a démontré que la synthèse de smectites riches en fer en laboratoire (nontronite et saponite), en conditions anoxiques (présence de Na-Di-thionite), était possible à pH 8-9 à 3°C et à pH 7-9 à 20°C. La synthèse a lieu pour des temps courts, compris entre 3 et 10 jours. L'auteur met en évidence que les conditions réductrices sont indispensables pour synthétiser les phyllosilicates à basse température puisque sans l'ajout du réducteur, aucune argile ne se forme.

Souvent les auteurs s'accordent à définir des conditions de température et de pression plus importantes pour la formation de chlorites, autour de 200°C et 1 kbar (Vidal et Dubacq 2009). Cependant d'autres auteurs mentionnent que les chlorites diagénétiques se forment dans des conditions proches de celles de l'URL (Aagaard et al. 2000; Hillier et Velde 1992; Rigault 2010; Velde et Medhioub 1988; Worden et Morad 2003). De plus, ces chlorites riches en fer ont besoin d'un minéral précurseur comme la saponite, la berthierine ou encore la kaolinite pour se former, sous

le nom de chloritisation qui intervient entre 40°C et 80°C, comme pour la chlorite du Golfe du Texas ou pour la chlorite du Niger (Hillier et Velde 1991; Inoue et al. 2009).

Les serpentines ont été détectées lors d'expériences fer/argile. En effet, Mosser-Ruck et al. (Mosser-Ruck et al. 2010) ont effectué des expériences où de la bentonite du Wyoming, qui contient plus de 85% massique de smectites, est mise en contact avec du fer (métallique et magnétite) à différentes températures (80°C, 150°C et 300°C) en milieu carbonaté à pH neutre. Après plusieurs mois à 80°C et 150°C, les phases silicatées détectées sont des smectites dioctaédriques et trioctaédriques riches en fer pour un rapport Fe/argile=0,1 et des serpentines trioctaédriques (berthierine, cronstedtite) pour les rapports Fe/C > 0,5. Pour l'expérience à 300°C, ce sont les chlorites qui se forment préférentiellement pour un rapport Fe/C = 0,1. Ces résultats se retrouvent chez Perronet et al. (Perronet et al. 2008), qui procèdent à des expériences similaires, en affinant le rapport Fe/argile. Les produits de départ sont de la FoCa7 bentonite, qui contient entre autre 4% massique de kaolinite et 80% massique de smectites, mise en contact avec du Fe métallique à 80°C en milieu anoxique. Pour des rapports Fe/argile allant de 1/7,5 à 1/3, les smectites sont altérées et le produit obtenu correspond à des serpentines (berthierine vraisemblablement). Au rapport Fe/argile = 1/3, 50% des smectites ont été consommées pour former des serpentines avec un mélange de Fe^{II} et Fe^{III} dans les sites octaédriques. Bien que d'autres auteurs confirment ces résultats par des travaux similaires, Guillaume et al., Lantenois et al. et Wilson et al. (Guillaume et al. 2004; Lantenois et al. 2005; Wilson et al. 2015) montrent qu'à 80°C, en conditions anoxiques et à pH neutre et au contact d'une source de fer, les smectites de la bentonite ne sont pas impactées. Il faut élever la température pour former des smectites trioctaédriques qui évolueront en chlorites.

Schlegel et al. (Schlegel et al. 2008) ont mis en évidence la présence de serpentines trioctaédriques (greenalite⁷) et smectites (nontronite et montmorillonite) principalement dans les PC denses du fer. L'expérience est réalisée à 90°C et 50 bars pendant 8 mois. Le pH de la solution synthétique est de 7,2 et tend vers 6,7 lorsqu'elle est en équilibre avec l'argilite à 90°C. La pCO₂ est de 0,43 atm. C'est également le cas avec les essais verre/fer/argilite de De Combarieu et al. (De Combarieu et al. 2011) menés en milieu anoxique et carbonaté à 80 bars. Le système est placé à 25°C pendant 3 semaines, temps nécessaire à la resaturation en eau. Une fois le système complètement resaturé, la température est maintenue à 90°C pendant plusieurs mois, avant un refroidissement à 25°C sans que la durée ne

⁷ La « minnesotaita » utilisée comme référence dans leur étude a depuis fait l'objet de caractérisations DRX et s'avère être de la greenalite

soit mentionnée. Les phyllosilicates identifiés dans la couche de produits de corrosion dense sont de la nontronite, berthierine et greenalite⁸.

Influence de la température lors des expériences fer/argile et verre/fer/argilite

Nous pouvons nous interroger sur la façon dont la température influe sur la formation d'un phyllosilicate plutôt qu'un autre. En effet, selon Mosser-Ruck et al. (Mosser-Ruck et al. 2010), la température est l'un des paramètres les plus importants qui contrôlent la transformation des smectites de l'argilite pour former des serpentines.

Les études citées ci-dessus ont montré que les serpentines ferrifères se forment préférentiellement à 90°C. L'une des limites des expériences citées est qu'elles ont lieu à température fixe (50°C ou 90°C). Cela ne correspond pas tout à fait aux conditions de température imposées par le colis de déchets vitrifiés, qui verra sa température décroître en fonction du temps. Nous sommes donc en mesure de nous questionner sur l'influence de la variation de la température sur les phases rencontrées. En d'autres termes, lors d'un refroidissement de 90°C à 50°C, les serpentines vont-elles être déstabilisées et former de la nontronite, ou bien peut-on envisager la présence de ces 2 groupes (smectite dioctaédrique riche en fer et serpentine ferrifère) ?

Pignatelli et al. (Pignatelli et al. 2013; Pignatelli et al. 2014) proposent des expériences où l'argilite du COx est mise en contact avec du fer métallique (rapport Fe/argilite = 0,5) pendant plusieurs mois à pH neutre en conditions anoxiques. L'objectif est de vérifier l'impact de la température sur la déstabilisation de l'argilite du COx associée à la formation de nouvelles phases silicatées. Pour cela les auteurs démarrent les essais à 90°C et les refroidissent au fur et à mesure, avec un pas de 10°C pour atteindre 40°C. A chaque baisse de température de 10°C, le dispositif expérimental est analysé. Le schéma de la Figure 12 illustre ces propos.

Les résultats indiquent qu'à 90°C le quartz et les smectites sont déstabilisés et que le produit obtenu correspond à de la serpentine riche en fer. C'est de 80°C à 60°C que la cronstedtite est le mieux cristallisée, avec la formation de greenalite qui intervient à 70°C. La limite de stabilité des serpentines est fixée à 50°C puisqu'elles ne sont quasiment plus détectées à 50°C et 40°C.

Schlegel et al. (Schlegel et al. 2014) procèdent également à la caractérisation d'échantillons d'acier corrodés à différentes températures, directement dans l'argilite de Bure. Les essais débutent à température ambiante et un système de chauffe permet d'atteindre 85°C, avec des paliers de plusieurs semaines à 50°C et 77°C ; à noter que le système de chauffage s'est arrêté pendant 3 mois

⁸ Les auteurs utilisent la « minnesotaite » de référence qui s'avère être, après caractérisations DRX, de la greenalite

faisant chuter la température à 25°C, avant de la stabiliser de nouveau à 85°C. Les expériences analysées à 85°C, après la chute de température, ont mis en évidence la présence de 2 phyllosilicates dans les PC du fer, à savoir la berthierine et la chamosite.

La température apparaît être un paramètre déterminant pour la formation de smectite et/ou serpentine et/ou chlorite. Toutefois au regard des expériences menées pour des températures variables, se rapprochant ainsi des conditions de stockage des déchets nucléaires, deux hypothèses peuvent être émises lors du refroidissement :

- Une coexistence serpentines/smectites dans les PC, c'est-à-dire qu'à 90°C, les serpentines se forment et ce jusqu'à atteindre les 60°C. Une fois le système refroidi à 50°C, des smectites cristallisent avec le silicium et le fer disponibles en solution, et les serpentines préalablement formées se maintiennent.
- La seule présence de smectites dans les PC. C'est-à-dire qu'après la formation de serpentines pour des températures comprises entre 90°C et 60°C, celles-ci sont déstabilisées lorsque la température atteint 50°C. Les smectites sont alors la seule phase qui se forme en utilisant les éléments issus de la solution et de la déstabilisation des serpentines.

A ce stade il n'est pas possible de privilégier une hypothèse plutôt que l'autre. Il faudrait affiner les limites de températures pour la formation préférentielle de smectites et serpentines et voir s'il existe une température qui se situerait entre 50°C et 60°C pour laquelle la formation des 2 phases est possible. De plus, la vitesse de refroidissement est certainement un paramètre à prendre en considération qui pourrait être responsable de la déstabilisation complète ou partielle des serpentines. A noter que les chlorites dans les systèmes fer/argile sont détectées pour des températures comprises entre 85°C et 300°C. Ces propos sont récapitulés dans le Tableau 6.

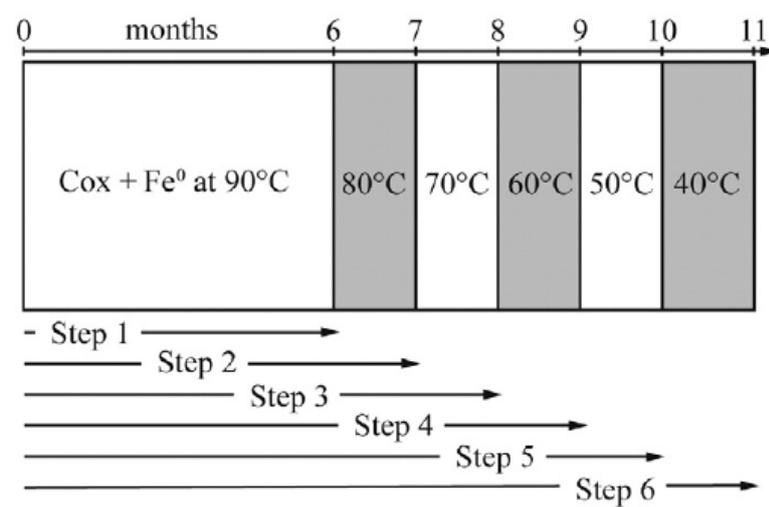


Figure 12 : schéma des conditions de l'expérience (Pignatelli et al. 2014)

Tableau 6 : récapitulatif des principaux groupes de phyllosilicates susceptibles de se former dans les conditions proches de l'URL

Groupes	Auteurs	Lieu	Gamme de pH	Température	Potentiel
Smectite naturelle	Chevrier et al. 2007	Planète Mars	4 à 12	25°C et 100°C	Milieu réducteur
	Changela et Bridges 2010	Planète Mars	Neutre	Inférieure à 150°C	Milieu réducteur
Smectites synthétique	Harder 1976	laboratoire	7 à 9	20°C	-0,6 V/ENH
	Farmer et al. 1991	laboratoire	7 à 8,5	23°C et 89°C	Milieu réducteur, (1 mM d'hydrazine)
Chlorites	Farmer et al. 1991	laboratoire	7 à 8,5	89°C	Milieu réducteur, (1 mM d'hydrazine)
Smectites + Serpentes	Mosser Ruck et al 2010	Laboratoire, Système fer/argile	neutre	80 °C et 150 °C	Milieu réducteur
Chlorites	Mosser Ruck et al 2010	Laboratoire, Système fer/argile	neutre	300 °C	Milieu réducteur
Smectites puis chlorites	Guillaume 2004	Laboratoire Système fer/argile	neutre	300°C	Milieu réducteur
Chlorites	Hillier et Velde 1991	chlorite du Texas	/	40°C à 50°C	/
Chlorites	Inoui et al. 2009	chlorite du Niger	/	50°C à 150°C	/
Serpentes	Perronet et al. 2008	Système fer/argile	7 à 9	80°C	réducteur
Smectites + serpentines	Schlegel et al. 2008	Système fer/argile	neutre	90°C	réducteur
Smectites + serpentines	De Combarieu et al. 2011	Système verre/fer/argile	neutre	90°C	réducteur
Serpentes + Chlorites	Schlegel et al. 2014	Système fer/argile	neutre	85°C	réducteur

Les phyllosilicates sont des structures minérales argileuses en feuillets. Ils sont constitués de l'assemblage de couches tétraédriques contenant du Si^{4+} principalement, et de couches octaédriques di ou trioctaédriques selon les cations qui la composent (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}). Le type d'empilement et le caractère di-trioctaédrique permet de différencier des groupes et des espèces. Des serpentines ferrifères, des smectites et des chlorites contenant du fer sont susceptibles de se former dans les conditions imposées par le site de stockage lors de l'altération verre/fer/argile. La revue bibliographique précédemment évoquée précise les gammes de températures pour lesquelles un groupe de phyllosilicates se forme plutôt qu'un autre. En effet, l'intervalle de températures de 150°C à 60°C est privilégié pour la formation des serpentines. Les chlorites se formeraient pour des températures allant de 85°C à 300°C lors de l'altération de système fer/argile, bien que les chlorites naturelles du Texas et du Niger ont profité de températures inférieures. Toutefois un intervalle bien défini pour la formation de smectites semble plus large, de 20°C à 150°C.

1.5 Altération du verre en présence de fer

Afin de comprendre le devenir des colis de déchets radioactifs, et en particulier leur comportement sur le long terme, l'identification des phases qui peuvent se former lors de l'altération conjointe du fer et du verre est importante à des fins de modélisation. Les groupes et espèces de phyllosilicates notamment se doivent d'être clairement identifiés en fonction des conditions d'altération. L'influence de ces phases pourraient impacter les vitesses d'altération du verre et/ou du fer.

1.5.1 Influence de la présence de fer sur l'altération du verre

Neill et al. (Neill et al. 2017) montrent que la présence de fer peut avoir un impact important lors de l'altération du verre. En effet, ils mentionnent dans un premier temps qu'un gel protecteur se forme à la surface du verre à pH 7 et à 90°C, faisant chuter la vitesse d'altération du verre ISG de $1,4 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à $0,02 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. La quantité de silicium en solution utilisée pour former ce gel est de 140 ppm. C'est seulement après 70 jours que la magnétite est ajoutée dans la solution ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse de dissolution du verre pour atteindre $0,3 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, sans toutefois revenir à V_0 . Les auteurs expliquent cette reprise de l'altération entre autre par la sorption du Si sur la magnétite et donc la baisse de la concentration de Si en solution qui finit par atteindre 22 ppm.

De plus, De Combarieu et al. et Rébiscoul et al. (De Combarieu et al. 2011; Rébiscoul et al. 2013) avancent que la présence de fer dans la couche d'altération du verre tend à appauvrir le gel en Si lui enlevant ainsi son caractère protecteur.

1.5.2 Les silicates de fer dans les systèmes verre/fer

Peu d'études ont été menées dans le cadre de l'altération conjointe du fer et du verre dans des conditions correspondant à celles de l'URL de l'Andra. Burger et al. (Burger et al. 2013), dans leur système verre/fer/argile altéré pendant 2 ans, montrent que des silicates de fer ont précipité dans le gel, après que le fer a pénétré dans la porosité de ce gel. Toutefois le groupe auquel appartiendraient ces silicates n'est pas identifié.

Les travaux de Dillmann et al. (Dillmann et al. 2016) concernent des systèmes altérés à 50°C, en milieu anoxique et carbonaté à pH = 6,7. Du verre était altéré en contact de fer. De la greenalite a été détectée dans la CA, tout comme la nontronite (résultat non publié). Le seul phyllosilicate détecté dans les PC correspond à de la nontronite.

Peu d'auteurs ont donc identifié des silicates de fer dans les couches d'altération du verre. Au contraire, les verres basaltiques issus du magmatisme hydrothermal contiennent, au sein de la couche d'altération nommée palagonite, des smectites cristallisées (Cockell et al. 2014; Crovisier et al. 2003).

La désaturation en Si de la solution, ou l'impossibilité d'atteindre les conditions de saturations sont des paramètres à prendre en considération lors de l'altération conjointe du verre et du fer, notamment sur les cinétiques de dissolution du verre. La seule sorption du Si sur les PC, la présence de fer dans la couche d'altération du verre, ou la précipitation de silicates de fer sont autant de paramètres qui peuvent retarder la formation d'un gel protecteur.

1.6 Synthèse bibliographique et problématique de la thèse

Le verre a été choisi comme matériau de confinement pour les déchets MA-VL et HA du fait de ses propriétés physico-chimiques notamment. En effet, les radioéléments sont intégrés à la matrice de verre, douée de bonnes capacités de rétention. Le concept Cigéo repose sur un système multi-barrière afin de garantir une sécurité vis-à-vis des radioéléments pour l'Homme et l'environnement. Il se compose de verre entouré d'un conteneur en acier inoxydable et d'un sur-conteneur en acier faiblement allié, le tout formant le colis de déchet placé dans l'argile à 500 mètres sous terre. Cependant après la resaturation de l'argile du site, l'eau provoquera la corrosion des armatures métalliques et, lorsque celle-ci parviendra au verre, elle l'hydrolysera en relâchant du Si en solution.

De nombreuses études ont montré qu'en condition de saturation de la solution en Si, la vitesse de dissolution du verre diminuait de plusieurs ordres de grandeur grâce à la formation d'un gel protecteur à la surface du verre. Le Si hydrolysé peut également se recondenser dans le gel, faisant

augmenter la densité de ce dernier et améliorant ainsi son rôle de barrière de diffusion entre le verre et la solution.

Toutefois quelques études montrent qu'en présence de fer dans le système, la vitesse de dissolution du verre n'atteint pas des valeurs résiduelles. Plusieurs hypothèses sont proposées, comme la sorption du Si sur les PC du fer, la présence de fer dans la couche d'altération du verre, ou la précipitation de silicates de fer. Les travaux présentés dans cette étude se focalisent sur les interactions verre-fer et leur impact sur la cinétique d'altération du verre. Plusieurs hypothèses sont aujourd'hui proposées pour expliquer l'altération plus importante du verre en présence de fer, notamment la sorption du Si sur les PC du fer, la présence de fer dans la couche d'altération du verre, ou la précipitation de silicates de fer. Nous tenterons de fournir des informations quant à ces hypothèses.

La littérature apporte d'importantes informations quant à la nature des groupes de silicates de fer rencontrés dans les systèmes fer/argile. Les smectites, serpentines et chlorites semblent être les principaux groupes qui peuvent être détectés. Dans les conditions initiales du colis, en estimant qu'il se corrode lorsque sa température est de 90°C, la serpentine semble être le principal silicate de fer observé. Toutefois celle-ci n'est plus détectée en dessous de 60°C, lors d'expériences qui simulaient le refroidissement du colis de déchets. Parfois de la chlorite est détectée, mais il est plus probable qu'elle nécessite un apport d'énergie plus importante au travers d'une température supérieure pour se former. Enfin les smectites apparaissent comme étant les groupes qui nécessitent des températures plus basses pour se former.

Les travaux présentés dans cette thèse tenteront d'identifier les silicates de fer présents dans les couches d'altération du verre formés dans différentes conditions simulant le stockage. L'influence de la température sur la formation préférentielle des groupes de phyllosilicates doit être également approfondie. Ces informations sont cruciales pour la compréhension de l'altération du colis de déchets vitrifiés, et en particulier pour les modélisations de l'altération du verre en présence de fer. En effet bien que des modèles existent (GRAAL, Frugier et al. 2008 ; GM2001, Grambow et Müller 2001 notamment), il est nécessaire de les nourrir en apportant des informations issues de caractérisation, notamment à propos de la nature des phases formées dans les systèmes verre/fer. Enfin il semble opportun d'évaluer l'impact de la présence de ces phases sur les vitesses de dissolution du verre.

Pour cela nous nous sommes intéressés à différentes expériences d'altération de verre en présence de fer, déjà mises au point par le CEA, l'Andra et EDF, avec des configurations variées, à des

températures différentes afin d'identifier les silicates de fer qui peuvent se former. Un premier système, nommé « MVE » est un mélange de poudre de verre et de poudre de fer, altéré à l'URL à 50°C. Le second système expérimental étudié nommé « MCO-10E3 », correspond à un échantillon issu d'un essai dormant mis en place à l'URL à la même température. Il s'agit un microconteneur « percé » en acier au carbone P275 contenant du verre concassé. L'« Expérience intégrale », également altérée à 50°C, correspond à un morceau de verre, altéré au contact d'une lame de fer. Ce verre a été conçu avec des isotopes de Si et de Fe afin de suivre la migration des éléments constitutifs du verre lors de l'altération. Nous pourrions estimer l'effet de la température sur l'altération du verre, en terme de cinétique d'altération du verre et de phases ferro-silicatées formées en considérant un dernier système : il est nommé « EDF » et correspond à un empilement de plaques de verre et de plaques de fer placé dans l'argilite et altéré à 90°C.

II. Méthodologie

L'approche multiéchelle, utilisée dans ce travail, fait l'objet de la première partie de ce chapitre. Les références de silicates de fer utilisées pour la caractérisation des phases γ sont également décrites dans une seconde partie. Enfin les 4 principaux systèmes verre/fer ayant fait l'objet de caractérisations multiéchelles, appelés « Expérience intégrale », « MVE », « EDF » et «MCO-10E3», sont également présentés.

1.1 Approche multiéchelle pour la caractérisation

1.1.1 Méthodologie multiéchelle

L'approche multiéchelle macro-micro-nanométrique utilisée pour ce travail de thèse permet d'appréhender l'état d'altération des systèmes verre/fer/argilite. Elle a déjà montré son efficacité lors de précédents travaux (Bourdelle 2011; Grousset 2016a; Michelin 2011; Saheb 2010) pour la caractérisation de phases micro et nanométriques et a été optimisée lors de ce travail. Un aspect important de cette approche dans le cadre de cette thèse est l'analyse des phases micro et/ou nanométriques de silicates de fer et produits de corrosion formés au cours de l'altération concomitante de verre et de fer.

1.1.2 Préparation des échantillons

Pour être analysés via les différentes techniques analytiques, les échantillons de verre/fer doivent subir un protocole spécifique de préparation. La découpe transverse, l'enrobage (résine époxy Struers Specifix-40) et le polissage des échantillons verre/fer/argilite se font en boîte à gants sous atmosphère contrôlée où la teneur en oxygène est inférieure à 100 ppm d'oxygène. Cette étape importante permet d'éviter une oxydation éventuelle des échantillons altérés en conditions anoxiques. Enfin les faces observées sont polies sous éthanol sur drap de polissage SiC : 500, 800, 1200, 2400, 4000 puis au spray diamanté 3 et 1 μm .

1.1.3 Microscopie optique

La microscopie optique permet, dans cette étude, de repérer et distinguer les interfaces verre/fer sur les coupes transversales des échantillons polis. Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope Olympus BX51 équipé de cinq objectifs ($\times 5$, $\times 10$, $\times 20$, $\times 50$, $\times 100$). Un appareil photographique Nikon D600 est utilisé pour les prises de vue micrographiques. Le logiciel μ -manager et une platine motorisée permettent l'acquisition de mosaïques composées de plusieurs centaines de micrographies et le logiciel Gigapan-Exporter permet de les recomposer. En fonction de

la durée de l'acquisition, les échantillons qui peuvent réagir avec l'oxygène sont placés, ou non, dans une cellule anoxique développée au LAPA (CEA Saclay\IRAMIS\NIMBE\LAPA) et décrite par Léon et al. (Léon et al. 2014).

1.1.4 Analyses micrométriques

1.1.4.1 Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDS)

Cet outil analytique permet d'observer l'état d'altération du verre et du fer, repérable par la couche d'altération du verre (CA) et la couche de produits de corrosion (PC), et les phases ferro-silicatées. A noter que les échantillons sont préalablement métallisés au carbone en déposant une couche de 15 nm d'épaisseur environ afin d'éviter l'accumulation de charges, en particulier à la surface du verre. Les analyses de morphologie et de composition chimique élémentaire des échantillons sur section transverse polie sont menées grâce à un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) Jeol JSM-7001F. Les électrons sont produits à partir d'une pointe de tungstène et accélérés permettant d'ajuster la sensibilité à la résolution ou à l'intensité du signal. Deux détecteurs équipent le MEB. L'un permet de détecter les électrons retrodiffusés afin d'obtenir des images sensibles à la composition chimique tandis que l'autre collecte les électrons secondaires. Pour ce travail, nous avons choisi d'utiliser deux tensions d'excitation 5 keV et 15 keV pour l'imagerie et l'analyse chimique respectivement.

Le microscope est également couplé à un détecteur EDS SDD (Silicon Drift Detector) pour l'analyse chimique et la quantification des éléments au moyen de cartographies hyperspectrales principalement (chaque pixel de l'image est associé à un spectre EDS). Les acquisitions et le traitement de celles-ci se font avec les logiciels IdFix et Maxview de chez SAMx pour le système «MCO-10E3», et Aztec de chez Oxford Instruments pour les 3 autres systèmes « Expérience intégrale », « MVE » et « EDF » (cf. 1.3 pour la présentation des systèmes). Ces cartographies sont obtenues en utilisant une tension d'accélération de 15 keV de sorte que toutes les raies caractéristiques des éléments d'intérêt peuvent être excitées. Ainsi les éléments chimiques sondés (avec leur raie excitée) sont ceux qui entrent dans la composition du fer, du verre de l'argile et de la solution, comme le montre le Tableau 7.

Tableau 7 : éléments et raies sondés en microanalyse X

Elément	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
raie	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K
Elément	Fe	Zn	Zr	Mo	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd
raie	K	K	L	L	L	L	L	L	L	L

1.1.4.2 Spectroscopie Raman

Les analyses microRaman sont réalisées sur un micro-spectromètre Invia Renishaw muni d'un laser vert Nd-YAG doublé de longueur d'onde 532 nm et équipé d'un détecteur CCD associé à un réseau 2400 traits. La puissance du laser est filtrée à 0,1 mW. La focalisation du faisceau se fait à l'aide d'un microscope optique Leica DMLM doté de 5 objectifs (x5, x20, x50, x50 longue distance et x100). La taille du faisceau mesure environ 1 μm^2 et la profondeur sondée est de l'ordre du micromètre. Les spectres Raman sont enregistrés avec une résolution de 2 cm^{-1} . L'étalonnage du spectromètre se fait sur un wafer de silicium dont la bande de vibration principale se situe à 520,5 cm^{-1} .

L'acquisition et le traitement des spectres se fait au moyen du logiciel Wire 3.4. Les spectres des acquisitions par pointés sont enregistrés entre 200 et 1300 cm^{-1} et/ou entre 3200 et 3900 cm^{-1} puis comparés à une base de données des phases cristallines de référence afin d'identifier les produits présents.

Pour la représentation des spectres, les raies cosmiques sont retirées et la ligne de base est parfois ajustée pour s'affranchir des effets liés à la fluorescence. Les échantillons sensibles à l'air sont préalablement placés dans une cellule anoxique (Leon et al. 2014) avant d'être analysés.

1.1.4.3 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est utilisée principalement pour la caractérisation des phases de silicates de référence et de produits de corrosion du fer cristallisés. L'homogénéité de chacune des phases constituant la base de données est ainsi vérifiée.

La diffraction des rayons X (DRX) se fait sur un générateur de rayons X à anode tournante au molybdène. Le faisceau de rayons X est ensuite monochromatisé et focalisé à l'aide d'une optique multicouche (Xenocs). Ainsi, nous sélectionnons, d'une part, les raies $K\alpha$ du molybdène d'énergie $E_{K\alpha}=17,48$ keV, soit une longueur d'onde associée de 0,70932 Å, et d'autre part, nous obtenons un faisceau de RX de 100 μm de diamètre au niveau de l'échantillon pour un flux de $20 \cdot 10^6$ photons/sec. Les clichés de diffraction sont collectés en mode transmission par un détecteur 2D

(Image Plate) et numérisés avec un scanner Storm 820 (GE Healthcare). Les diagrammes de diffraction $I=f(2\theta)$ sont obtenus après intégration circulaire en utilisant le logiciel FIT2D. Les diffractogrammes sont comparés à des fiches de références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards édité par l'International Center for Diffraction Data) pour l'identification au moyen du logiciel EVA-DiffracPlus (Bruker).

1.1.5 Analyses nanométriques

1.1.5.1 Sonde ionique focalisée (FIB)

Les zones d'intérêt préalablement repérées grâce à la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie Raman sont prélevées perpendiculairement à la surface sous forme de lames minces à l'aide d'un microscope à double colonne électronique-ionique (MEB-FIB). Deux FIB ont été utilisés. Le premier, de marque FEI Helios Nanolab 660 du CIMAP/GANIL à Caen, avec une tension d'accélération variable de 0,5 kV à 30 kV ainsi qu'un courant ionique de 1 pA à 65 nA. Le système est également constitué d'un détecteur STEM (scanning transmission electron microscopy) et EDS (energy dispersive X-ray spectrometry). Le second, un FEI Strata DB 235 à l'IEMN de Lille, dont la tension varie de 0,2 kV à 30 kV et une intensité de courant allant de 1 pA à 20 nA.

La double colonne électronique/ionique permet donc le repérage et l'usinage des lames. Du platine (Pt) est déposé en surface de la zone d'intérêt avec le faisceau d'électrons et d'ions pour protéger la zone d'intérêt des irradiations et assurer la tenue mécanique de la lame lors de l'amincissement. Le bombardement de l'échantillon par le faisceau d'ions gallium de 30 keV de part et d'autre du dépôt de Pt, permet de creuser l'échantillon et de former une lame. Celle-ci est ensuite désolidarisée de l'échantillon avant d'être fixée sur un porte lame en cuivre ou molybdène. L'amincissement est effectué sur chacune des 2 faces de la lame avec les ions de sorte à obtenir l'épaisseur souhaitée de la lame, à savoir 1 μm ou 100 nm. Un « nettoyage » des 2 faces à 5, 2 et 1 keV ponctue la préparation des lames. Ce nettoyage est nécessaire pour éliminer la couche d'endommagement et de contamination par le faisceau d'ions à 30 keV, d'épaisseur variable selon la densité du matériau, avec un ordre de grandeur équivalent à une ou quelques dizaines de nanomètres pour chaque face (Giannuzzi et al. 2005; Rajsiri et al. 2002).

Selon l'outil analytique, l'épaisseur de ces lames a été ajustée. En effet la microscopie électronique à transmission (MET) nécessite une épaisseur de lame de l'ordre de 100 nm. La spectroscopie d'absorption des rayons X couplée à la micro/nanoscopie sous rayonnement synchrotron (STXM,

Scanning Transmission X ray Microscopy) s'opère sur des lames de 1 µm et/ou 100 nm selon l'élément chimique analysé (voir ci-après).

1.1.5.2 Scanning transmission X-ray Microscopy (STXM)

Les expériences STXM, sous rayonnement synchrotron sont réalisées sur la ligne SM10ID-1 de la Canadian Light Source (CLS) à l'Université de Saskatoon (Canada). L'accélérateur de haute énergie comprend un accélérateur linéaire de 300 MeV, un synchrotron élanceur de 2,9 GeV ainsi qu'un anneau de stockage qui fonctionne à 1,9 GeV à un courant de 250 mA. Le STXM est une technique basée sur l'absorption des rayons X dits « mous » autour de l'atome absorbeur. La résolution spatiale est de l'ordre de 30 nm, correspondant à la taille du faisceau pour un flux de 10^8 photons/s. La technique permet d'appréhender la nanostructure, l'environnement chimique ou la valence de certaines phases ceci étant couplé à l'imagerie nanoscopique. Il est possible, au seuil $L_{2,3}$ du fer, d'obtenir la valence de cet élément contenu dans les couches d'altération du verre, des produits de corrosion du fer et dans les phases ferro-silicatées (Bourdelle et al. 2013; Dynes et al. 2006; Michelin et al. 2013b). L'environnement chimique du silicium est, quant à lui, sondé au seuil K et permet de déterminer l'environnement atomique autour de l'atome absorbeur à une distance supérieure à 5 ou 6 Å (Cabaret et al. 1998, 2001; Fontaine 1989; Levelut et al. 2001). Les gammes d'énergies de ces seuils, le pas correspondant à la résolution en énergie, ainsi que les épaisseurs des lames propres à chaque seuil sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8 : énergies pour les différents seuils et épaisseurs de lames nécessaires

Elément	Seuil	Gamme étudiée	Résolutions en énergie	Énergie au seuil	Épaisseur de lame
Fe	L	690-740 eV	698 à 704 eV : pas de 0,6 eV 704,2 à 713 eV : pas de 0,15 eV 713,2 à 719 eV : pas de 0,41 eV 719,2 à 730 : pas de 0,15 eV 731 à 740 : pas de 0,56 eV	708 eV	100 nm
Si	K	1830-1880 eV	1830 à 1842 eV : pas de 0,5 eV 1842,2 à 1849 eV : pas de 0,2 eV 1849.2 à 1870 eV : pas de 0,4 eV 1870,5 à 1880 : pas de 1 eV	1846 eV	1 µm

Entre 100 et 200 images hyperspectrales sont collectées sur les lames à des énergies différentes en balayant la gamme souhaitée (Tableau 8). Dans un premier temps, la dérive de chacune des images hyperspectrales est corrigée en effectuant un alignement. Puis ces dernières sont converties en images en densité optique ($OD = -\ln(I/I_0)$) où I représente l'intensité de chaque pixel de l'échantillon et I_0 l'intensité incidente mesurée dans une zone adjacente à l'échantillon. Cette étape permet de normaliser le signal par rapport au flux incident. L'analyse en composante principale (ACP avec une interface utilisateur graphique nommé PCA-GUI) de la série d'images hyperspectrales suivie du partitionnement de données s'effectue sous Axis2000 pour extraire des spectres moyennés sur des régions délimitées. En effet, le clustering mené sur les résultats de l'ACP permet de distinguer différentes régions constituées chacune de spectres identiques. La procédure est proposée par Lerotic et al. (Lerotic et al. 2004).

Les spectres extraits de chacune des zones sont normalisés à une échelle d'absorbance linéaire absolue, pour des phases de référence de densité optique égale à 1 nm d'épaisseur, en tenant compte de leur stœchiométrie. Les spectres expérimentaux sont par la suite décomposés, à l'aide d'une régression linéaire par la méthode des moindres carrés. Cette décomposition se fait au moyen de spectres de références normalisés issus de la base de données constituée au cours de ce travail de thèse. Un spectre modèle est alors créé en tenant compte de chacune des contributions apportées par les spectres de référence de façon à correspondre au spectre expérimental. Ce spectre modèle est ensuite comparé au spectre expérimental, et les paramètres statistiques tels que le χ^2 , le coefficient de corrélation, etc, permettant d'évaluer la qualité de la décomposition peuvent être comparés. Comme chacun des spectres obtenus sur les références est normalisé à une épaisseur de 1 nm, l'épaisseur somme obtenue pour le spectre modèle est une estimation de l'épaisseur totale de la lame ou de la phase. Sa cohérence avec l'épaisseur réelle est également un des éléments de la qualité de la décomposition.

Au seuil K du silicium, les spectres expérimentaux sont recalés en énergie. Pour cela, une référence de SiO_2 (quartz) est analysée en STXM avant chaque session. Le pic d'absorption principal est alors replacé à 1846,8 eV conformément à la littérature (Li et al. 1995; Rivard et al. 2013). La valeur de la différence entre la position initiale du pic en énergie et la valeur de référence de 1846,8 eV est appliquée à tous les spectres expérimentaux.

Au seuil L du fer, les spectres sont également recalés en énergie, en plaçant le pic $L_{3.a}$ à 708,3 eV et le pic $L_{3.b}$ à 710,0 eV. Le rapport d'intensité $\frac{L_{3-a}}{L_{3-b}}$ renseigne sur la valence du fer en effectuant une combinaison linéaire avec des références de valence pure Fe^{II} et Fe^{III} (sidérite, FeCO_3 et maghémite,

γ -Fe₂O₃ respectivement). En effet ces phases présentent un pic d'absorption principal à 708 eV et 710 eV pour une phase de Fe^{II} et Fe^{III} respectivement.

Une cartographie quantitative de la valence du fer peut aussi être effectuée selon la méthode détaillée par Bourdelle et al. (Bourdelle et al. 2013). Seulement 5 images sont nécessaires pour obtenir une cartographie présentant les variations du rapport Fe³⁺/Fe_{total}, à savoir 2 images avant seuil (700 et 706 eV par exemple), une image au seuil L_{3.a} (708,3 eV) et L_{3.b} (710,0 eV) et enfin une après seuil à 718 eV. Les 2 premières permettent de corriger la ligne de base, quant à la 5ème elle est nécessaire pour corriger le saut de la ligne de base liée à la fonction arctan. Les images à 708,3 eV et 710 eV sont utiles pour quantifier le pic au seuil L_{3.a} et L_{3.b} respectivement. Une série d'opérations effectuée sur les images L_{3.a} et L_{3.b} est présentée en Figure 13 issue de Bourdelle et al. (Bourdelle et al. 2013) pour corriger la ligne de base. Enfin une cartographie Fe³⁺/Fe_{total} est obtenue en divisant l'image au seuil L_{3-b} par celle au seuil L_{3-a}, après correction de la ligne de base, ou l'inverse pour avoir le rapport Fe²⁺/Fe_{total}.

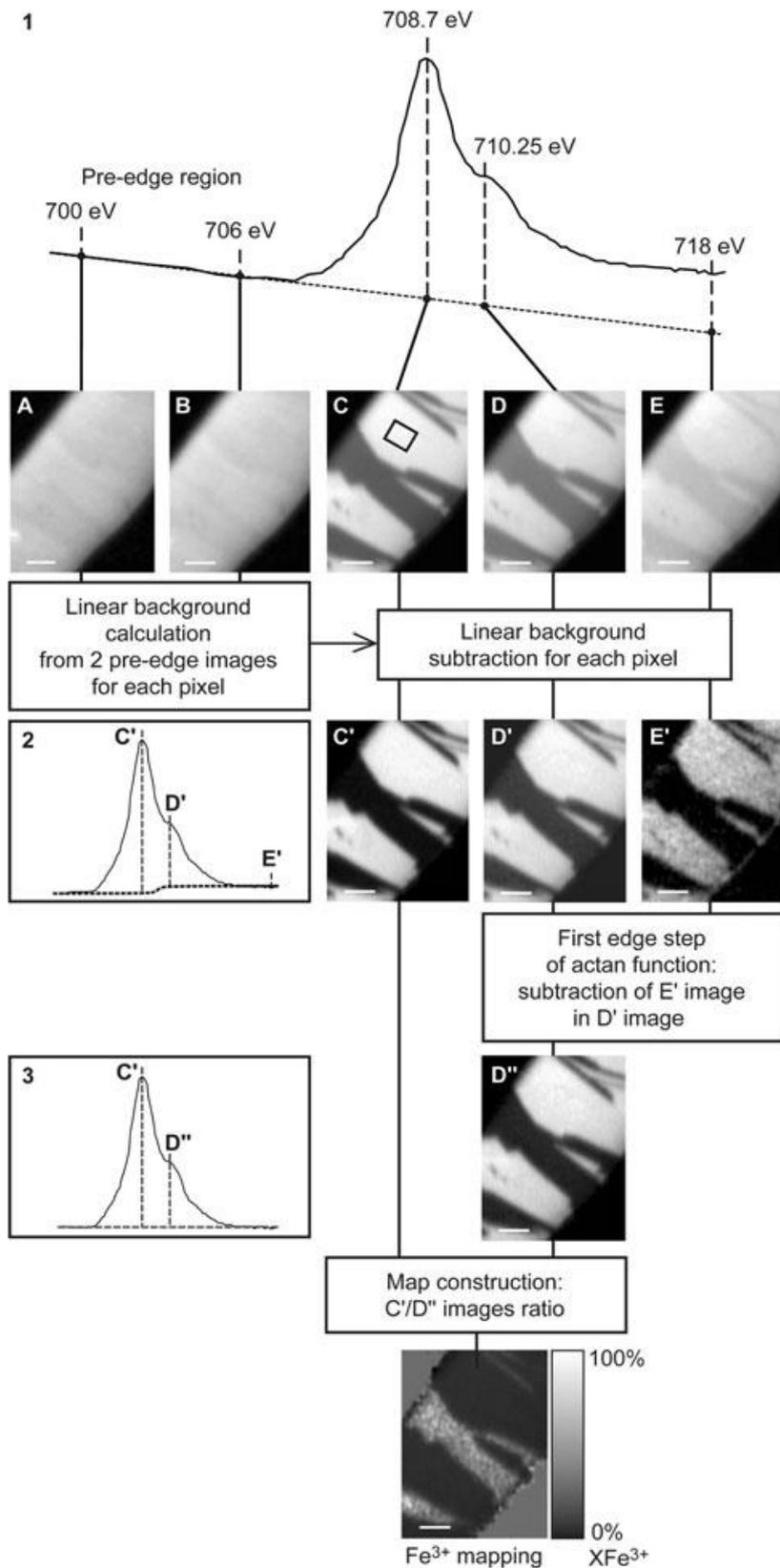


Figure 13 : protocole pour déterminer le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ (Bourdelle et al. 2013)

Par ailleurs une cartographie STXM peut être obtenue par soustraction de 2 images acquises, d'une part au seuil d'absorption maximal de l'élément (708 eV pour le fer, 1846 eV pour le silicium), et d'autre part à une énergie avant seuil (700 eV pour le fer, 1835 eV pour le silicium). La cartographie STXM obtenue présente des nuances de gris, plus ou moins claires en fonction de la quantité d'élément présent.

1.1.5.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est effectuée à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) du CIMAP/GANIL à Caen, de 200 keV équipé d'un canon à électron JEOL 2010 F. Il est également équipé d'une diode de microanalyse X EDAX qui permet de procéder à des analyses chimiques en plus de l'imagerie, de la diffraction électronique ou de la haute résolution afin de caractériser les phases de taille nanométrique. La diffraction électronique renseigne sur le caractère cristallin des phases. Les clichés de diffraction sont traités avec les logiciels Fit2D et/ou Gatan DigitalMicrograph pour l'intégration circulaire afin de générer un diagramme de diffraction (ou diffractogramme) 1D ($I=f(d)$). Les positions des raies de diffraction sont par la suite comparées en première approche à des diagrammes de référence de diffraction des RX issus de la base JCPDS au moyen du logiciel EVA. La microscopie en haute résolution, quant à elle, permet d'observer les alignements d'atomes qui renseignent également sur l'organisation cristalline des phases observées. L'accent est porté ici sur l'organisation des phases diffractées pour mesurer la distance des feuillets (tétraédriques, octaédriques et distance interfoliaire), propre à chaque groupe de phyllosilicates. Ces espacements sont mesurés avec le logiciel ImageJ.

La microscopie à transmission en mode champ sombre permet de sélectionner un faisceau diffracté en particulier, en l'occurrence celui correspondant à la distance inter réticulaire (d_{001}) propre à chaque groupe de phyllosilicate. Avec l'utilisation du diaphragme de contraste approprié, l'image obtenue est formée par les faisceaux diffractés selon le même angle. A l'inverse, ce qui ne diffracte pas selon le même angle apparaît en noir sur l'image.

1.1.5.4 Spectroscopie des électrons Auger (AES)

L'analyse localisée par spectroscopie d'électrons Auger (nano- « Auger Electron Spectroscopy », nano-AES) est menée à l'Institut Lavoisier de Versailles sur une nano-sonde AES JEOL JAMP 9500F. Sa résolution spatiale en routine, à un potentiel d'accélération de 15 kV et un courant de sonde <10 nA, est de 15 nm (résolution latérale) par 4 nm (résolution en profondeur). La résolution latérale est modulable en fonction du couple tension-courant avec une résolution ultime de 8 nm spécifiée par le constructeur à (25 kV, 1 nA) en analyse Auger et de 3 nm à (25 kV, 10 pA) en

imagerie d'électrons secondaires (« secondary electron », SE). La profondeur d'analyse est directement fixée par la profondeur d'échappement des électrons Auger, soit moins de 4 nm ce qui confère à cette méthode sa sensibilité de surface. La technique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique de l'électron Auger (E_c) émis lors de la désexcitation d'un atome soumis à un flux d'électrons primaires focalisé. Cette énergie est propre à chaque élément chimique et permet d'identifier les atomes de surface de l'échantillon (distribution $N(E)$ vs E_c). La spectrométrie Auger permet également de caractériser l'environnement chimique d'un élément, ici le silicium, à partir des déplacements chimiques, si ces derniers sont suffisamment importants et la résolution en énergie adaptée (ici différents modes permettant de travailler entre $dE/E = 0.5\%$ à 0.06%). En effet, ces déplacements chimiques correspondent à des variations d'énergie cinétique de l'électron Auger de quelques eV ou dixièmes d'eV en fonction de l'environnement chimique de l'atome émetteur. Cette méthode est également quantitative. Afin de s'abstraire de la soustraction du fond continu, cette quantification (bouclage à 100%) est réalisée à partir des spectres dérivés $dN(E)/dE$, en mesurant les hauteurs pic-à-pic des transitions et moyennant un facteur de correction appelé facteur de sensibilité (bibliothèque du fournisseur ou établis à partir de références propres). Enfin la localisation des analyses est réalisée grâce au positionnement sur l'image SE et contrôlée par un outil appelé « probe tracking » (contrôle par comparaison d'images SE à intervalles de temps réguliers). Les acquisitions ont été effectuées sur échantillons massifs, sur poudres empastillées ou sur lames FIB d'épaisseur 1 μm , à 15 kV, 4-6 nA et tilt 30 ou 40° (évacuation des charges et géométrie optimale pour la collection des électrons Auger).

- Acquisition des spectres de référence de silicates

Pour réaliser ces acquisitions, et afin de permettre l'évacuation des charges, plus difficile sur les échantillons de cette étude qui ne sont pas (ou peu) conducteurs, un protocole spécifique de préparation des échantillons a été mis au point.

Les phases de références de silicates de fer sont empastillées afin de former un disque de 2 mm d'épaisseur et de 0,5 cm de diamètre. Ces disques sont alors enrobés dans une résine conductrice PolyFast (Struers), polis à l'aide de papiers abrasifs et de pâte diamantée jusqu'au grade 1 micron et métallisés à l'or en déposant une couche de 15 nm en surface. L'analyse Auger, nécessite un décapage local (abrasion ionique Ar^+) de la couche d'or sur une surface de l'ordre du millimètre carré dans la zone sondée afin de d'accéder à la surface de l'échantillon. Les analyses sont ensuite réalisées dans cette zone abrasée tout au bord de la résine conductrice, pour limiter l'effet de charge. Grâce à cette préparation, en travaillant également en tilt et en défocalisant le faisceau, un spectre Auger global, appelé WideScan, est obtenu sur une gamme d'énergie allant ici de 0 à 2100 eV et

permet de visualiser et de quantifier l'ensemble des éléments présents dans l'échantillon. La composition AES obtenue est comparée à celle attendue pour la phase, permettant de valider le positionnement de l'analyse et d'acquérir les spectres de plus haute résolution en énergie utiles à l'étude des environnements chimiques.

- Analyse d'échantillons massifs

Les acquisitions ont également été réalisées sur les échantillons massifs en coupe transversale. Ceux-ci sont préparés de la même façon, à savoir enrobés en résine conductrice et métallisés à l'or. Les lames FIB quant à elles ne nécessitent pas de métallisation, leur fine épaisseur créant moins d'accumulation de charges. Une épaisseur minimale de 1 μm est néanmoins requise afin de limiter les effets d'échauffement sous irradiation électronique (distorsion voire rupture de l'échantillon). La teneur en carbone de contamination superficiel étant trop élevée (peu ou pas de signaux du matériau), une abrasion ionique est réalisée mais finement contrôlée afin d'éviter d'endommager la lame. L'analyse de zones proches du verre est ainsi possible. Des analyses locales par pointés ont été réalisées et la dérivée première de la région spectrale $\text{SiKL}_{23}\text{L}_{23}$ de l'échantillon est directement comparée à celle des références de phyllosilicates, de façon à déterminer le phyllosilicate présent dans l'échantillon. Pour s'affranchir du bruit de fond et afin de simplifier l'identification, chaque spectre peut être lissé, ou non, selon la méthode de Savitzky et Golay (Savitzky et Golay 1964). Dans le cas de mélanges de phases, leurs proportions sont accessibles par reconstruction à l'aide de combinaisons linéaires des spectres de références. Enfin la distribution spatiale des différents éléments est obtenue par SAM (Scanning Auger Microscopy) et l'acquisition de cartographies élémentaires en intensité.

1.1.5.5 ToF-SIMS

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) est une technique d'analyse élémentaire moléculaire et isotopique de surface. Le principe repose sur l'émission d'un faisceau pulsé d'ions primaires (ici le Bi^+) à la surface d'un échantillon générant des ions secondaires (élémentaires et moléculaires ionisés) pour une profondeur impactée de 1 à 3 nanomètres. Les ions secondaires sont accélérés vers un analyseur à temps de vol permettant ainsi d'obtenir un spectre de masse. Le spectre obtenu présente l'intensité des ions secondaires en fonction de leur masse. Cette technique bénéficie d'un seuil de détection de l'ordre du ppb.

Les analyses ToF-SIMS menées sur le système « Expérience intégrale » (cf. 1.3.1) sont effectuées sur un ToF-SIMS 5 de chez IONTOF dans l'unité de Catalyse et Chimie du Solide (UMR 8181) de

l'Université de Lille 1. Le décapage de la surface analysée se fait par abrasion au moyen d'un faisceau de Cs⁺ afin de s'affranchir de la contamination de surface. Les analyses se font en mode burst pulsé, c'est-à-dire que le faisceau d'ions est émis avec une série d'impulsions courtes qui ne sature pas le détecteur (Holzlechner et al. 2013; Vanbellinghen et al. 2015), et qui permet de bénéficier d'une très bonne résolution latérale (jusqu'à 100 nm) et d'une bonne résolution en masse (jusqu'à 5000), au détriment de l'intensité du signal.

Les spectres obtenus permettent de calculer les teneurs isotopiques en Si et en Fe dans l'« Expérience intégrale » du fait de la présence de ²⁸Si, ²⁹Si, ⁵⁶Fe et ⁵⁷Fe dans le système. Le calcul de la teneur et l'erreur de la mesure sont fournis en annexe 1. De plus, il est possible d'obtenir des cartographies 2D chimiques de ces éléments avec une résolution latérale d'une centaine de nanomètres.

1.2 Phases de référence

Deux principales familles de phases de référence ont été choisies afin de mettre en œuvre l'approche comparative avec les phases détectées dans les systèmes expérimentaux. Il s'agit des phases correspondant aux produits de corrosion du fer susceptibles de se former en milieu anoxique ou aéré déjà identifiées lors des précédentes études (oxydes de fer, carbonates de fer, oxyhydroxydes de fer) (Neff 2003; Saheb et al. 2014; Schlegel et al. 2008) et de silicates de fer et/ou ferromagnésiens répondant aux conditions de température et pression imposées par les expériences d'altération et notamment celles du laboratoire souterrain de recherche de l'Andra à Bure, à savoir 50°C et 40 bars environ. Dès lors, pour ce deuxième groupe de référence, le choix se restreint à des phyllosilicates appartenant aux groupes des chlorites, serpentines-kaolinites, smectites, mica. Les Tableau 9, Tableau 10 et Tableau 11 récapitulent l'ensemble de ces phases et les techniques analytiques qui leur ont été appliquées. Les spectres (STXM au seuil K du Si et au seuil K du Fe, AES) et diffractogrammes obtenus sur les références sont donnés en annexes.

Tableau 9 : tableau des phases de références de produits de corrosion du fer et analyses dont elles ont fait l'objet

Références de PC du Fer	Formule	Analyses		
		Raman	STXM	μDRX
Sidérite	FeCO ₃	X	X	X
Chukanovite	Fe ₂ CO ₃ (OH) ₂	X	X	X
Maghémite	Fe ₂ O ₃	X	X	X
Goethite	FeO(OH)	X	/	X
Magnétite	Fe ₃ O ₄	X	/	X
Ferrihydrite	Fe ₂ O ₃ , 1/2H ₂ O, FeOOH, nH ₂ O	X	/	X

Tableau 10 : phases de phyllosilicates utilisées pour l'approche comparative. Espèce, groupe, et provenance y sont répertoriées

Type de feuillet	Espèce (groupe)	Formules, (théorique ou expérimentale)	Provenance
1/1	Berthierine (Serpentine trioctaédrique)	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3}(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Formule théorique	fournie par Excalibur (sans le lieu)
	Berthierine Excalibur (Serpentine trioctaédrique)	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3}(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Formule théorique	fournie par Excalibur (sans le lieu)
	Greenalite (Serpentine trioctaédrique)	$(\text{Fe}^{2+}; \text{Fe}^{3+})_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Formule théorique	La Union, Murcia, Spain (provided by Excalibur)
	Kaolinite KGa-1b (Serpentine dioctaédrique)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ formule théorique	Source clay Repository, Washington County, Georgia
	Cronstedtite (Serpentine trioctaédrique)	$\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{Si}, \text{Fe}^{3+}\text{O}_5)(\text{OH})_4$ formule théorique	fournie par Excalibur (sans le lieu)
2/1	Nontronite Garfield (Smectite dioctaédrique)	$\text{Na}_{0,4}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Formule expérimentale	Garfield, Washington, USA
	Nontronite N Au2 (Smectite dioctaédrique)	$\text{M}^{+}_{0,72}(\text{Si}_{7,55}\text{Al}_{0,45})(\text{Fe}_{3,83}\text{Mg}_{0,05})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ avec $\text{M}^{+}=(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})$ Formule expérimentale	Uley Mine, South Australia
	Montmorillonite SWy2, (Smectite dioctaédrique)	$(\text{Na}_{0,46}\text{Ca}_{0,08})(\text{Si}_{7,97}\text{Al}_{0,03})(\text{Al}_{3,24}\text{Mg}_{0,47}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,29})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ Formule expérimentale	County of Crook, State of Wyoming, USA
	Hectorite SHCa1, (Smectite trioctaédrique)	$\text{Na}_{0,33}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$ Formule expérimentale, mesurée par USGS	San Bernardino County, California, USA
	Saponite B46 (Smectite trioctaédrique)	$\text{Ca}_{0,3}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}, \text{Al})_{40}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ Formule théorique	Late Variscan Saar-Nahe Basin, SW Germany
	Saponite Fe ^{III} (Smectite trioctaédrique)	$\text{Ca}_{0,3}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}, \text{Al})_{40}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ Fe ³⁺ uniquement dans les tétraèdres Formule théorique	Saponite synthétisée
	Saponite Fe ^{III} Al (Smectite trioctaédrique)	$\text{Ca}_{0,3}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}, \text{Al})_{40}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ Al et Fe ³⁺ uniquement dans les tétraèdres Formule théorique	Saponite synthétisée
	Muscovite (Mica dioctaédrique)	$\text{K}_{0,82}\text{Mg}_{0,08}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}^{\text{II}}_{0,01}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,08}(\text{Si}_3\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Formule expérimentale	inconnue
2/1/1	Chamosite, (Chlorite tri-trioctaédrique)	$(\text{Fe}^{2+}; \text{Mg}; \text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}; \text{O})_8$ Formule théorique	Fournie par Excalibur (sans traces de lieu)
	Chlorite C Ca2, (Chlorite trioctaédrique)	$\text{Mg}_{4,29}\text{Fe}^{3+}_{0,09}\text{Al}_{1,41}(\text{Si}_{2,92}\text{Al}_{1,08})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ Expérimentale (mesurée en EPMA)	Flagstaff Hill, El Dorado County, California, USA

Tableau 11 : analyses effectuées sur chacune des références de silicate

Silicate, groupe	STXM	μ DRX	NanoAES
Berthierine Serpentine trioctaédrique		X	X
Kaolinite, Kaolin dioctaédrique	X	X	
Berthierine Excalibur Serpentine trioctaédrique	X	X	
Cronstedtite Serpentine trioctaédrique	X	X	
Greenalite Serpentine trioctaédrique	X	X	X
Nontronite Garfield Smectite dioctaédrique	X	X	X
Nontronite N _{Au} 2 Smectite dioctaédrique	X	X	
Montmorillonite SWy2, Smectite dioctaédrique	X	X	
Hectorite SHCa1, Smectite trioctaédrique	X	X	
Saponite B46 Smectite trioctaédrique	X	X	X
Saponite Fe ^{III} Smectite trioctaédrique	X	X	
Saponite Fe ^{III} Al Smectite trioctaédrique	X	X	
Muscovite Mica dioctaédrique	X	X	
Chamosite, Chlorite tri-trioctaédrique	X	X	X
Chlorite CCa2 , Chlorite trioctaédrique	X	X	X

1.3 Présentation des systèmes verre/fer/argilite

1.3.1 « Expérience intégrale »

L'« Expérience intégrale » a été réalisée en laboratoire LCLT (CEA Marcoule\DEN\DTCD\SECM\LCLT) et représente un système complet verre/fer/argile altéré en milieu anoxique à 50°C dans l'argilite saturée en eau du COx. Elle contient du verre SON68 dopé en isotopes ^{29}Si et ^{57}Fe , du fer métallique et de l'argilite. Ce dopage du verre permet de préciser, après caractérisation, la provenance du silicium et du fer retrouvés dans les silicates de fer.

Carotte d'argilite

L'argilite du COx utilisée provient d'une carotte usinée au LECBA (CEA Saclay\DEN\DANS\DPC\SECR\LECBA) sous forme d'un cylindre de 40 mm de diamètre et 40 mm de hauteur. Cet échantillon d'argilite est issu de la carotte EST43482 fournie par l'Andra (initialement de 290 mm de diamètre et 90 cm de long). Le tronçon d'argilite est découpé en deux demi-cylindres identiques conservés sous vide. Sur la face interne de chaque demi-cylindre, à mi-hauteur, des encoches venant accueillir verre et lame de fer sont creusées.

Verre SON68 dopé et non dopé

Deux verres ont été utilisés pour réaliser les expériences intégrales :

- le verre SON68, analogue inactif du verre nucléaire R7T7 de composition de référence (Tableau 16)
- le verre SON68 dopé est un verre de composition identique au verre SON 68 avec un marquage isotopique en silicium-29 et fer-57. Pour ce verre, la totalité du fer (^{56}Fe) a été remplacé par du ^{57}Fe , tandis que le ^{29}Si représente 55 à 60 %_{massique} du Silicium total. Il est utilisé afin de déterminer les migrations de ces deux éléments depuis le verre vers le milieu extérieur.

Préalablement à la mise en place dans le montage, toutes les lames de verre utilisées sont usinées et polies de façon à obtenir un poli miroir sur les deux faces par la société Primeverre.

Fer

Une lame de fer, accompagnée de ses PC anciens, est prélevée sur un clou archéologique provenant du site de Glinet (Saheb 2010). Une fine lamelle de moins d'1 mm d'épaisseur est découpée en surface du clou, en boîte à gants sous atmosphère contrôlée pour éviter une re-oxydation des PC.

Eau synthétisée du COx

Une composition d'eau synthétique d'argilite du COx a été fournie par l'Andra en avril 2008. Son protocole d'élaboration en laboratoire a été validé. Sa composition est présentée dans le Tableau 12. Le pH d'équilibre de cette eau à 50°C, obtenu par bullage de CO₂ dans la solution, est de 6,87. Le potentiel redox permet de surveiller notamment la faible teneur d'O₂ dans la solution, sa valeur de référence pour les expériences est de -140 mV/ENH et il est obtenu par bullage de H₂/Ar.

L'eau du COx préparée pour les expériences présente les caractéristiques chimiques suivantes :

pH(25°C) = 6,7, Eh(25°C) = -190 mV, composition (Tableau 12).

Tableau 12 : composition théorique de l'eau du COx à 50°C

	Na	K	Ca	Mg	Sr	Si	Cl	SO₄	HCO₃
mg/L	966	39,1	397	99,6	17,5	9,8	1453	1345	232

Mise en place

L'« Expérience intégrale » a été mise en place en janvier 2014, et démantelée en Juillet 2016 (soit 31 mois). Elle est réalisée en laboratoire, en milieu anoxique à 50°C dans l'argilite saturée en eau du COx. Les coupons de verres (SON68 non dopé et SON68 dopé en isotopes ²⁹Si et ⁵⁷Fe) sont déposés côte à côte horizontalement, afin de s'affranchir de l'influence de la circulation de l'eau en phase de réhydratation de l'argilite et de la gravité par la suite. Les dimensions du coupon de verre dopé sont de 10 x 10 x 2 mm et celle du verre standard de 20 x 10 x 5 mm. La lame de fer avec ses PC anciens a un diamètre d'environ 15-20 mm. Elle est disposée directement en face des lames de verre, de façon à venir au contact de chacune d'entre elles. La face externe du clou (celle présentant les PC anciens) est tournée vers l'argilite de façon à ce que la face polie de fer métallique soit face au verre (Figure 14). Le cylindre refermé est placé dans une membrane cylindrique permettant de confiner le système à l'aide d'une pression de 26 bars comme dans les expériences de Burger et al. (Burger et al. 2013) (Figure 15). Le cylindre est placé verticalement. L'eau du COx désoxygénée sous pression permet de réhydrater le milieu et par la même occasion d'éliminer l'oxygène gazeux présent dans le système. La circulation de l'eau se fait du bas vers le haut. Une fois le système resaturé en eau synthétique du COx (absence de bulles), après plusieurs jours de circulation, il est fermé hermétiquement et placé à 50°C.

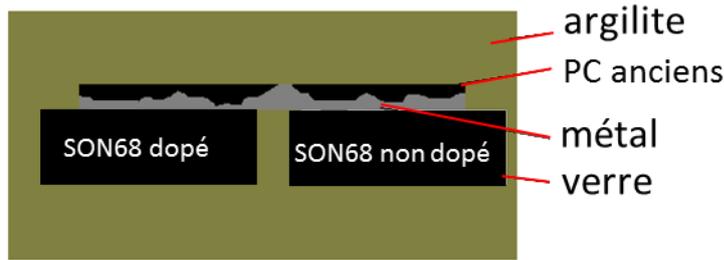


Figure 14 : schéma de la disposition relative des verres et de la lame de fer (avec ses PC anciens au contact de l'argilite) dans la carotte d'argilite

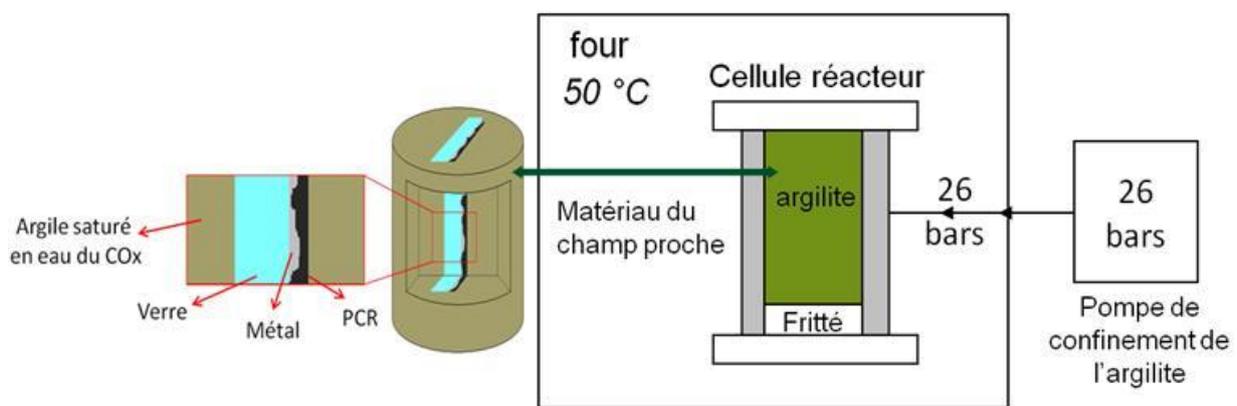


Figure 15 : schéma de montage de l'« Expérience intégrale »

Démantèlement

L'altération a duré 2,5 années, à une pression de 26 bars et à une température de 50°C. A l'issue de celle-ci, le système complet a été congelé puis lyophilisé pour en retirer l'eau. Le bloc d'argilite complet, contenant les blocs de verre et la lame de fer a été enrobé dans une résine bi-composante Epothin Epoxy Buehler avant d'être à nouveau enrésinée dans une résine tricomposante Fluka, à chaud. Cette seconde mise en résine a permis d'imprégner le système à cœur, puisque cette étape s'est faite sous vide, à 40°C pour fluidifier la résine. Puis la découpe transversale et le polissage ont été effectués dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée. La Figure 16 présente la coupe transversale obtenue.

A noter que la totalité de la solution d'altération a servi à resaturer l'argilite. Par conséquent, il n'a pas été possible de prélever, au cours de l'altération ni au démantèlement, une partie de la solution pour en analyser la composition.

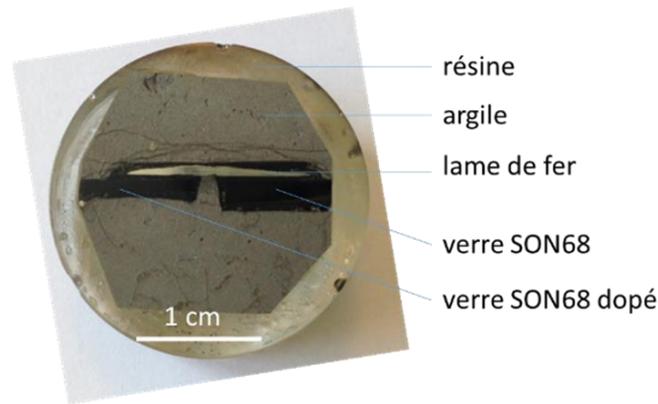


Figure 16 : coupe transversale de l' « Expérience intégrale »

La caractérisation multiéchelle pour la compréhension des faciès d'altération ainsi que pour la détection et la caractérisation des phases néoformées a été réalisée dans un premier temps. Dans un second temps, la spectrométrie de masse (ToF –SIMS) est utilisée afin de déterminer le rapport isotopique du silicium et du fer des phases silicatées contenues dans le système.

1.3.2 « MVE »

Le système « MVE 1201 chute de vitesse » (acronyme qui signifie Verre-Matériaux d'Environnement) est un mélange homogène de poudre de verre SON68 et poudre de fer. Il a été lixivié pendant 53,8 mois dans le laboratoire souterrain de l'Andra (URL) situé à Bure (Meuse, Haute-Marne, France) dans l'argilite au contact d'une eau synthétique du site dans une chambre au fond d'un forage vertical de 10 mètres de profondeur. Le système analysé a été prélevé sur la canne numéro 2, à 490 mètres de profondeur dans la galerie d'expérimentation (GED). La moyenne du pH de la solution d'altération mesuré au cours du temps est de $6,98 \pm 0,11$ (Linard et al. 2015). La température est constante et sa valeur mesurée se situe entre 50 et 55°C. Le débit d'eau dans la canne se stabilise à 5 mL/min après 300 jours, et la pression se situe autour de 40 bars. Le système MVE correspond à un mélange homogène de poudre de verre SON68 (granulométrie : 150-250 μm) et de poudre de fer (granulométrie : 1-2 mm, composition donnée dans Tableau 13). Après le démantèlement qui a duré 2h, le système est congelé à -20°C dans un congélateur pendant 48 heures puis lyophilisé sous vide pendant 3 jours. L'enrobage se fait sous vide avec une résine tri-composante epoxy Flucka (résine + durcisseur + accélérateur). La Figure 17-a présente le système tel qu'il a été reçu (c'est-à-dire enrésiné) au LAPA ainsi que la section obtenue (Figure 17-b) après découpe selon l'axe vertical bleu et polissage en boîte à gants sous atmosphère contrôlée.



Figure 17 : photographies du système « MVE » avant découpe (en a) et après découpe selon l'axe bleu (en b)

Tableau 13 : composition des grains de fer (certifié par Alfa Aesar) du système « MVE »

Elément	teneur
Carbone	0,0006%
Soufre	0,0010%
Fer	Balance (>99,98%)

1.3.3 «MCO-10E3»

La configuration de ce système verre/fer/argilite (nommé MCO1211 EST47660, 10E3 à l'Andra) se rapproche des conditions réelles du colis de déchet vitrifié autour duquel sont présentes des enveloppes métalliques. En effet, il simule un colis de déchet avec un conteneur en acier au carbone (P275NL1, composition indiquée dans le Tableau 14) de 2 cm de hauteur et 2 cm de diamètre. Il enferme du verre SON68 concassé (de granulométrie comprise entre 630 μm et 1 mm), et est placé dans une carotte d'argilite du COx à 490 mètre de profondeur à l'URL (Necib et al. 2015). Le conteneur est percé de dix trous afin de laisser passer un faible débit d'eau, de sorte que l'altération du verre débute lors de la mise en place de l'expérience, tout en restant modérée. Le système «MCO-10E3» a été altéré pendant 24,5 mois à 50°C et à 40 bars. La photographie du conteneur avant altération, ainsi que la photographie de la coupe transversale après altération sont présentées dans la Figure 18.

Tableau 14 : composition de l'acier P275NL1

C	max 0,16%
Si	max 0,4%
Mn	0,8 – 1,5%
Ni	max 0,5%
P	max 0,025%
S	max 0,015%
Cr	max 0,3%
Mo	max 0,08%
V	max 0,05%
N	max 0,012%
Nb	max 0,05%
Ti	max 0,03%
Al	max 0,02%
Cu	max 0,3%
Nb + Ti + V	<0,05%
Fe	reste

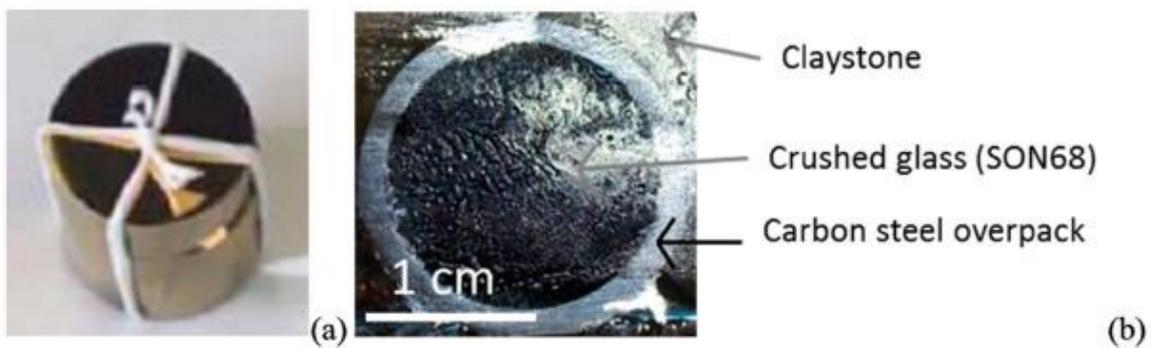


Figure 18 : (a) photographie du microconteneur du système «MCO-10E3» (2 cm de hauteur et de diamètre) et (b) photographie de la coupe transversale après altération

1.3.4 « EDF »

Le système « EDF » est constitué de 4 plaquettes centimétriques (2 centrales de verre SON68, et 2 externes de fer) et a été altéré dans une carotte d'argilite pendant 28,5 mois à 90°C et 8 bars en réacteur dans de l'eau synthétique de Bure. La Figure 19 présente le système. L'empilement des 4 plaques se fait de la façon suivante, en allant de la gauche vers la droite : plaque d'acier au carbone / monolithe de SON68 (V2) / monolithe de SON68 (V1) / acier inox 309S. A la fin de la période d'altération, l'échantillon est sorti de l'argilite. Aucune précaution particulière pour protéger l'anoxie

n'est prise pour le conditionnement (réalisé par EDF). C'est pourquoi la préparation (découpe, polissage, mise en résine) se fait à l'air. Ce sont les interfaces entre ces 4 plaques qui ont été analysées, en mettant l'accent sur l'interface fer/V2 pour étudier l'interaction verre/fer.

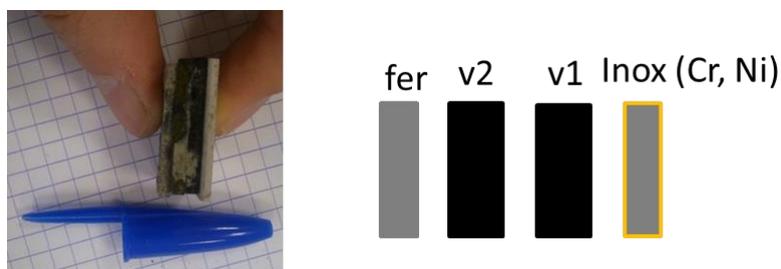


Figure 19 : photographie du système EDF sur la tranche (à gauche) et représentation schématique (à droite)

1.3.5 Bilan du corpus expérimental

Le Tableau 15 résume les conditions d'altération des 4 systèmes qui composent ce corpus expérimental.

Tableau 15 : comparaison des 4 systèmes verre/fer utilisés pour la caractérisation des phases néoformées lors de l'altération conjointe du verre et du fer

	« Expérience intégrale »	« MVE »	«MCO-10E3»	« EDF »
Durée (en mois)	31	53,8	24,5	28,5
Localisation	réacteur	URL (Bure)	URL (Bure)	réacteur
Température, pression	50°C, 26 bars	50°C, 40 bars	50°C, 40 bars	90°C, 8 bars
Solution : réelle/synthétique	synthétique	synthétique	eau du COx réelle	synthétique
Configuration	Verre SON68 dopé en ²⁹ Si et ⁵⁷ Fe au contact d'une lame de fer avec des PC anciens, le tout placé dans l'argilite	Mélange homogène de poudre de verre SON68 (150-250 µm) et de poudre de fer (1-2 mm)	Microconteneur en acier contenant du verre concassé (630 µm à 1 mm) ; le tout placé dans l'argilite	4 plaques centimétriques. "Sandwich" contenant plaque Inox 309S/Monolithe SON68/Monolithe SON68/plaque acier au carbone. Le tout placé dans de l'argilite

Tableau 16 : composition en pourcentage massique (%_{massique}) et molaire (%_{molaire}) du verre SON68 (Burger et al. 2013)

Oxides	%_{mass}	Element	%_{mass}	%_{molaire}
SiO₂	45,48	Si	21,25	15,81
B₂O₃	14,02	B	4,35	8,42
Na₂O	9,86	Na	7,3	6,64
Al₂O₃	4,91	Al	2,6	2,01
CaO	4,04	Ca	2,89	1,5
ZrO₂	2,65	Zr	1,96	0,45
Li₂O	1,98	Li	0,92	2,78
ZnO	2,5	Zn	2,01	0,64
Fe₂O₃	2,91	Fe	2,03	0,76
MoO₃	1,7	Mo	1,13	0,25
Cs₂O	1,42	Cs	1,34	0,21
Nd₂O₃	1,59	Nd	1,36	0,2
La₂O₃	0,9	La	0,77	0,12
Ce₂O₃	0,93	Ce	0,79	0,12
Pr₂O₃	0,44	P	0,38	0,06
		O	43,94	59,11
autres	4,7		5	0,9

III. Résultats

1. « Expérience intégrale »

1.1 Description macroscopique

La Figure 20 montre la coupe transversale de l'échantillon issu de l'expérience intégrale. La lame de fer, les 2 blocs de verre (à gauche le verre dopé, à droite le verre non dopé) ainsi que l'argilite y sont visibles.

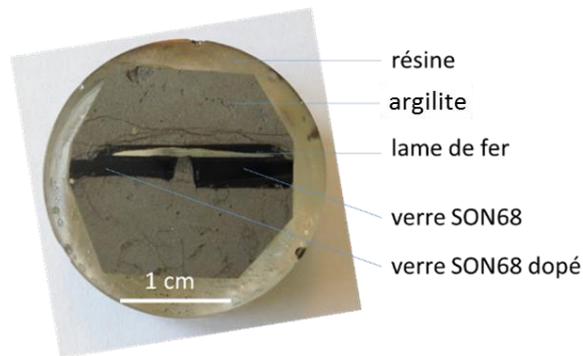


Figure 20 : photographie de la coupe transversale de l'expérience intégrale

La Figure 21 est une photographie optique à l'interface entre le verre et le fer qui correspond à la zone étudiée.

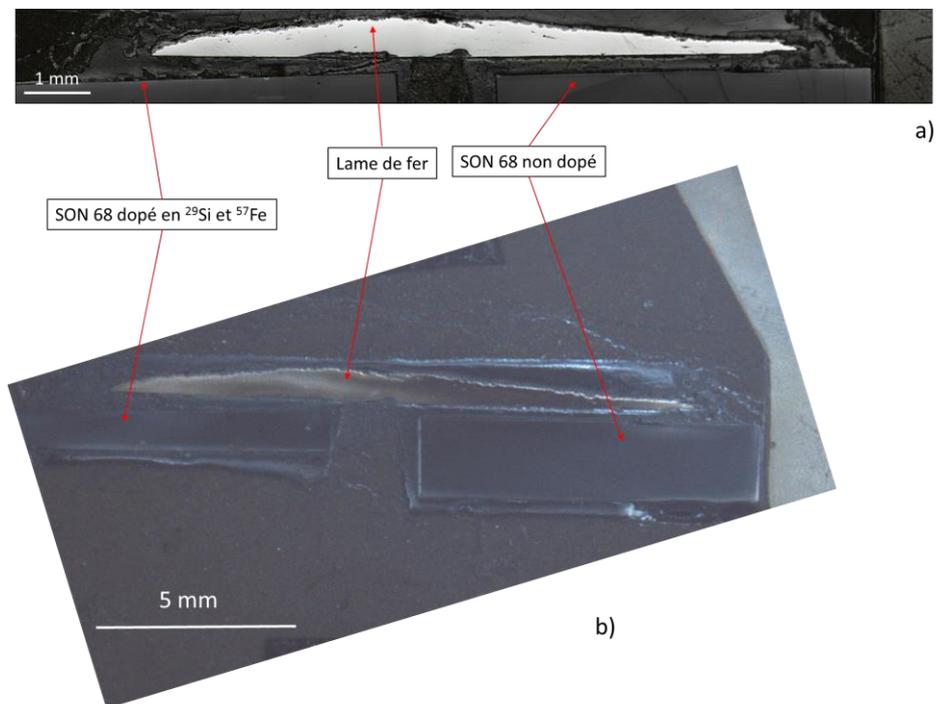


Figure 21 : photographies optiques de l'interface verre/fer (en a) et de la coupe transversale de l'échantillon (en b) de l'expérience intégrale

L'échantillon de gauche sur la Figure 21-b correspond au verre dopé. La plupart des résultats ont été obtenus à l'interface entre ce verre dopé et le fer métallique. La zone d'intérêt est présentée sur la Figure 22.

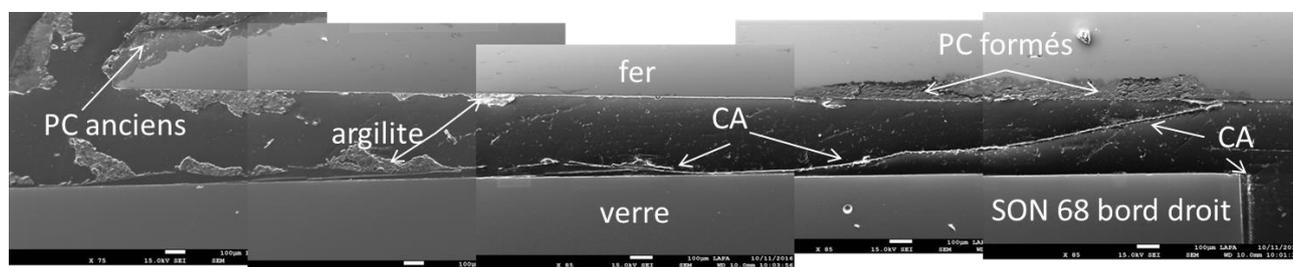


Figure 22 : interface verre dopé / fer réalisée (MEB-FEG) - expérience intégrale

La face initialement corrodée de la lame de fer est positionnée du côté opposé au verre. Les produits de corrosion dits anciens, formés sur le site archéologique de Glinet, y sont repérables sur la Figure 22 et seront nommés PC anciens. La face de l'échantillon de fer non corrodée au début de l'expérience, se trouve, quant à elle, à 400 µm en regard de la surface du verre. Tant les faciès de corrosion du métal que ceux du verre se différencient entre la partie droite et la partie gauche de la zone. Elles seront distinguées dans la suite et nommées respectivement zone A et zone B.

1.2 Altération du verre

1.2.1 Altération du verre dopé à l'interface avec le fer

1.2.1.1 Zone A

La zone A se caractérise par une couche d'altération (CA) du verre dont une partie au moins s'est nettement détachée du verre sain et qui va jusqu'à proximité du métal (côté droit de la Figure 23-a). Des précipités sont parfois présents sur cette couche d'altération (Figure 23-c) mais restent assez rares.

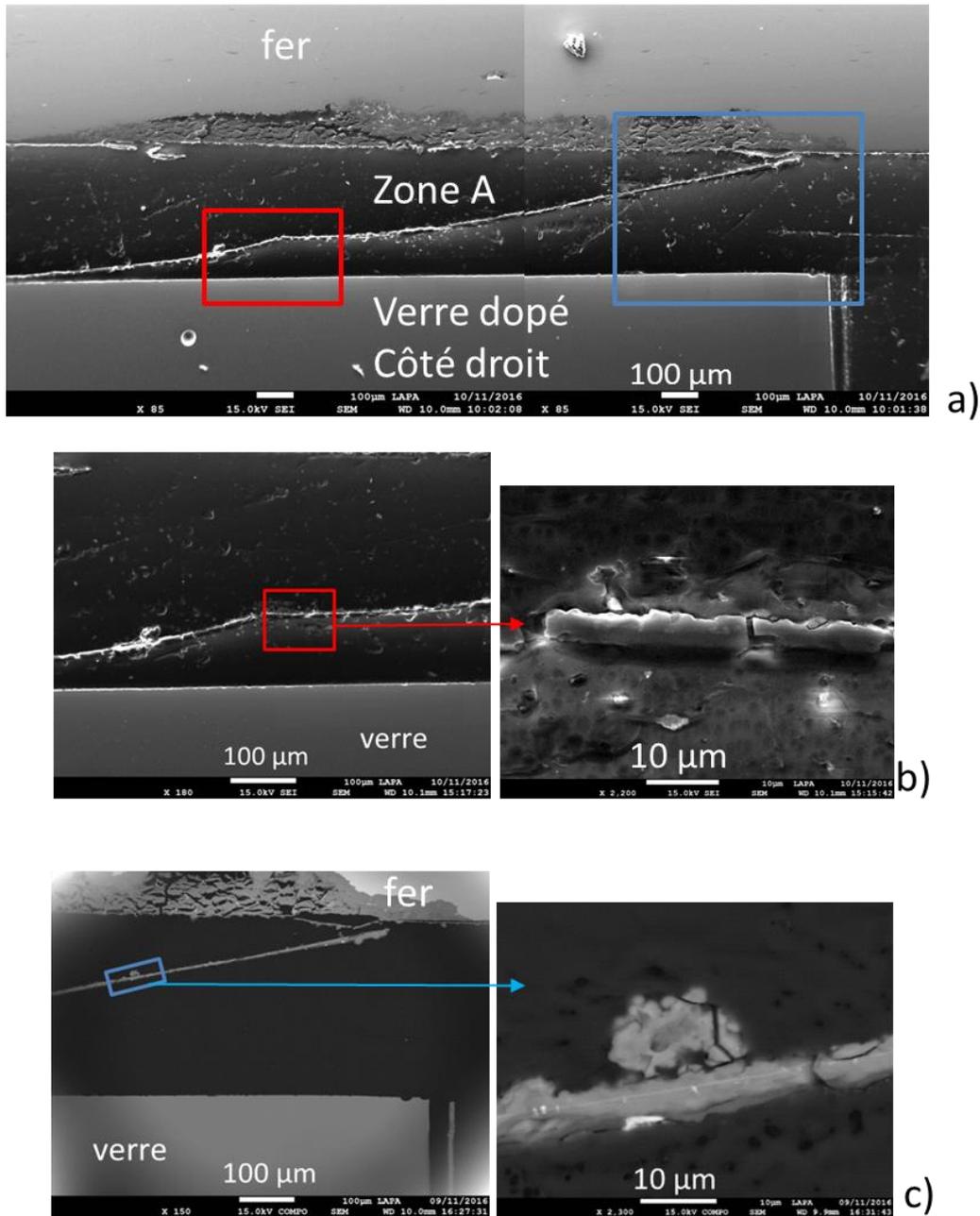


Figure 23 : micrographies MEB de l'interface verre/fer de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) vue d'ensemble de la zone A. (b) et (c) zooms successifs (électrons secondaires et rétrodiffusés) de la pellicule à la surface du verre.

Les micrographies MEB de la Figure 23 montrent des agrandissements de cette couche à deux endroits. Celle-ci présente une épaisseur allant de 5 à 10 µm. La Figure 23-c présente un des rares précipités en surface externe de la couche. La similarité de la forme de la face interne avec celle du verre sous-jacent prouve sans ambiguïté que cette couche s'est initialement formée à la surface du verre dont elle s'est détachée (Figure 24).

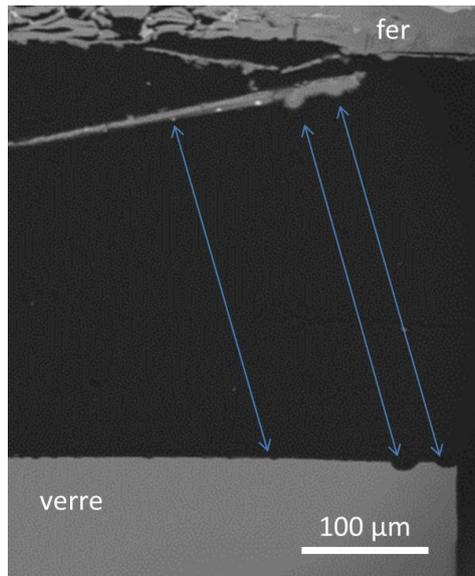


Figure 24 : image MEB en électrons retrodiffusés de l'« Expérience intégrale » qui justifie que la forme de la CA correspond à la topographie de la surface du verre sain

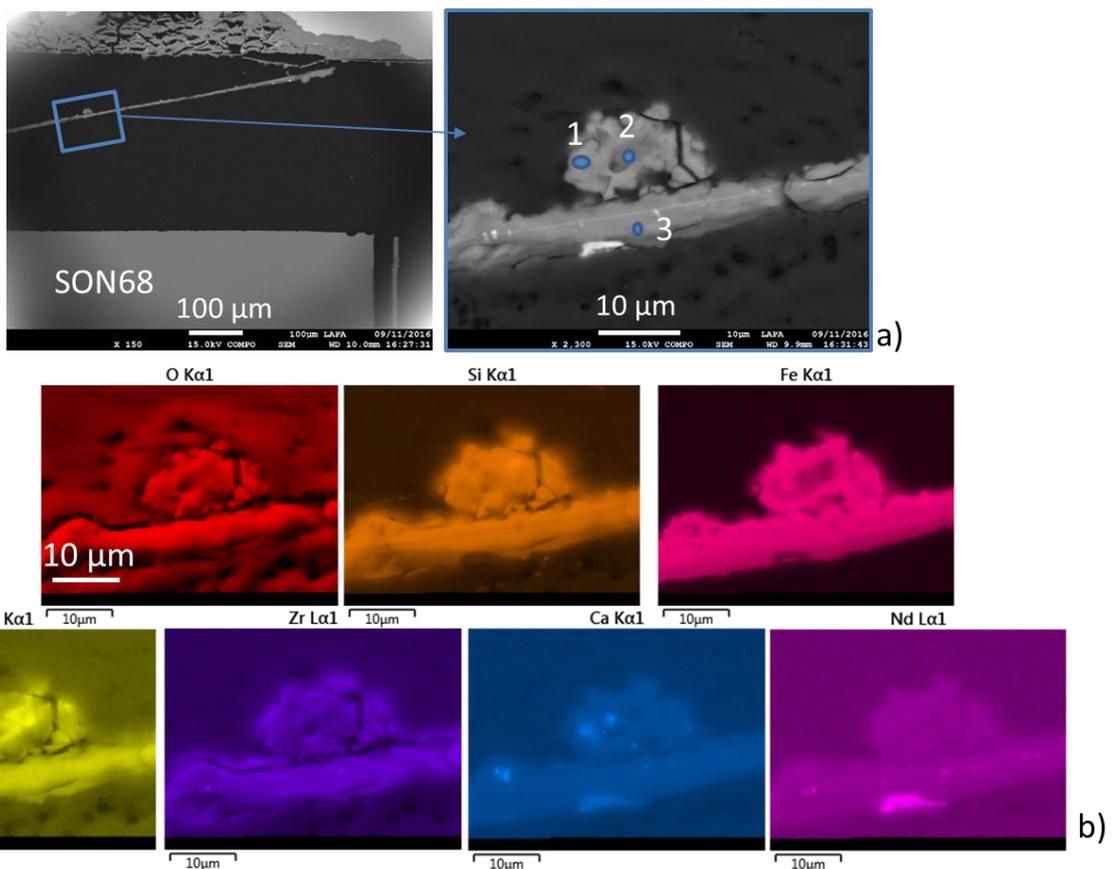


Figure 25 : analyses MEB-EDS de la couche d'altération du verre dans la zone A de l'« Expérience intégrale ». (a) micrographies MEB en électrons rétrodiffusés, (b) cartographies élémentaires EDS des éléments présents

Tableau 17 : analyses chimiques MEB-EDS (en %mass) des pointés 1,2 et 3 de la Figure 25

Spectre	1	2	3	Verre sain
O	39	31	36	44
Na	n.d.	n.d.	n.d.	4,5
Al	2,8	11	5,5	3,2
Si	15	21	18	26
K	0,4	3,9	0	n.d.
Ca	10	1	1	3,2
Fe	31	30	35	3,2
Zr	1,3	1,1	4,1	2,7
Mo+Cs+Ba+La+Ce+Pr+Nd	n.d.	n.d.	n.d.	10,5
total	99,5	99	99,6	97,3

Les cartographies élémentaires EDS réalisées sur la CA détachée du verre (Figure 25) indiquent la présence de fer, de silicium, d'oxygène et d'aluminium en forte quantité et ce dans la CA elle-même (pointé EDS 3, Tableau 17) comme dans le précipité externe (pointés 1 et 2). Le rapport Fe/Si mesuré dans la CA est égal à 2. Les éléments lourds initialement présents dans le verre tels que le Mo, Cs, Ba et les lanthanides ne sont pas détectés. Les lanthanides sont toutefois présents et localisés uniquement dans la CA. Ils sont par exemple, visibles dans les zones plus brillantes dans la Figure 25-a et sur certaines cartographies (comme le Nd sur la Figure 25-b). La couche d'altération ne contient pas de Na, à l'inverse du verre sain. Le rapport Si/Zr de la couche d'altération (pointé 3) est égal à 4,4 (rappelons qu'il est proche de 10 dans le verre sain), et le rapport Fe/Si est de 2.

Les résultats des analyses ToF-SIMS réalisés dans cette zone sont présentés Figure 26 et dans le Tableau 18.

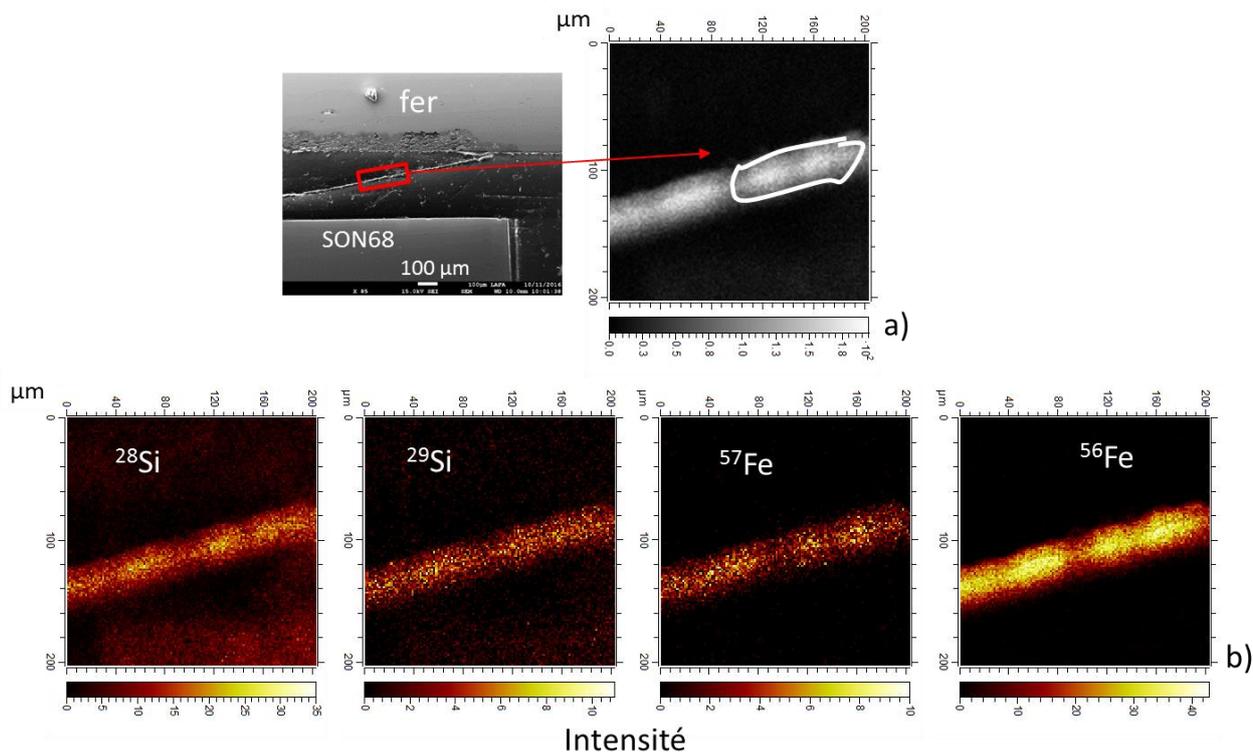


Figure 26 : analyses isotopiques ToF SIMS de la couche d'altération du verre de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) zone analysée avec, entourée en blanc, la zone d'où sont extraites les teneurs isotopiques du Tableau 18. (b) cartographies du ^{28}Si , ^{29}Si , ^{57}Fe et ^{56}Fe

Tableau 18 : teneurs isotopiques mesurées dans la CA de la zone A de l' « Expérience intégrale » (partie encadrée en blanc Figure 26-a)

teneur isotopique	CA	Erreur %	Verre sain	Erreur %
$^{28}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	77,9	2,1	44,7	5,7
$^{29}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	19,9		52,4	
$^{30}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	2,2		3,0	
$^{57}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	3,5	0,2	96,1	n.a.
$^{56}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	90,8		3,0	
$^{54}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	5,7		0,9	

On constate sur les cartographies de la Figure 26 que l'intensité du signal ^{28}Si est plus importante que celle du ^{29}Si . Ceci est également vrai pour le ^{56}Fe par rapport au ^{57}Fe . Si on considère les teneurs isotopiques évaluées à partir des pics extraits de ces cartographies (cf méthodologie) et du Tableau 18, alors qu'on mesure 52% de ^{29}Si sur le verre sain (en accord avec la composition attendue du Tableau 18), la CA n'en contient que 20%, ceci montre que le silicium constitutif de la CA ne provient pas exclusivement du verre SON68 mais également d'une autre source. On mesure 96,1% de ^{57}Fe dans le verre SON68 dopé (pour une valeur attendue de 100%). Cet isotope entre dans la

composition de la CA, à une hauteur de 3,5%, légèrement plus élevée que l'abondance naturelle de 2,2% (Lide 2005). Ceci suggère que le Fe de la CA provient d'une autre source que du verre. A noter que la CA ne contient pas de bore.

Les analyses Raman effectuées sur la couche d'altération n'ont pas permis d'obtenir un signal sur les phases présentes. Il n'est malheureusement pas possible de caractériser les phases constitutives de la couche d'altération par cette technique, excepté celui du verre (non présenté ici). Cela est dû vraisemblablement à la mauvaise cristallinité de celles-ci, ou à leur taille nanométrique.

Une lame FIB pour les observations MET et STXM est prélevée dans la CA de la zone A (Figure 27). Les analyses STXM au seuil K du silicium, effectuées dans la CA ainsi que dans le précipité, sont présentées dans la Figure 28.

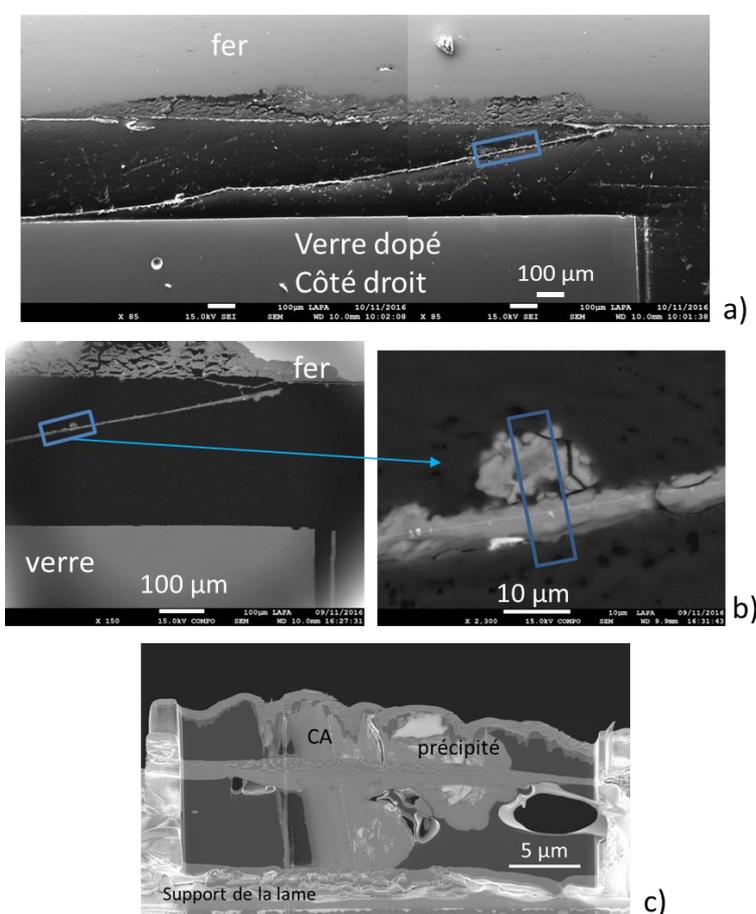


Figure 27 : (a) image MEB de la zone de prélèvement (rectangle bleu) de la lame FIB (CA de la zone A de l' « Expérience intégrale »). (b) micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) de l'emplacement (rectangles bleus). (c) lame FIB d'épaisseur 1 µm. La lame a été renforcée en son centre par un dépôt de platine

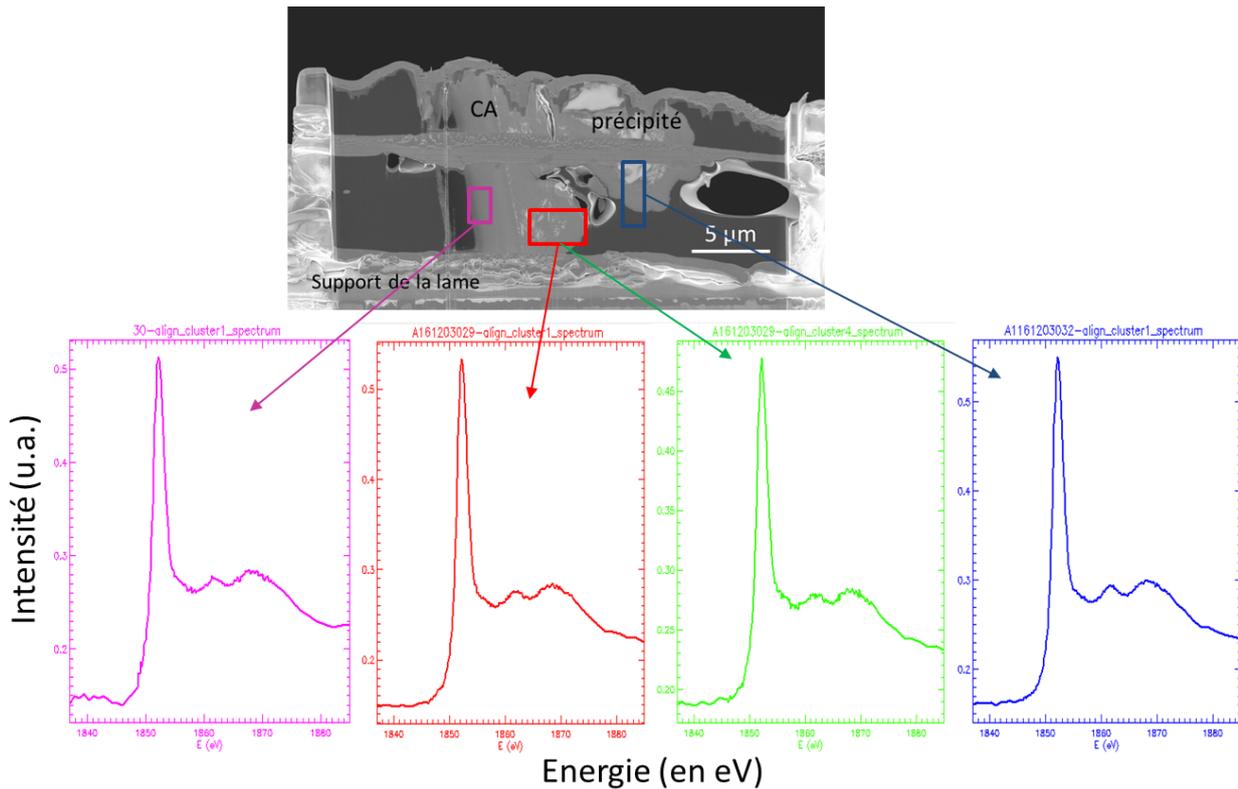


Figure 28 : zones cartographiées (rectangles de couleurs) sur la lame FIB et spectres obtenus au STXM au seuil K du silicium dans la CA et dans le précipité externe

Les spectres STXM au seuil du Si sont obtenus à différentes localisations sur la lame (rectangles de couleur - Figure 28). Ces 4 spectres sont similaires (Figure 29) et diffèrent du spectre de SiO₂ amorphe de référence, ce qui traduit le caractère cristallisé, au moins en partie, de la CA et du précipité. Les oscillations aux positions A, C et D observées sur les références de silicates sont présentes sur les spectres expérimentaux, tandis que l'oscillation B en est absente. Ainsi, une comparaison qualitative avec la base de données des références de ferro-silicates privilégie à ce stade le groupe des smectites (nontronite, montmorillonite, hectorite). En effet, seules ces phases montrent la présence des oscillations A, C et D et l'absence de l'oscillation B. A noter également que les intensités des oscillations C et D sont équivalentes.

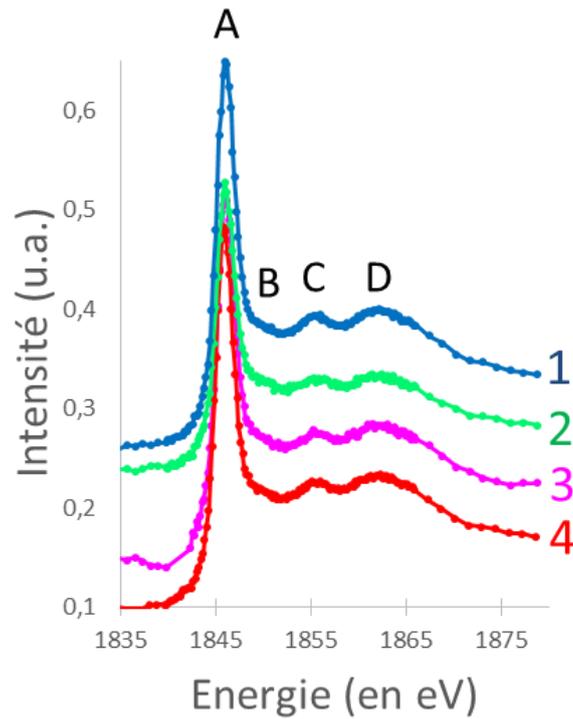


Figure 29 : spectres au seuil du Si obtenus dans la CA et dans le précipité externe de la zone A
 Les spectres ont été décomposés, en suivant la procédure indiquée dans la partie méthodologie (1.1.5.2), avec plusieurs combinaisons de phases de référence. La meilleure combinaison obtenue est présentée Figure 30.

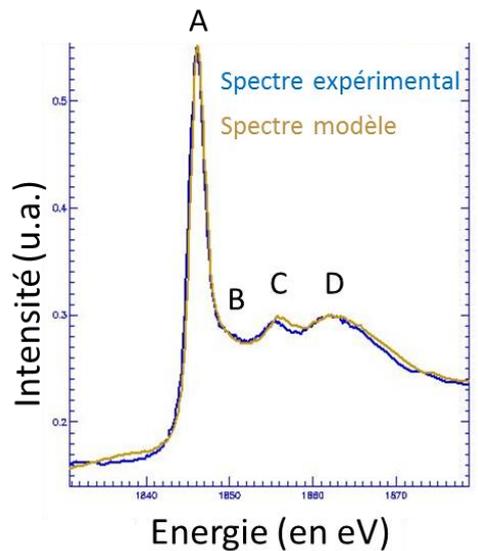


Figure 30 : superposition du spectre expérimental (bleu) de la Figure 29 et spectre modèle (marron)

Tableau 19 : résultats de la décomposition des spectres présentés en Figure 30-a

spectres	décomposition	R ²	chi ²	épaisseur totale (en nm)
1	88% nontronite + 12% SiO ₂ amorphe	0,991	0,015	547
2	92% nontronite + 8% SiO ₂ amorphe	0,986	0,013	559
3	82% nontronite + 18% SiO ₂ amorphe	0,988	0,016	459
4	90% nontronite + 10% SiO ₂ amorphe	0,993	0,012	559

La meilleure corrélation entre les spectres expérimentaux et les spectres modèles peut être obtenue avec la combinaison de deux phases de référence uniquement: la nontronite Garfield et le spectre du verre amorphe. Les paramètres des décompositions (R², chi², épaisseur totale de la lame) sont corrects (voir Tableau 19). Il n'y a pas de décalage en énergie, et les intensités des oscillations C et D sont comparables. La régression linéaire issue de la décomposition du spectre bleu obtenu dans le précipité indique une proportion de 88% de nontronite et 12% de SiO₂ amorphe. Les décompositions entre spectre rouge et spectre vert, issus de la CA, sont presque équivalentes avec 90% et 92% de nontronite, le complément étant attribué à la part de SiO₂ amorphe. Le spectre rose, obtenu lui aussi dans la CA, contient 82% de nontronite et a donc une part plus importante de SiO₂ amorphe, à hauteur de 18%. Il est important de noter que la prise en compte du spectre de SiO₂ amorphe est indispensable pour que la décomposition soit satisfaisante, et notamment que les intensités relatives en B, C et D soient respectées. La CA de la zone A serait donc constituée de nontronite majoritairement avec une part de SiO₂ amorphe. La valence du fer de la CA a également été étudiée par STXM au seuil L de l'élément, sur la même lame FIB, préalablement amincie à 100 nm (Figure 31-a).

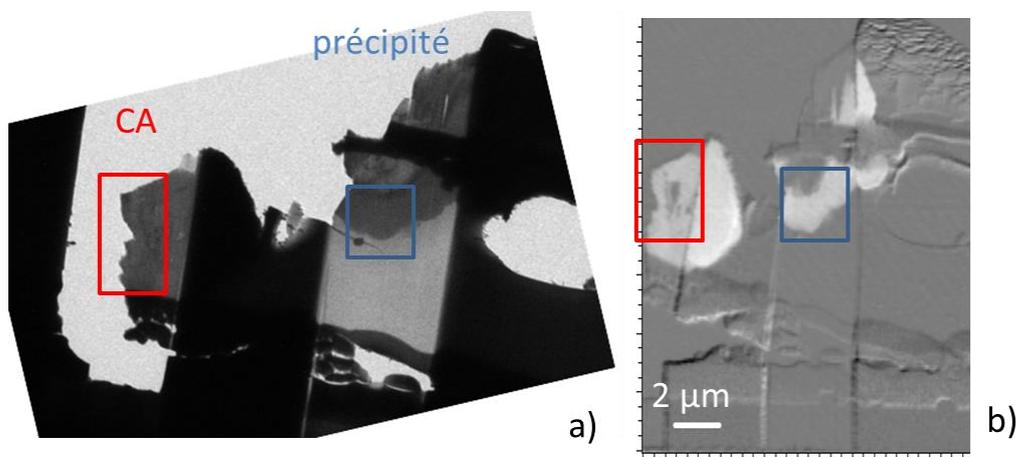


Figure 31 : (a) lame FIB de la CA (100 nm) de la zone A de l'« Expérience intégrale ». (b) cartographie STXM du fer sur la lame FIB

Compte tenu de sa fragilité après amincissement, des morceaux de la lame se sont détachés. Toutefois un morceau de la CA et du précipité externe est préservé et a permis l'analyse. La Figure 31-b est une cartographie STXM du fer réalisée sur l'ensemble de la lame. Elle est obtenue par la soustraction de 2 images, l'une au seuil d'absorption maximal du fer et la seconde avant le seuil (1.1.5.2). Les parties blanches correspondent à la présence de fer, contrairement aux parties grises qui marquent son absence. Les observations confirment que la CA ainsi que le précipité contiennent du fer, comme déjà observé en MEB-EDS. La Figure 33 présente les deux spectres acquis au seuil du fer, dans la CA (en rouge) et dans le précipité (en bleu). La proportion de $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ est obtenue par le protocole détaillé dans la partie méthodologie. Ici la part de Fe^{III} est très majoritaire, avec un pourcentage de 90% pour la CA et 81% dans le précipité. Cette valence du fer est compatible avec celle mesurée sur la référence de la nontronite Garfield, de l'ordre de 90% de Fe^{III} également (cf. annexe 5).

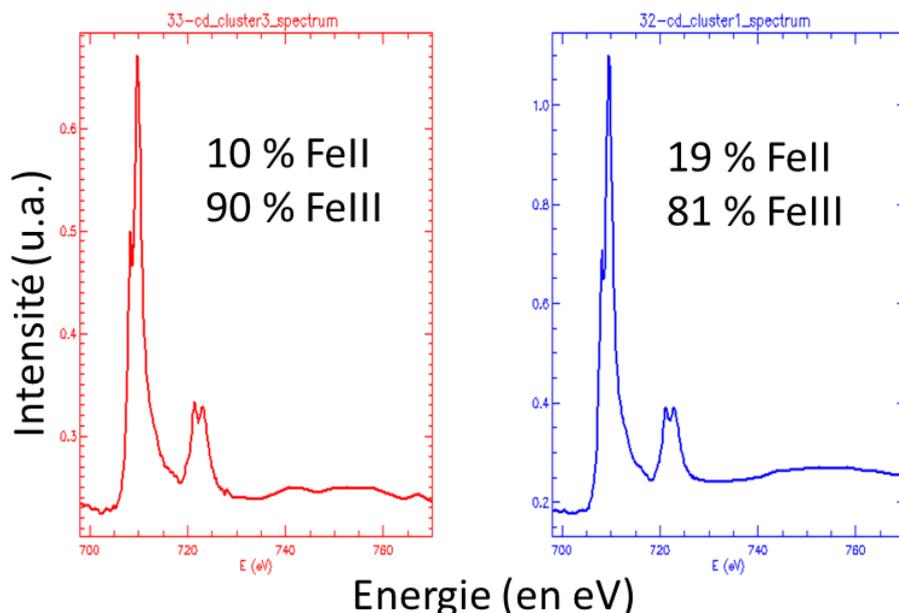


Figure 32 : spectres STXM au seuil L du fer obtenus dans la CA (rouge) de la zone A de l' « Expérience intégrale » et dans le précipité (bleu) et mesure du rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$

Des observations en MET à haute résolution (Figure 33 et Figure 34) sont menées dans la CA de la zone A, au même endroit et sur la même lame FIB où la valence du fer et l'environnement chimique du silicium ont été sondés.

Les Figure 33-a et b permettent de localiser les analyses MET au sein de la CA. A fort grossissement, des feuilletts caractéristiques des argiles ont pu être observés (Figure 34-a). Les distances inter-réticulaires entre ces feuilletts ont été mesurées. La répartition des valeurs mesurées est présentée Figure 34-b. On constate que celle-ci suit une distribution gaussienne dont l'équation

de la courbe est donnée en annexe 6 (Figure 135). La valeur moyenne mesurée avec un écart-type de 0,6 Å est de 10,4 Å. Cette valeur est compatible avec les smectites en partie déshydratées (Changela et Bridges 2010; Moore et Hower 1986; Mosser-Ruck et al. 2010). Celle-ci pourrait être causée dans notre cas par la congélation/lyophilisation lors de la préparation des échantillons.

La microscopie en champ sombre effectuée sur cette zone (Figure 35-b sur partie rouge encadrée) indique que toutes ces phases en feuillets diffractent de la même manière, selon la distance inter-réticulaire $d_{001} = 10,4 \text{ \AA}$. Les données EDS sont cohérentes avec la présence de silicates de fer, riches en O, Fe et Si. La présence de Cu est due au support en cuivre de la lame FIB.

On notera que le précipité présente également ces structures en feuillets, avec des distances inter-réticulaires comparables à celles de smectites (cf. annexe 7, Figure 136).

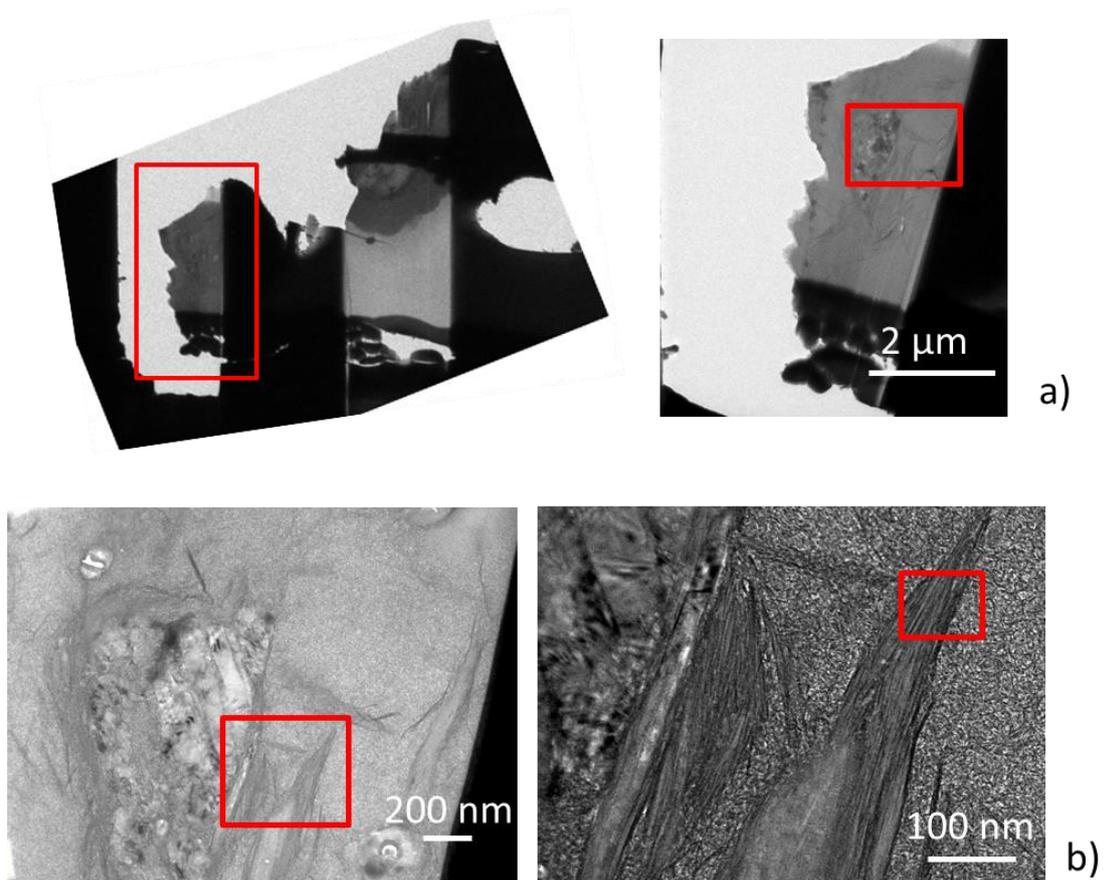


Figure 33 : (a) micrographies de la lame FIB de la CA de la zone A de l'« Expérience intégrale » et lieu des observations MET (rectangle rouge). (b) observations MET haute résolution

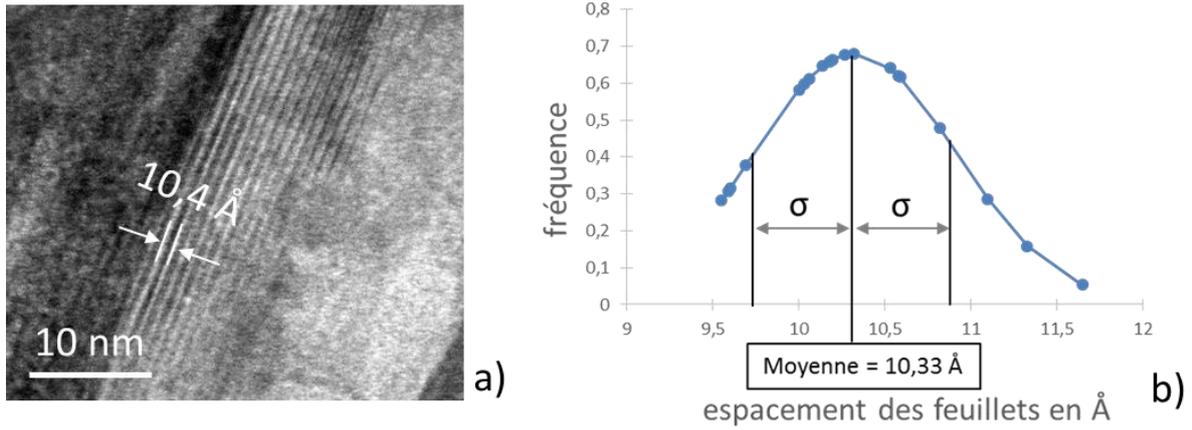


Figure 34 : (a) image haute résolution MET dans la CA de la zone A de l' « Expérience intégrale » mettant en évidence la présence de phases cristallines dont la distance inter-réticulaire mesure 10,4 Å. (b) répartition des mesures de cette distance inter-réticulaire selon une distribution gaussienne

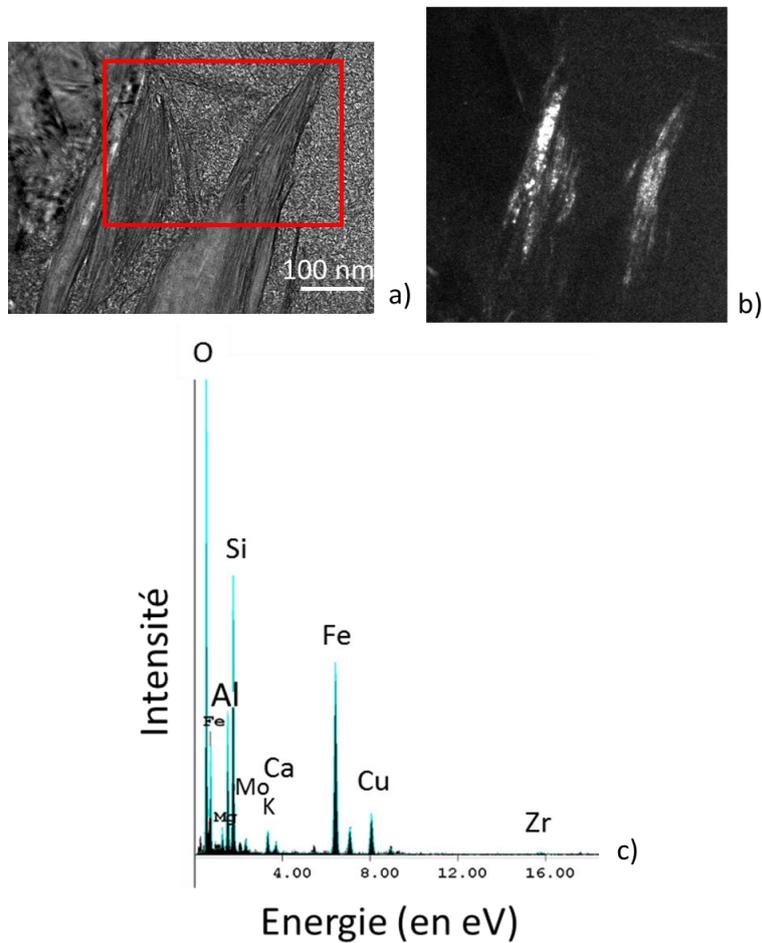


Figure 35 : (a) micrographie MET dans la CA de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (b) imagerie en champs sombre réalisée en MET sur les précipités. (c) spectre MET EDS de la phase correspondant à la nontronite

Tableau 20 : composition MET-EDS de la phase correspondant à la nontronite (Figure 35)

Elément/raie	O K	Mg K	Al K	Si K	Mo L	K K	Ca K	Fe K	Cu K	Zr K	Total
% mass	39,1	0,9	5,8	14,8	2,8	1,7	0,9	25,6	7,3	1,1	100
% at	62,6	1	5,5	13,5	0,7	1,1	0,5	11,7	2,9	0,3	100

En résumé, la CA de la zone A du verre dopé mesure 5 à 10 μm d'épaisseur. Elle est dépourvue de Na et est appauvrie en Si par rapport au verre sain, avec un rapport Si/Zr = 4,4. Elle a intégré du fer, avec un rapport Fe/Si proche de 2. La présence de Zr a été identifiée suggérant la conservation d'une partie de la structure initiale du verre. La CA est constituée de 20% de ^{29}Si et 3,5% de ^{57}Fe ce qui suggère que d'autres sources de Si et Fe que le verre dopé sont nécessaires à sa formation. Elle semble être constituée de smectite dioctaédrique riche en Fe^{III} (nontronite) de façon majoritaire et d'une part minoritaire de SiO_2 amorphe. 90% du fer se trouve sous un degré d'oxydation III, ce qui est compatible avec la présence de nontronite.

1.2.1.2 Zone B

Si la différence entre la zone A et la zone B est marquée par une différence d'aspect des produits de corrosion sur laquelle nous reviendrons, elle se caractérise également par celle des faciès d'altération du verre. La CA de la zone B présente une succession de plusieurs couches d'altération, certaines plus proches du verre sain, à une distance de l'ordre du micromètre (Figure 36-b). D'autres sont plus éloignées du verre sain (30 à 50 μm -Figure 36). Les plus proches du verre mesurent moins d'1 μm d'épaisseur, tandis que les plus éloignées atteignent 5 μm , en passant par des épaisseurs intermédiaires de 1 à 4 μm . Si l'on additionne l'épaisseur de toutes ces couches, on atteint une épaisseur globale de 10 à 15 μm .

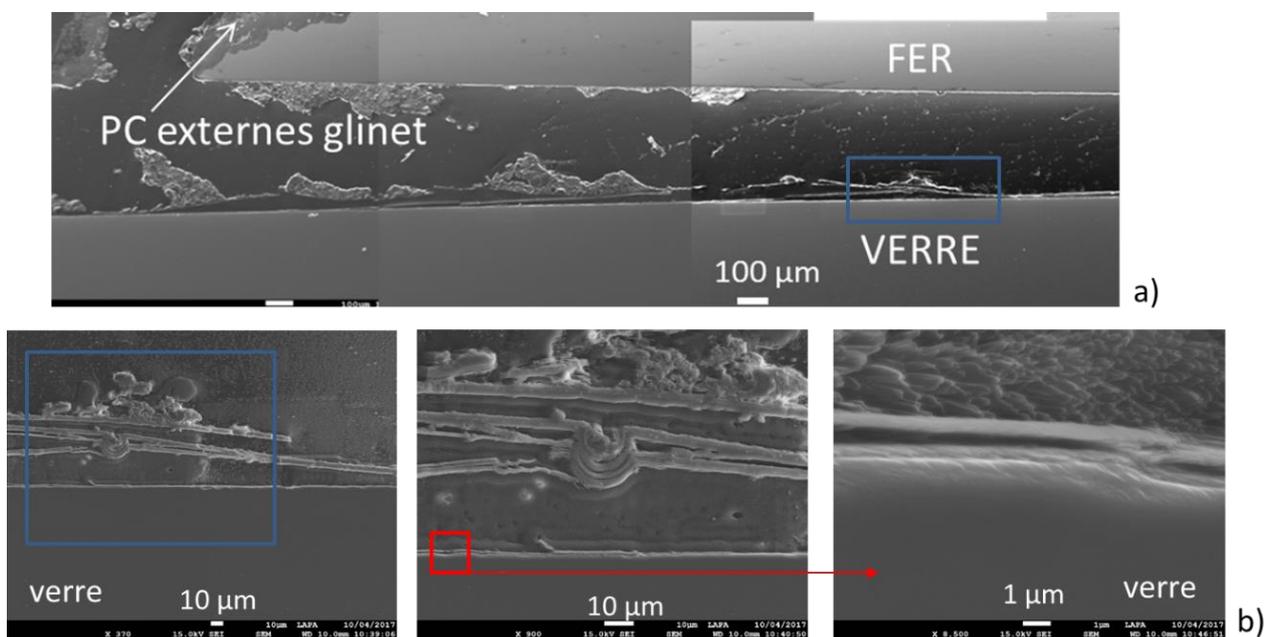


Figure 36 : micrographies MEB représentatives de la zone B de l'« Expérience intégrale »

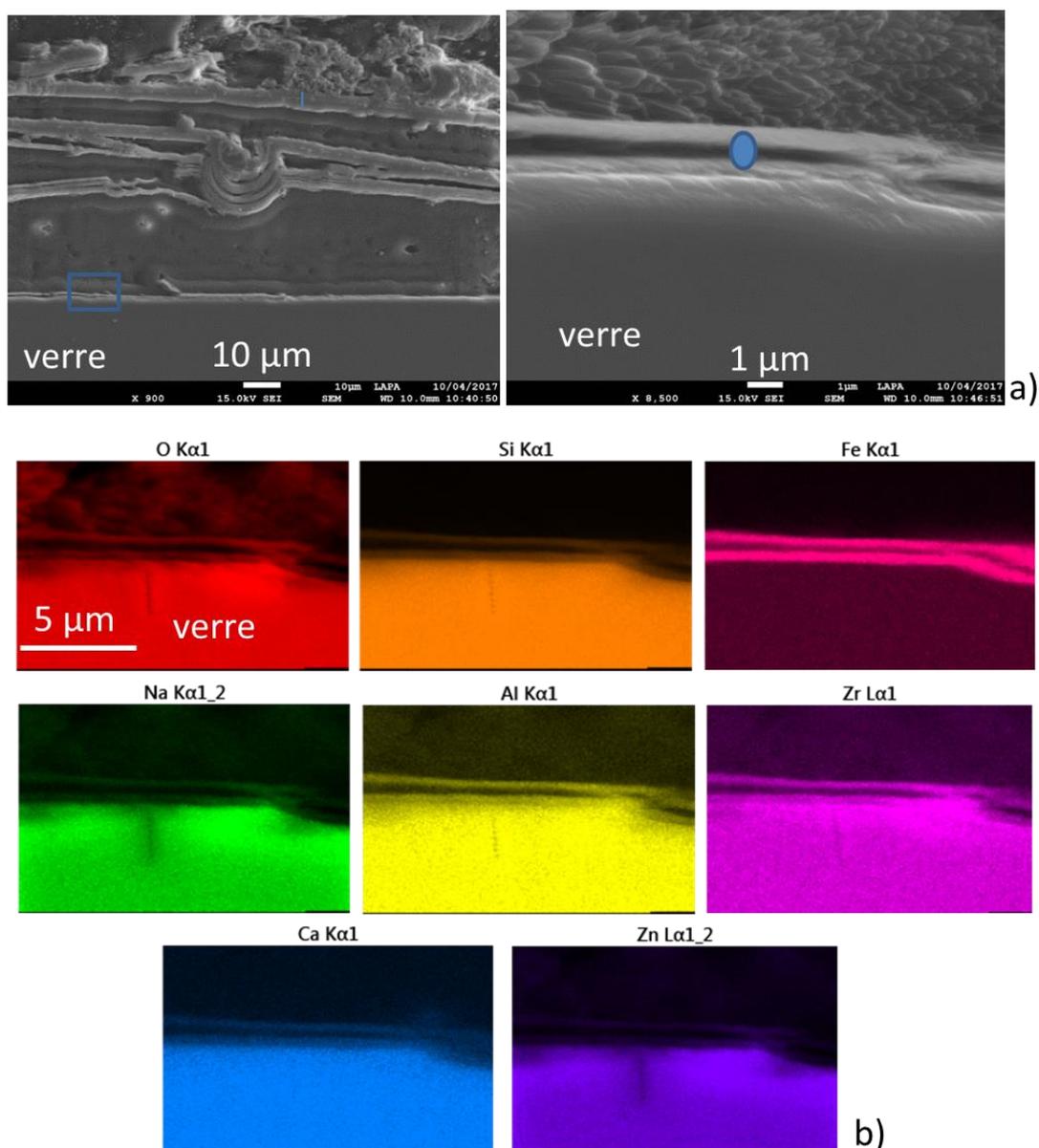


Figure 37 : analyses MEB-EDS de la couche d'altération du verre dans la zone B de l' « Expérience intégrale ». (a) micrographies MEB en électrons secondaires. (b) cartographies élémentaires EDS des éléments entre le verre sain et la CA

Tableau 21 : compositions de la CA (pointé bleu de la Figure 37-a) et du verre sain (v.s.)

Elément (%mass)	O	Na	Al	Si	Ca	Zn	Fe	Zr	Mo+Cs+Ba+ La+Ce+Pr+Nd	total
CA	39	0,8	3,2	15	2	0,5	27,5	4,8	3,6	96,4
v.s	44	4,5	3,2	26	3,2	2,7	3,2	2,7	10,5	100

Les cartographies élémentaires réalisées au MEB-EDS (Figure 37) indiquent un appauvrissement en Na, O, Si, Zn, Ca entre le verre sain et la couche d'altération de surface. A l'inverse, un enrichissement est à noter pour le Fe dans la CA, avec un rapport massique Fe/Si proche de 2 donné par le pointé EDS. L'absence de contraste du Zr et de l'Al entre la pellicule et le verre suggère que ces éléments sont présents dans des proportions similaires dans le verre et la CA. Le rapport Si/Zr est proche de 10 dans le verre sain, contre 3 pour la CA du verre.

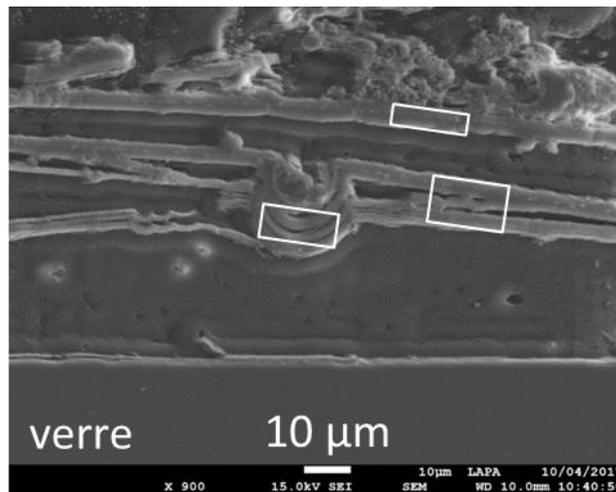


Figure 38 : micrographie MEB de la zone B de l' « Expérience intégrale » qui permet de localiser les analyses EDS

Tableau 22 : analyses chimiques (MEB-EDS) moyennées sur les 3 rectangles blancs de la Figure 38

Elément (%mass)	O	Na	Al	Si	Ca	Zn	Fe	Zr	total
CA	36	2	5	16,5	1,3	1	30	4,4	96,2

Des analyses EDS sont réalisées dans les pellicules d'altération qui se trouvent plus éloignées du verre (Figure 38). La composition moyenne, analysée dans les 3 zones repérées en blanc est similaire à celle de la CA proche du verre. Les rapports Fe/Si et Si/Zr sont de 2 et 3,5 respectivement.

Des analyses ToF-SIMS sont effectuées dans la zone B pour suivre l'évolution du ^{57}Fe et du ^{29}Si contenus initialement dans le verre sain (Figure 39). Les cartographies ToF indiquent que la CA, quelle que soit la couche considérée, contient plus de ^{28}Si que de ^{29}Si . Elle a intégré du ^{56}Fe et le ^{57}Fe est difficilement détectable. Les teneurs isotopiques évaluées pour les CA éloignées du verre

confirment ces tendances. Pour ces dernières, la teneur isotopique de ^{29}Si est comprise entre 18% et 19% (rectangles 1 et 2). Celui en ^{56}Fe est de l'ordre de 90%. Ces valeurs correspondent, à l'incertitude de la mesure près, à celles trouvées dans la CA de la zone A. En revanche les mesures réalisées sur la couche proche du verre (rectangle 3) montrent des valeurs différentes, avec 50% de ^{28}Si et 49% de ^{29}Si , et une teneur isotopique en ^{57}Fe proche de 33%.

Des analyses Tof-SIMS sont effectuées plus précisément à l'interface entre le verre sain et la CA (Figure 40 et Tableau 24). La cartographie de la Figure 40-c montre une superposition du ^{56}Fe et du bore. Le bore, qui entre dans la composition du verre sain, est l'un des premiers éléments à être impacté par l'altération du verre en se solubilisant. L'absence de bore et la présence de ^{56}Fe permettent donc de marquer la frontière entre la CA et le verre sain. Dans la partie de la CA la plus proche du verre sain (colonne « interne » Tableau 24), les teneurs isotopiques du ^{28}Si et ^{29}Si sont comparables à celles mesurées dans le verre sain (autour de 52% de ^{29}Si et 47% de ^{28}Si). Ce n'est pas le cas pour les isotopes du fer, qui se répartissent en 50% de ^{56}Fe et 50% de ^{57}Fe . Ces proportions sont nettement différentes de celles du verre sain, ce qui indique que la CA à l'interface avec le verre sain contient 50% de Fe provenant du verre et 50% de Fe provenant de la corrosion du fer. La partie de la CA plus éloignée du verre sain présente, quant à elle 54% de ^{28}Si et 45% de ^{29}Si . Bien que ces valeurs soient proches de celles du verre, il apparaît que la CA externe est enrichie en Si de la solution. Elle est constituée de 19% de ^{57}Fe et 76% de ^{56}Fe ce qui suggère un enrichissement en Fe provenant de la corrosion du métal.

Par conséquent, la CA au contact du verre sain contient une part importante de ^{56}Fe , qui provient de la corrosion, et qui explique l'enrichissement en Fe quantifié dans le Tableau 21.

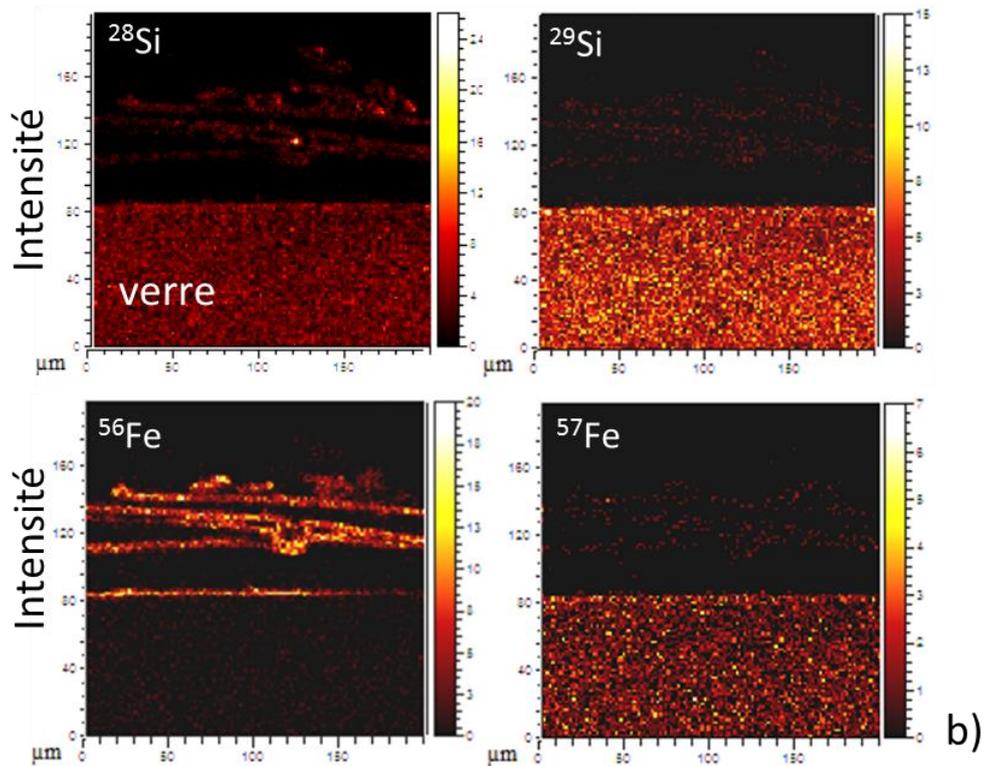
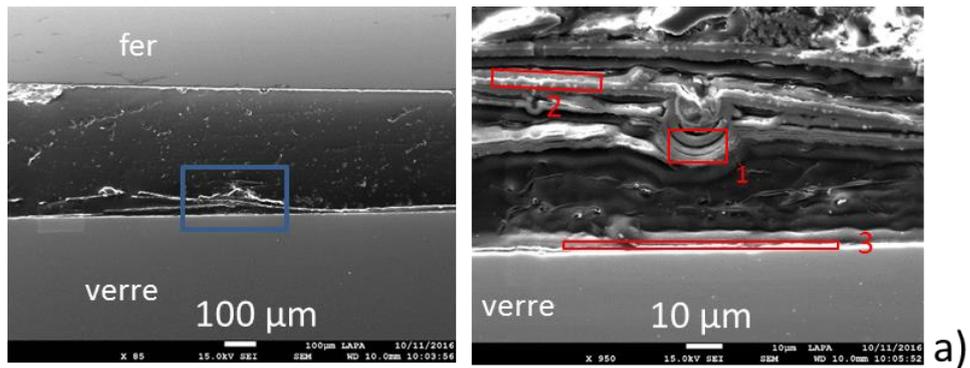


Figure 39 : analyses isotopiques ToF SIMS de la couche d'altération dans la zone B de l' « Expérience intégrale ». (a) repérage de la zone à analyser avec, encadrées en rouge, les zones d'où sont extraits les rapports isotopiques du Tableau 23. (b) cartographies du ^{28}Si , ^{29}Si , ^{56}Fe et ^{57}Fe

Tableau 23 : teneurs isotopiques mesurées dans les rectangles rouges 1,2 et 3 de la Figure 39-a

teneur isotopique	1	2	3	v.s.
$^{28}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	80,9	80,4	50,2	46,9
$^{29}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	18,1	18,7	48,8	51,8
$^{30}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	1	0,9	1,0	1,3
$^{57}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	2,5	5,9	33,3	96,0
$^{56}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	91,3	89,0	61,7	3,0
$^{54}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	6,2	5,1	5,0	1,0

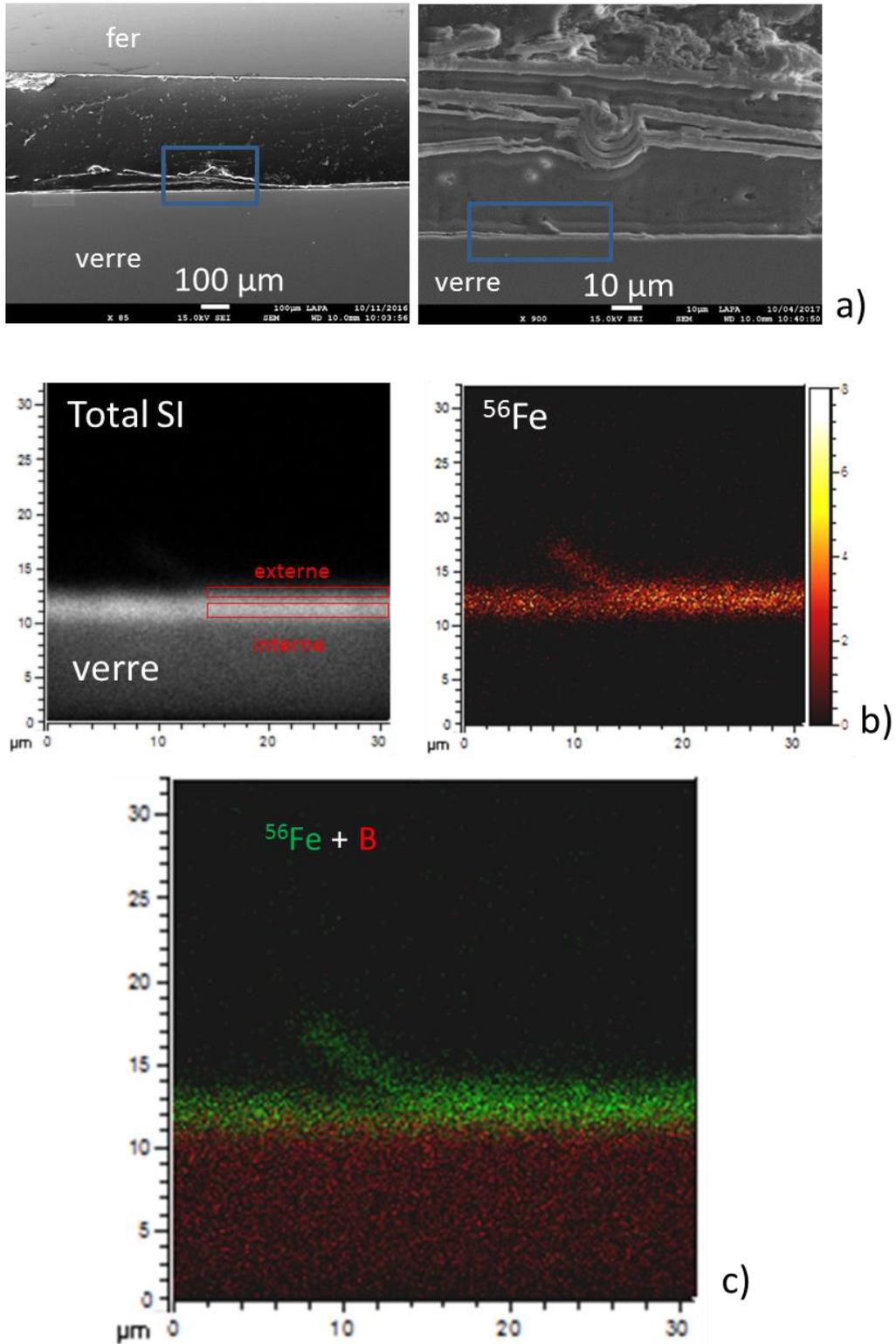


Figure 40 : analyses isotopiques ToF SIMS de la couche d'altération proche du verre dans la zone B de l' « Expérience intégrale ». (a) repérage de la zone à analyser, encadrée en bleu. (b) cartographies du total de coups des ions secondaires (total SI) et du ⁵⁶Fe. (c) superposition de la cartographie du bore et du ⁵⁶Fe

Tableau 24 : teneurs isotopiques mesurées dans les parties interne et externe de la CA du verre de la Figure 40

Teneur isotopique	interne	externe	v.s.
²⁸ Si/∑Si	45,6	54,0	47,6
²⁹ Si/∑Si	53,0	44,7	51,6
³⁰ Si/∑Si	1,4	1,3	0,8
⁵⁷ Fe/∑Fe	49,5	19,4	97,9
⁵⁶ Fe/∑Fe	48,8	76,0	1,7
⁵⁴ Fe/∑Fe	1,7	4,6	0,4

Des lames FIB ont été prélevées dans la zone B, au niveau de la CA au contact du verre et dans les parties détachées et localisées à quelques dizaines de micromètres du verre (Figure 41). Des analyses STXM sont effectuées à l'interface verre/CA sur la même lame d'épaisseur 1 µm (Figure 42, Figure 43, Figure 44).

La Figure 42-a est une cartographie STXM du Si réalisée sur l'ensemble de la lame FIB de l'interface verre/CA. Le verre non altéré est visible dans la partie la plus blanche, tandis que les bandes un peu moins intenses sont associées à la CA. Cette différence d'intensité traduit une différence d'épaisseur et/ou de quantité de silicium. Si on considère que l'épaisseur de la lame est constante entre le verre et la CA, les structures lamellaires qui la constituent semblent contenir moins de Si que le verre sain. Ceci est en accord avec les analyses faites à l'échelle micrométrique. Après avoir acquis une cartographie hyperspectrale STXM au seuil du Si à l'interface verre sain/CA (Figure 42-c), un clustering est mené sur les résultats de l'ACP réalisée sur la cartographie (1.1.5.2). Trois régions de couleurs différentes se distinguent (Figure 42-c). La première représentée en jaune, associée au spectre STXM de même couleur, correspond au signal du verre sain comme le montre la seule présence des oscillations en A et D. Une seconde région, verte, correspond à la résine. Enfin une troisième région, en bleu, semble correspondre aux 2 premières lamelles de la CA. Cette région bleue est associée au spectre bleu. Ce dernier est moins bien défini que pour la zone A, mais apparaît structuré. Les oscillations en position A, C et D sont clairement repérables. L'épaulement en position B est plus difficilement identifiable formellement du fait de l'aspect bruité du spectre. Enfin, l'oscillation en D apparaît nettement plus intense que l'oscillation C. Lorsque l'on décompose ce spectre à l'aide des phases de référence en suivant la procédure décrite dans la partie méthodologie (1.1.5.2), la meilleure corrélation est obtenue en utilisant uniquement la nontronite Garfield et le

verre sain (Figure 43 - Tableau 25). Les résultats de la décomposition indiquent une contribution de 74% de nontronite et 26% de SiO₂ amorphe.

La Figure 44-b représente la cartographie STXM obtenue au seuil du fer effectuée sur la même lame FIB de 1 µm. Le verre sain, contenant peu de Fe, apparaît en gris alors que la CA constituée de plusieurs lamelles, apparaît en blanc, révélant la présence de fer. Une ACP suivie d'un clustering a été réalisée sur la cartographie multispectrale. Des spectres sommes ont été extraits des clusters ainsi identifiés (Figure 44-d). Ils sont représentés sur la Figure 44-e, et ont la même couleur que le cluster dont ils ont été extraits. Le cluster vert correspond à de la résine, c'est pourquoi son spectre n'est pas représenté. Le cluster jaune correspond au verre sain. Le spectre jaune au seuil du fer est relativement bruité, ceci est dû à la relativement faible quantité de Fe présente dans le verre sain associée à une épaisseur de lame trop épaisse pour une bonne transmission du signal. Malgré ce bruit il est possible d'établir que le fer contenu dans le verre sain est de valence 100% Fe^{III} conformément à la littérature. Le spectre bleu est extrait des deux premières lamelles de la CA. La décomposition du spectre obtenu au seuil du fer en suivant la méthodologie (1.1.5.2) contient 58% de Fe^{II}. Le cluster rouge correspond à la 3ème lamelle de la CA. Lorsque l'on décompose les spectres obtenus au seuil du Fe correspondant à ce cluster, la part de Fe^{III} est plus importante et atteint 50%.

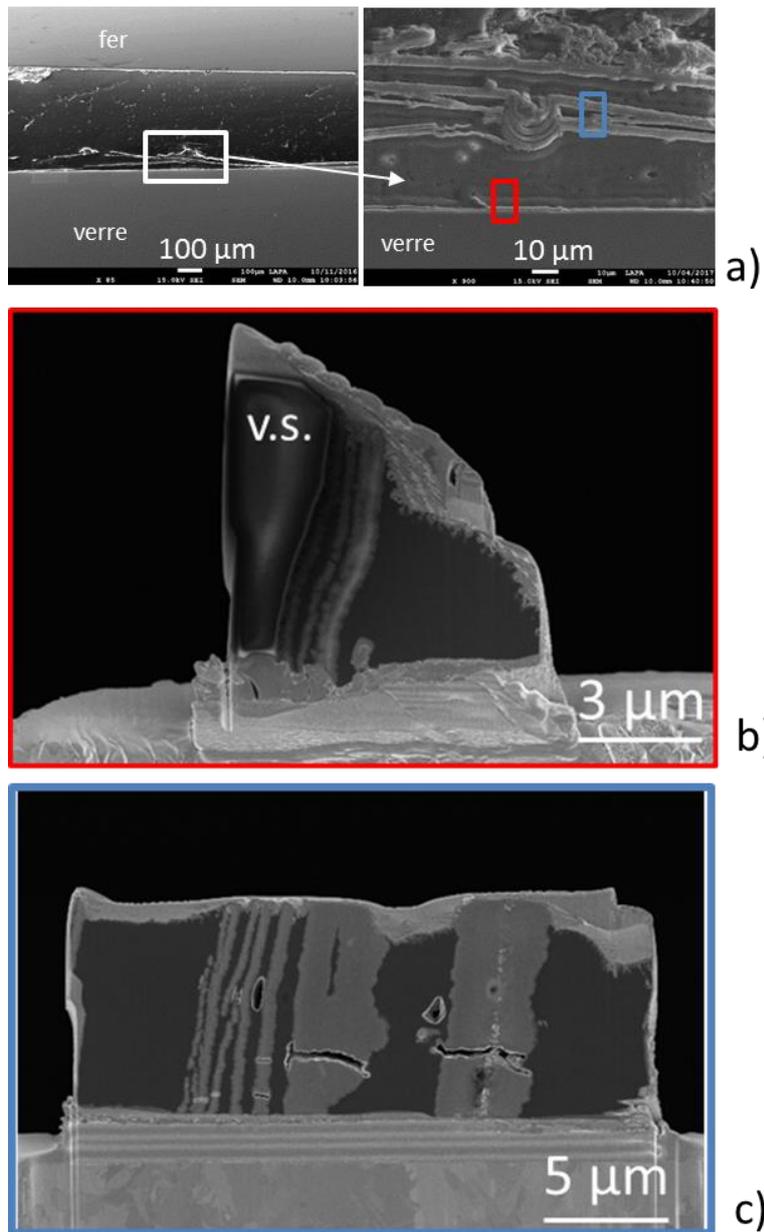


Figure 41 : (a) images MEB avec l'emplacement (en rouge et bleu) des lames FIB prélevées. (b) lame FIB prélevée à l'interface verre/CA de la zone B de l' « Expérience intégrale ». (c) lame FIB usinée dans la CA située à une trentaine de μm de cette interface

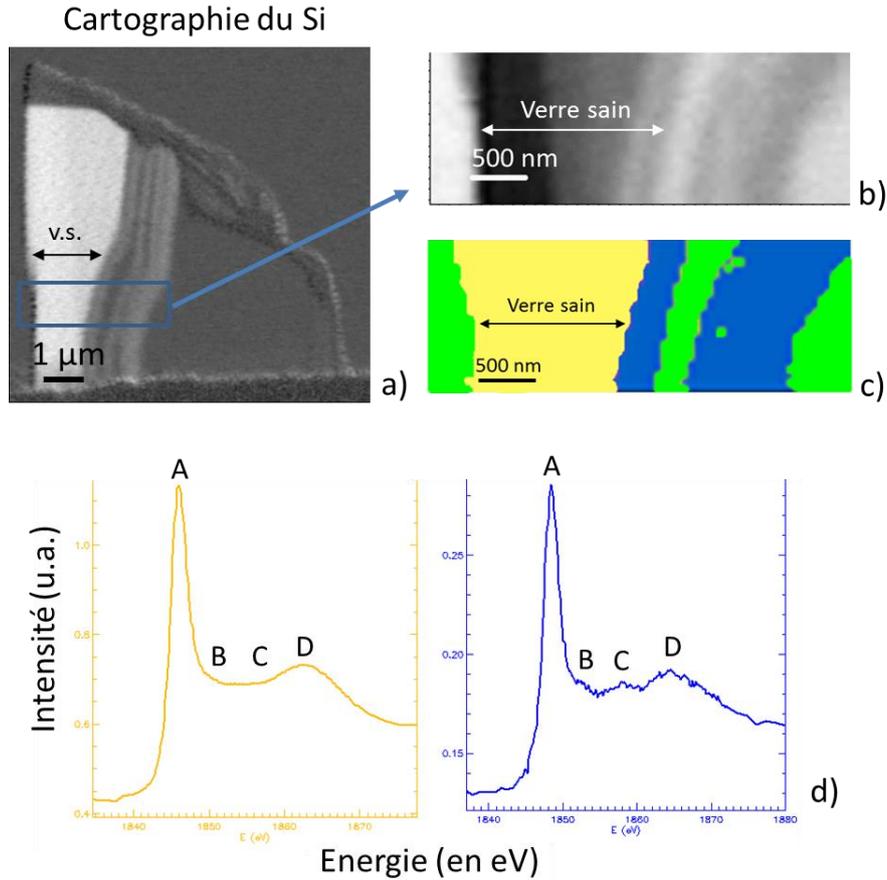


Figure 42 : analyses STXM de la CA à l'interface avec le verre (zone B de l' « Expérience intégrale »). (a) cartographie STXM du Si réalisée sur l'ensemble de la lame FIB. (b) région analysée pour l'acquisition de la cartographie hyperspectrale. (c) localisation des clusters identifiés par ACP. (d) spectres de couleur au seuil du Si correspondant aux clusters

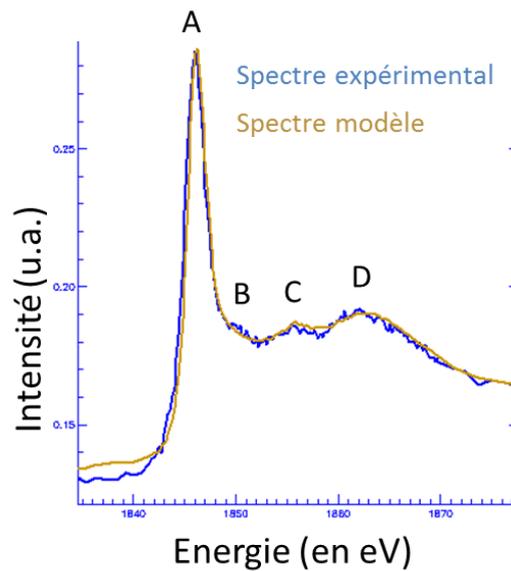


Figure 43 : superposition du spectre STXM au seuil du Si correspondant au cluster bleu (Figure 42) et spectre modèle (marron)

Tableau 25 : résultats de la décomposition du spectre expérimental de la Figure 43

décomposition	R ²	chi ²	épaisseur totale (en nm)
74% nontronite + 26% SiO ₂ amorphe	0,982	0,004	169

Cartographie du fer

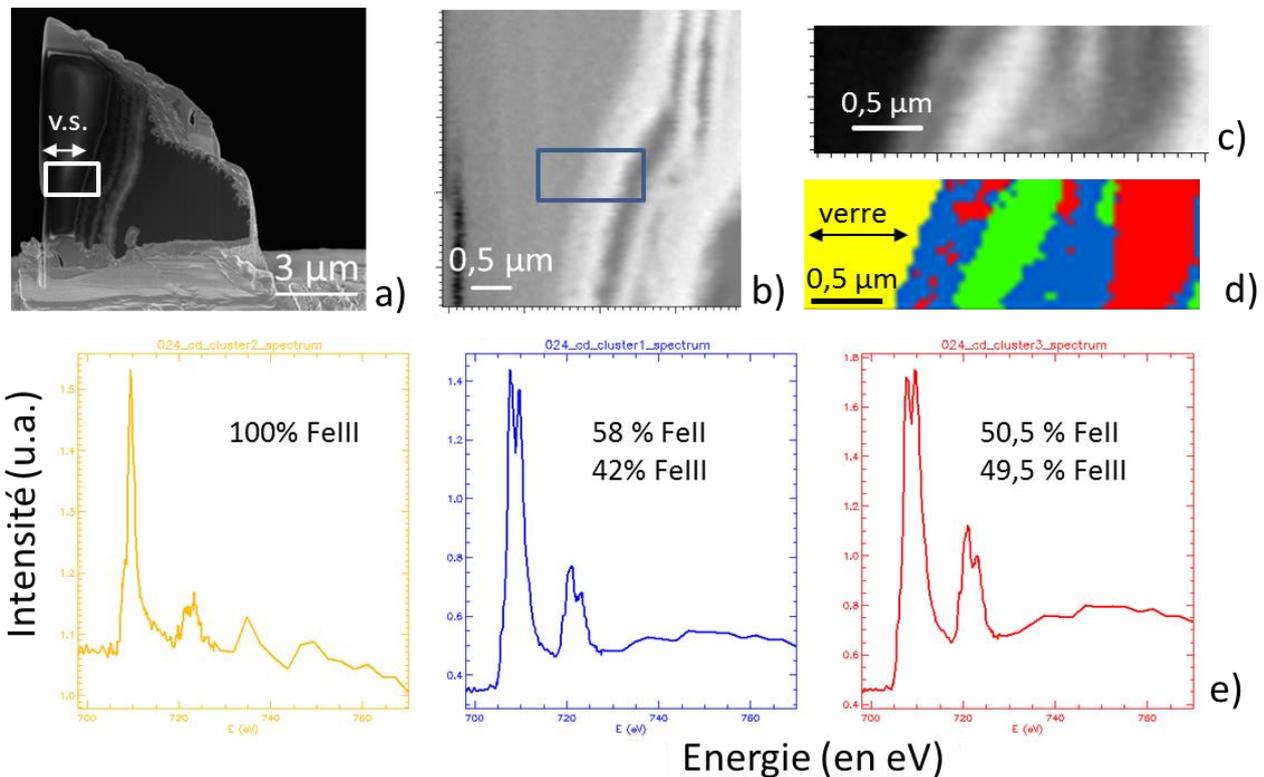


Figure 44 : résultats STXM au seuil du fer obtenus sur la lame FIB de 1 µm à l’interface verre sain/CA (zone B de l’ « Expérience intégrale »). (a) présentation de la lame et localisation de la cartographie STXM du fer. (b) cartographie STXM du fer. (c) région analysée pour l’acquisition de la cartographie hyperspectrale. (d) localisation des clusters identifiés par ACP. (e) spectres de couleur au seuil du Fe correspondant aux clusters

Une lame FIB de 100 nm d’épaisseur (Figure 45) a été prélevée à l’interface verre sain/CA pour des observations MET. La première zone de CA observée, la plus proche du verre sain mesure 0,4 µm d’épaisseur. Les analyses chimiques (Figure 45, Tableau 26) indiquent que le Na est absent de la CA (pointés 1 et 2), contrairement au verre sain⁹. La perte de Si est notable dans la CA, avec un rapport Si/Zr compris entre 2 et 3, contre 15 pour le verre sain en MET-EDS. Le rapport Fe/Si égal à 2,4 dans la CA témoigne d’un enrichissement en fer. Le profil de la Figure 46 montre la bonne corrélation entre la chute de Si via le rapport Si /Zr et l’augmentation de Fe en passant du verre sain à

⁹ bien que cet élément soit sous dosé avec cette technique (Eberhart 1989)

la première CA. La Figure 46-a permet également de définir une taille maximale de pores, de l'ordre de 50 nm dans la CA.

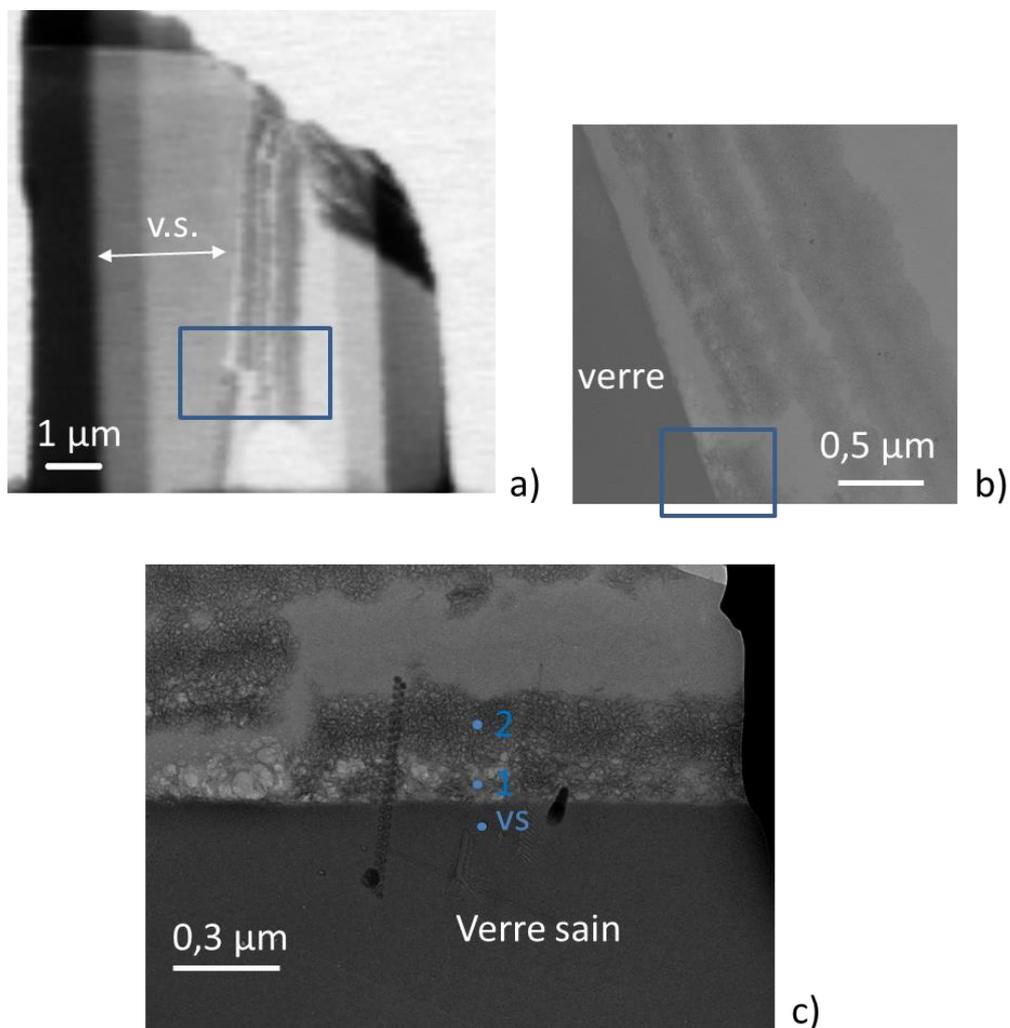


Figure 45 : micrographies MET à l'interface verre sain/CA de la zone B de l' « Expérience intégrale » sur lame FIB de 100 nm

Tableau 26 : analyses chimiques obtenues en MET sur les pointés 1,2 et dans le verre sain de la Figure 45

Elément (%mass)	O K	Na K	Al K	Si K	Ca K	Fe K	Zr K	Zn K	Si/Zr	total
Pointé 1	50	0	2	11	1,3	27	5	0	2	96,2
Pointé 2	47	0	2,4	12	1	30	5	0	2,4	97,4
v.s.	52	1,4	2,1	28	2,2	2,1	1,8	2,1	15,4	91,7

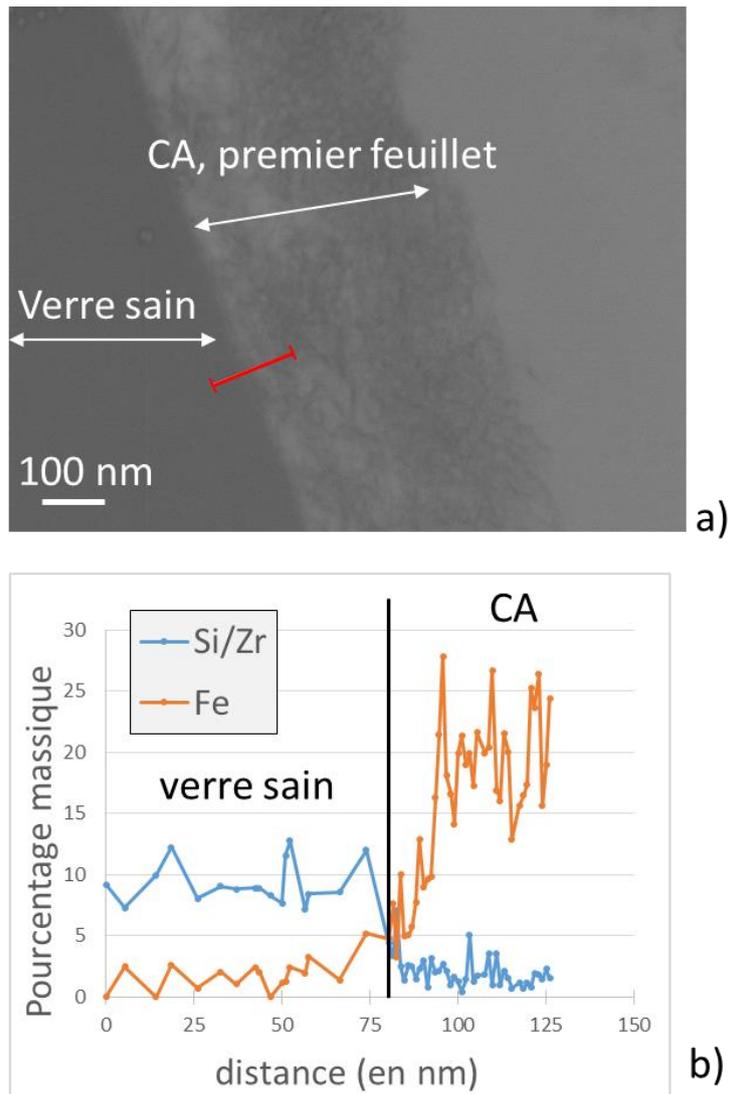


Figure 46 (a) micrographie MET avec l'emplacement (en rouge) du profil de composition. (b) profil de composition

Les lamelles plus éloignées de l'interface verre/CA (à environ 30 μm) ont également été étudiées en STXM. Une seule lame FIB de 1 μm d'épaisseur a pu être prélevée à cet endroit (Figure 47-a). Une cartographie STXM du fer a pu être réalisée sur l'ensemble de la lame (Figure 47-b). Elle confirme la présence de cet élément dans chacune des lamelles. Malheureusement, du fait de l'épaisseur de la lame, les données spectrales au seuil du Fe ne sont pas exploitables. En revanche, les 2 spectres obtenus dans les lamelles au seuil du Si (Figure 47-c) ont été décomposés avec les phases de référence. Là encore, la présence des oscillations en position A, C, D et l'absence de celle en B restreignent la liste de phases envisageables. Ainsi la meilleure décomposition des spectres obtenus sur la CA lamellaire correspond à un mélange de 88% de nontronite et de 12% de SiO_2 amorphe pour le spectre 1 et 82% de nontronite et 18% de SiO_2 amorphe pour le spectre 2 (Tableau 27). La

superposition du spectre modèle et du spectre expérimental-1 (Figure 48) atteste d'une bonne décomposition.

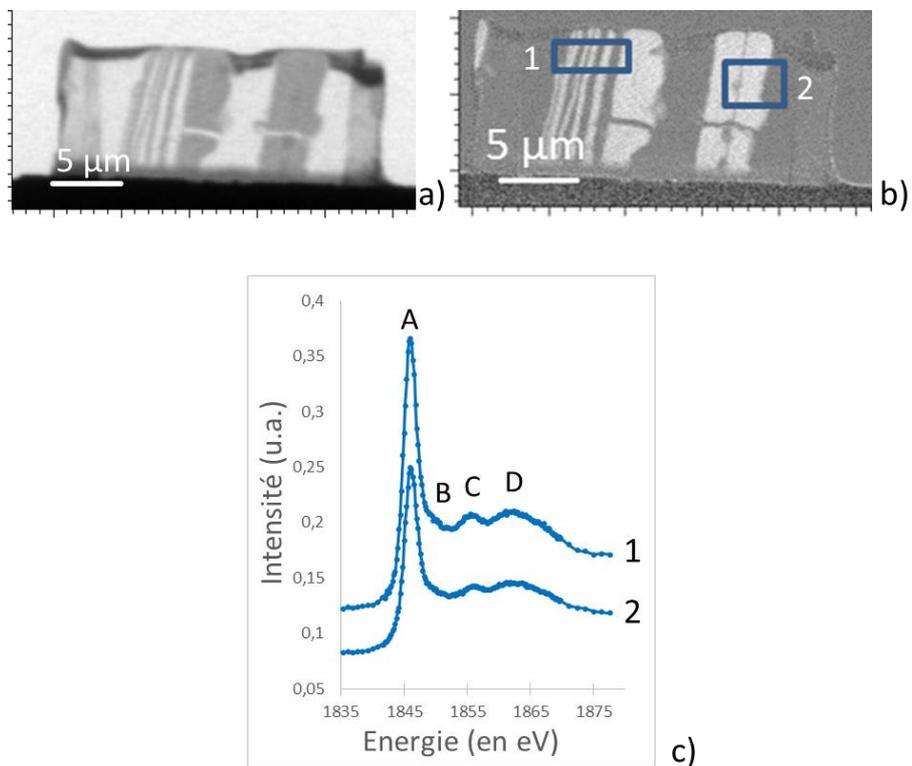


Figure 47 : (a) micrographie de la lame FIB de la CA lamellaire de la zone B de l' « Expérience intégrale ». (b) cartographie STXM du fer effectuée sur la lame FIB. (c) spectres STXM au seuil du silicium obtenus dans les lamelles (rectangles 1 et 2 de l'image b)

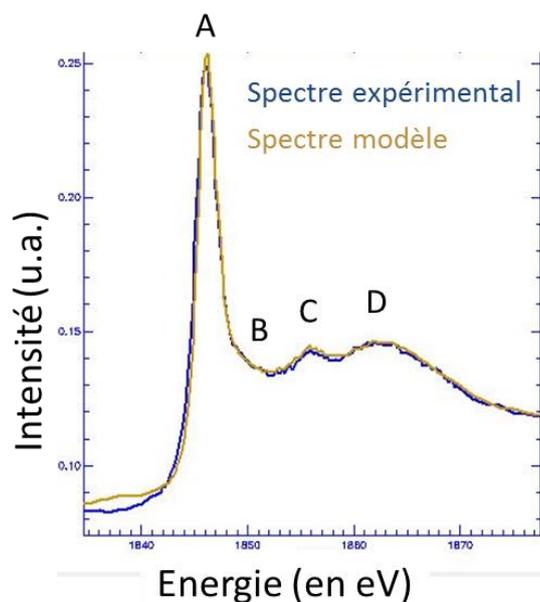


Figure 48 : superposition du spectre expérimental-1 obtenu dans la CA lamellaire de la zone B et spectre modèle en marron

Tableau 27 : résultats des décompositions des spectres présentés en la Figure 48

spectres	décomposition	R ²	chi ²	épaisseur totale (en nm)
1	88% nontronite + 12% SiO ₂ amorphe	0,976	0,015	343
2	82% nontronite + 18% SiO ₂ amorphe	0,991	0,003	211

Dans la zone B, la CA du verre possède une structure lamellaire, avec une ou plusieurs strates au contact du verre sain, et d'autres plus épaisses séparées du verre, localisées à quelques dizaines de micromètres de celui-ci. L'épaisseur totale de ces couches est de 15 µm. Toutes les lamelles ont une composition similaire à la CA de la zone A (rapports Si/Zr et Fe/Si proches). Les lamelles de la CA éloignées sont, comme pour la CA de la zone A, constituées de 19% de ²⁹Si et entre 2 et 6% de ⁵⁷Fe suggérant ainsi qu'elles sont formées en partie à l'aide d'une source extérieure de Si et de Fe autre que le verre SON68. Le ferro-silicate identifié est assimilé à de la nontronite avec une part de SiO₂ amorphe, dans les mêmes proportions que la zone A. La CA de la zone B au contact du verre possède quant à elle une composition isotopique en Si proche de celle du verre sain, de 45% à 53% de ²⁹Si. Toutefois la différence de la teneur isotopique du Fe est importante entre le verre sain et les strates au contact de celui-ci. Le verre sain contient 100% de ⁵⁷Fe, tandis que les strates interne et externe en contiennent 50% et 19% respectivement. Ces strates de CA au contact du verre possèdent une valence de fer mixte 50% Fe^{II} 50% Fe^{III} et sont également associées à de la nontronite avec une part importante de SiO₂ amorphe, de l'ordre de 74% contre 26% respectivement.

1.2.2 Altération du verre dopé en regard de l'argilite

Afin de vérifier si l'altération du verre dopé dépend de la distance verre/fer, des observations MEB sont réalisées sur le côté du bloc de verre, en regard de l'argilite (Figure 49). Une CA de 5 µm d'épaisseur y est observée, quelle que soit la position à laquelle est faite la mesure (entre 0,4 mm et 1,3 mm du coin supérieur). Les analyses chimiques de la CA à cet endroit sont données en Figure 50, Figure 51 et Tableau 28. Il apparaît que la CA est quasiment dépourvue de Na, comme le confirment les mesures chimiques de la Figure 51 et du Tableau 28. Le rapport Si/Zr mesuré dans la CA est égal à 4,1 synonyme d'appauvrissement en Si par rapport au verre sain. A l'inverse elle est enrichie en Fe, avec un rapport Fe/Si = 1,9. Ce rapport moyen dans toute l'épaisseur de la CA varie de la partie la plus proche du verre à la plus éloignée, avec des valeurs de 1,8 à 2,5 respectivement. Quelques précipités en surface de la CA peuvent être observés comme illustré sur la Figure 50. Dans le cas

présent celui-ci est constitué de Mg, Ca, O et Fe principalement, pouvant être assimilé à de la calcite (CaCO_3) et/ou dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

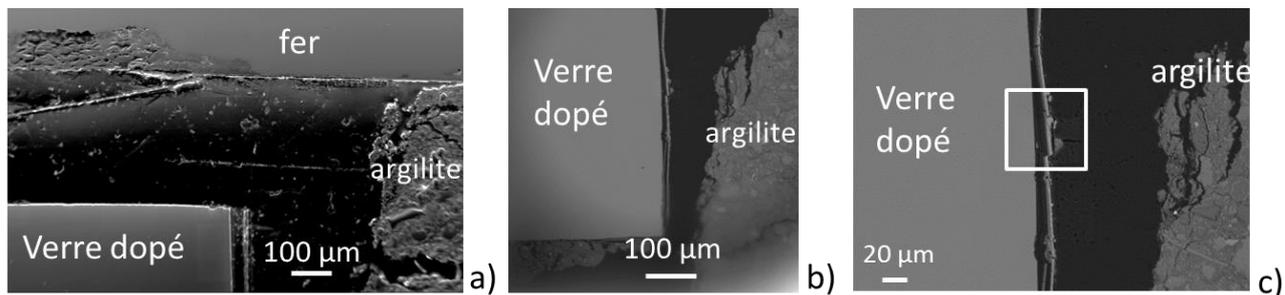


Figure 49 : micrographies MEB-FEG effectués dans la CA du verre dopé en regard de l'argilite. (a) image en électrons secondaires. (b et c) images en électrons rétrodiffusés

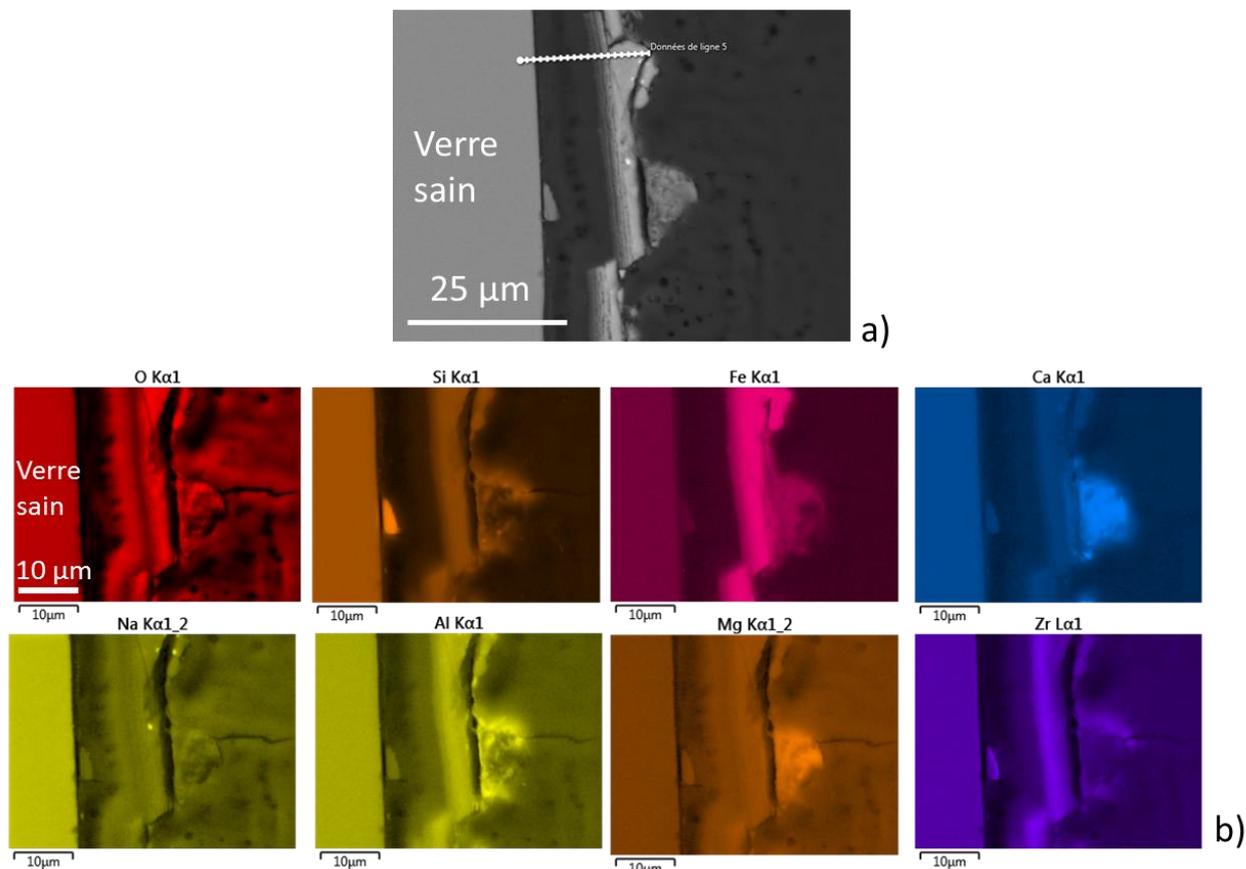


Figure 50 : (a) micrographie et (b) cartographies élémentaires de la CA de la bordure droite du verre dopé en regard de l'argilite dans l' « Expérience intégrale »

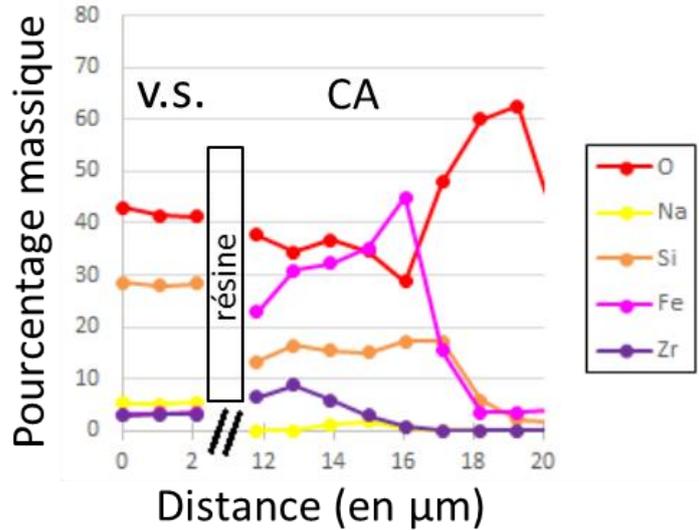


Figure 51 : profil de composition obtenu dans la CA et le verre sain sur le bord droit du verre dopé en regard de l'argilite (emplacement matérialisé en Figure 50-a)

Tableau 28 : analyses chimiques de la CA, du verre sain (v.s.) et du précipité externe

Elément (%mass)	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Zn	Fe	Zr	Mo+Cs+Ba +La+Ce+Pr +Nd	total
CA	43	0,4	n.d.	3,3	11,6	1,1	7,3	21,5	2,8	2,2	93,2
v.s	42	5,3	n.d.	3,3	28	4,1	3,3	3,4	3,1	7,2	99,7
Précipité Mg-Ca	51	n.d.	8,2	2,3	2,8	25,3	0,6	9	n.d.	n.d.	99,2

Les observations MEB-FEG menées sur le verre, du côté opposé à la lame de fer, sont présentées en Figure 52. Nous pouvons voir un contraste topographique à la surface du verre, suggérant la possible présence d'une CA submicrométrique. L'investigation de cette CA très fine n'a pas pu être menée plus avant dans le cadre de ce travail.

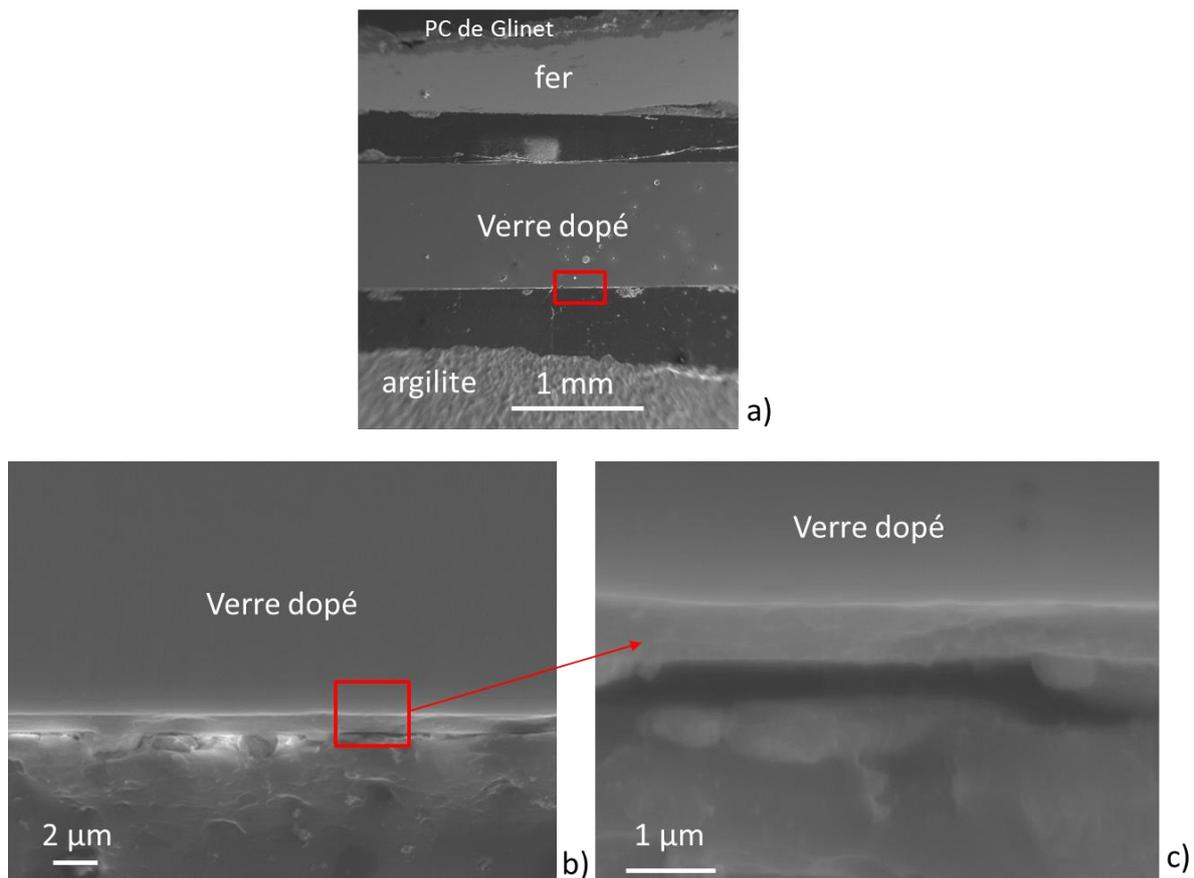


Figure 52 : zooms successifs de micrographies MEB-FEG obtenues sur la face inférieure du verre dopé, en regard de l'argilite

Le verre, situé à une distance plus importante de la source de fer (jusqu'à 1,3 mm), est altéré de façon homogène et continue. L'épaisseur de la CA est de 5 µm. Elle est dépourvue de Na, contrairement au verre sain, et possède un rapport Si/Zr qui témoigne de l'appauvrissement en Si entre verre sain et CA. Elle est enrichie en Fe, avec un rapport Fe/Si \approx 2. Les analyses nanométriques n'ont pas été effectuées dans cette zone. La surface du verre à l'opposé de la lame de fer, au contact de l'argilite, n'est pas ou peu altérée. Les résultats des analyses de l'altération du verre non dopé, en regard du fer, sont proposés en annexe 9.

1.3 Corrosion du fer à l'interface verre dopé/fer

Le fer à l'interface avec le verre dopé présente une zone A et une zone B, en regard des zones A et B du verre. Chacune de ces zones sera considérée séparément. Par ailleurs, les résultats relatifs à la corrosion du fer en regard du verre non dopé, ainsi que ceux obtenus dans les PC anciens, sont présentés en annexes 10 et 11 respectivement.

1.3.1 Corrosion du fer, zone A

Les images de la Figure 53 montrent des couches de corrosion plus ou moins compactes formées à la surface du métal, d'épaisseur pouvant aller jusqu'à 135 μm pour une moyenne de 100 μm . Ces couches semblent plus ou moins adhérentes en fonction de leur localisation le long de l'interface. La Figure 53-b montre 3 différents aspects de ces dernières. Des zones apparaissent relativement denses et contenant des phases apparaissant plus claires en électrons rétrodiffusés. Ces dernières sont probablement constituées de zones non corrodées de cémentite (Fe_3C), initialement présente dans le substrat métallique. D'autres zones semblent quant à elles formées par des précipités en forme d'aiguilles.

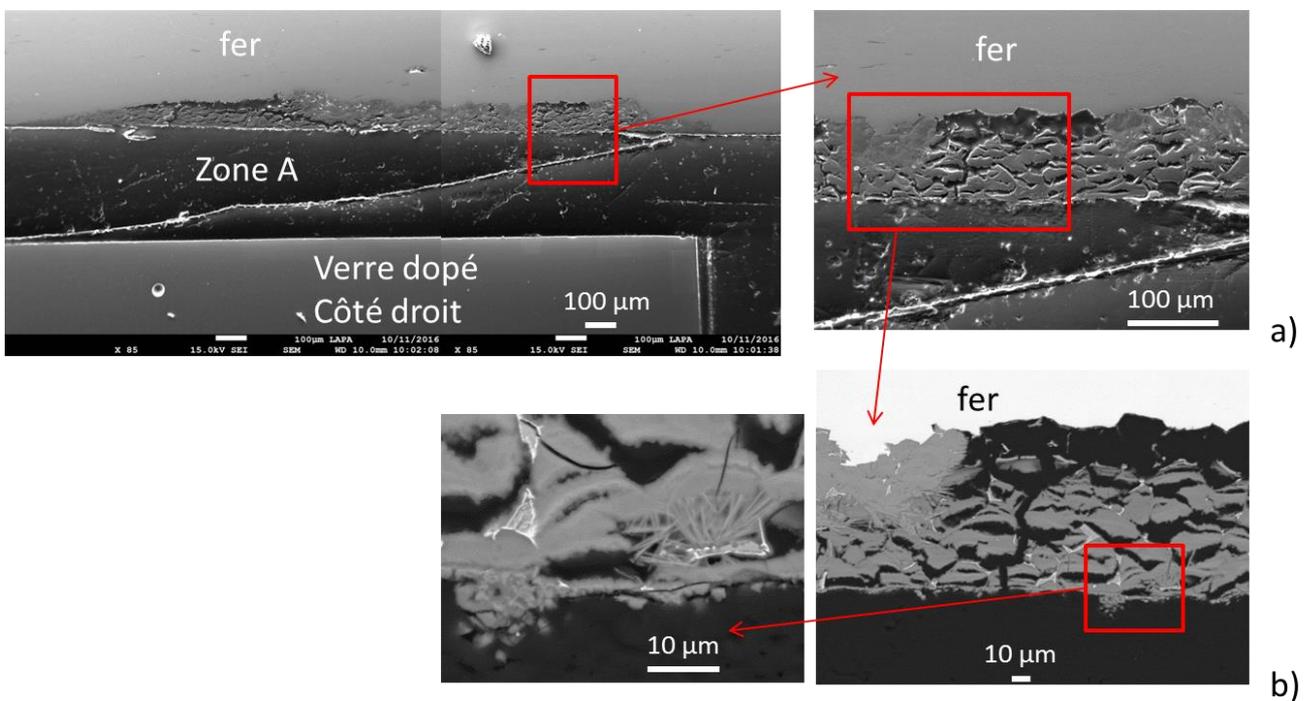


Figure 53 : MEB-FEG à l'interface avec le verre dans la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) électrons secondaires, (b) en électrons rétrodiffusés

Les analyses EDS dans la couche de corrosion (Figure 54) montrent la présence majoritaire de fer et d'oxygène. Les produits de corrosion (PC) du fer contiennent également du silicium. A noter également la présence de calcium, en zone externe des PC. Ce liseré enrichi en Ca pourrait correspondre à la surface originelle du métal. La cartographie du fer présente des zones plus intenses, identifiées par électrons rétrodiffusés qui correspondent à la cémentite. Le pointé EDS 3 a été effectué sur les zones de PC les plus denses. Les analyses montrent un rapport Fe/Si constant et proche de 2,5 (Tableau 29). La teneur en S identifiée à cet endroit est de quelques % massiques. Les précipités en aiguilles possèdent, quant à eux un rapport Fe/Si allant de 5 (pointé EDS 2, Tableau 29)

à 14 (pointé EDS 4, Tableau 29, non repéré sur la figure), ce qui signifie qu'ils sont appauvris en silicium par rapport au reste. Ils sont également dépourvus de soufre. Le pointé 1 (Tableau 29) est effectué dans un précipité en externe des PC et du liseré qui marque la surface originelle du métal. Sa composition est proche de celle mesurée par le pointé EDS 2, à la différence près qu'il est plus enrichi en Al et Ca (3,3 wt.% et 2,7 wt.% respectivement).

En résumé, les PC qui se sont formés sur le coupon métallique contiennent des précipités en forme d'aiguilles, quasiment dépourvus de silicium, et des zones plus denses mais fractionnées constituées de Fe, Si et O majoritairement. D'autres phases endogènes, comme la cémentite (mentionnée plus haut) ou des inclusions (non présentées ici) témoignent d'un processus de corrosion au détriment du métal.

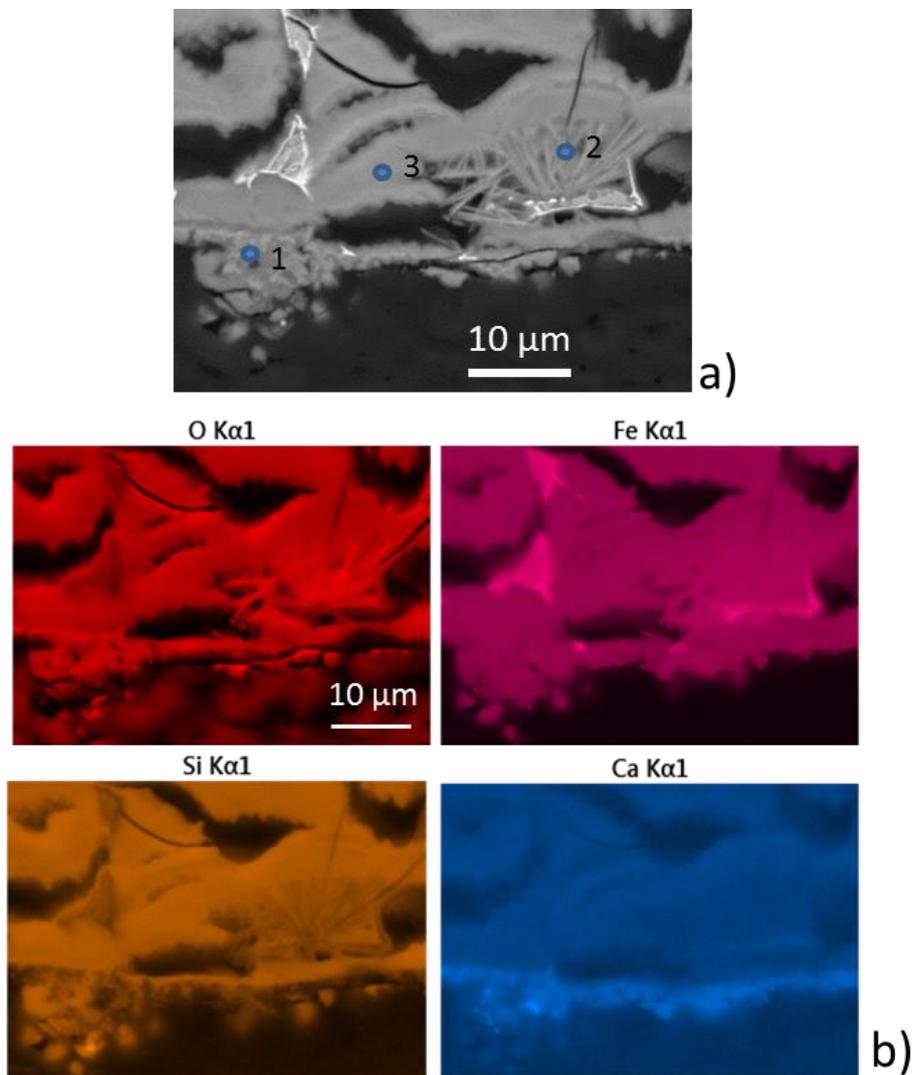


Figure 54 : (a) micrographie et (b) cartographies MEB-EDS obtenues dans les PC de la zone A de l' « Expérience intégrale »

Tableau 29 : analyses chimiques des pointés MEB-EDS 1,2 et 3 (en %mass) de la Figure 54

Pointés	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	P	S	Total
1	36	0,4	0,8	3,3	17	2,7	37	0,7	1,4	99,3
2	34	0,8	1,4	0	11	0,3	52	0	0	99,5
3	33	0,3	0,6	0,5	16	0,6	39	2,6	5,5	98,1

La Figure 55 présente le spectre μ Raman obtenu dans les précipités en forme d'aiguilles dépourvu de silicium. Les bandes de vibrations caractéristiques à 379, 495, 734 et 1070 cm^{-1} peuvent être associées à celles de la chukanovite (Saheb et al. 2011), carbonates de fer de formule $\text{Fe}_2\text{CO}_3\text{OH}_2$. Les spectres Raman acquis dans les zones plus denses constituées de Fe, Si et O majoritairement ne présentent quant à eux aucune bande de vibration et ne sont pas présentés ici.

Des analyses isotopiques sont effectuées dans les PC (Figure 56, Figure 57 et Tableau 30). La cartographie du ^{56}Fe permet de différencier le métal des PC. Les zones 1 et 2 entourées en blanc permettent de localiser l'endroit où ont été mesurés les rapports isotopiques, nommés respectivement PC 1 et PC 2 et présentés dans le Tableau 30. La cartographie en ^{57}Fe est moins intense que celle du ^{56}Fe . Elle correspond à une teneur de ^{57}Fe comprise entre 2 et 3%, qui se situe autour de l'abondance naturelle du fer (Lide 2005) et se retrouve dans toute l'épaisseur des PC. Comme attendu, la teneur isotopique obtenue dans le métal non altéré correspond au rapport naturel. Les 2 cartographies du silicium (^{28}Si et ^{29}Si) confirment que cet élément est présent dans les PC. La teneur isotopique du ^{29}Si est constante dans toute l'épaisseur des PC avec une valeur moyenne de 18,6% comme le montre le profil réalisé Figure 57.

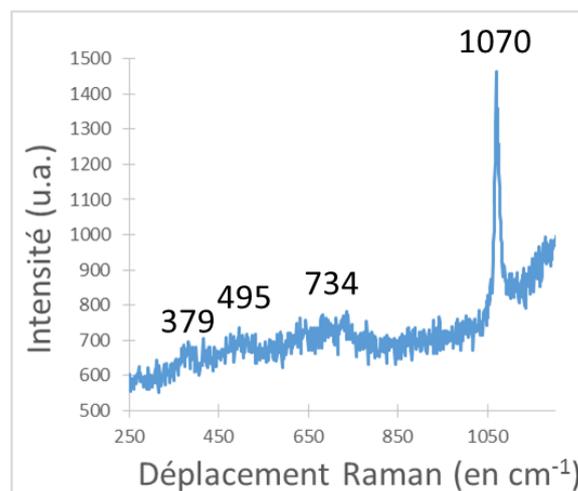


Figure 55 : spectre μ Raman obtenu dans les précipités en aiguilles dans les PC de la zone A de l' « Expérience intégrale »

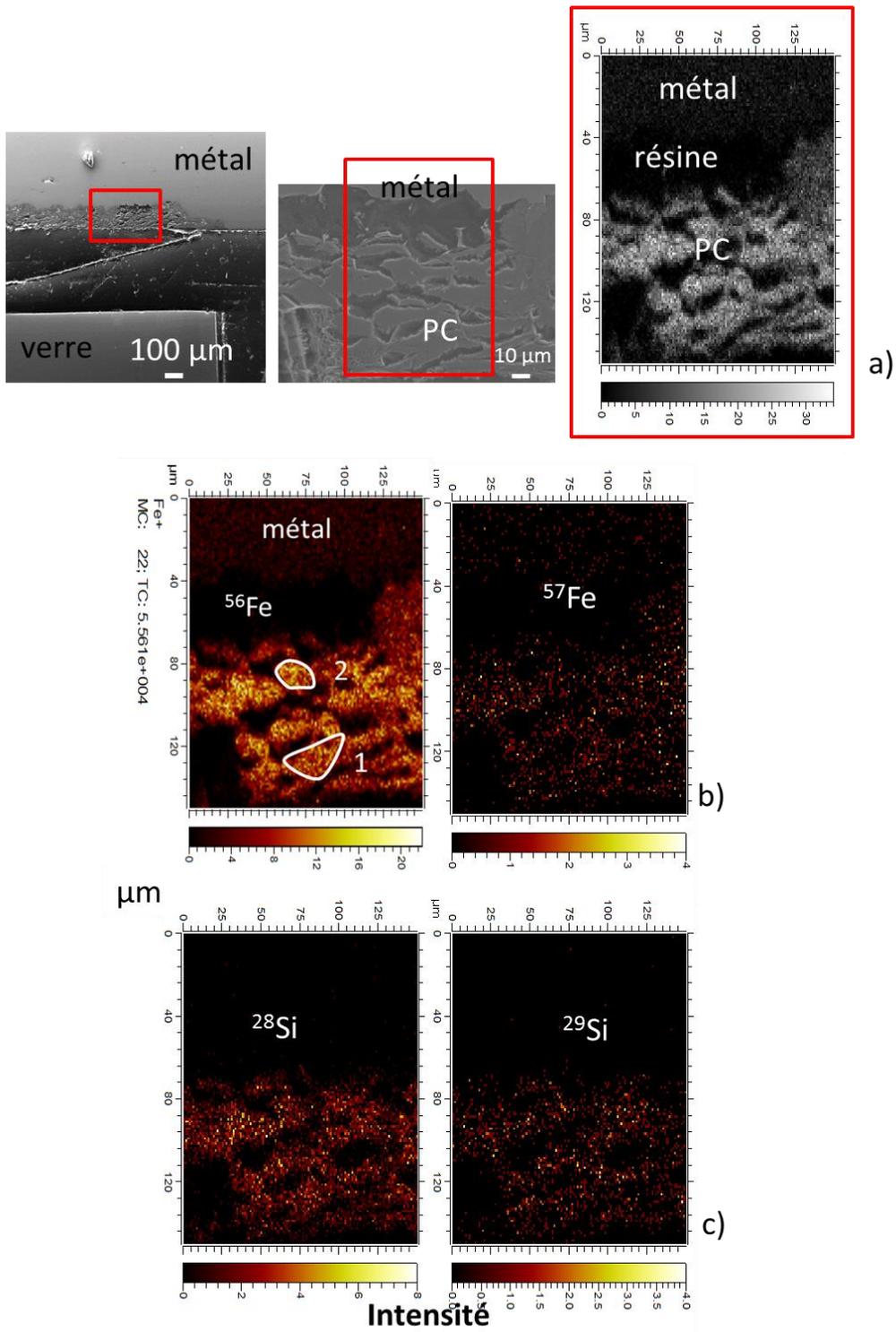


Figure 56 : analyses isotopiques ToF SIMS des PC non adhérents au métal de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) micrographies MEB pour le repérage de l'emplacement analysé. (b) cartographies du ^{56}Fe et ^{57}Fe . (c) cartographies du ^{28}Si et ^{29}Si

Tableau 30 : teneurs isotopiques mesurées dans les parties 1 et 2 (pour PC1 et PC2 respectivement) de la Figure 56

Pourcentage isotopique	PC1	PC2	métal
$^{28}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	78,5	79,5	n.d.
$^{29}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	18,7	17,4	n.d.
$^{30}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	2,8	3,1	n.d.
$^{57}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	2,4	2,9	3,1
$^{56}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	92,6	91,6	90,4
$^{54}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	5,0	5,5	6,5

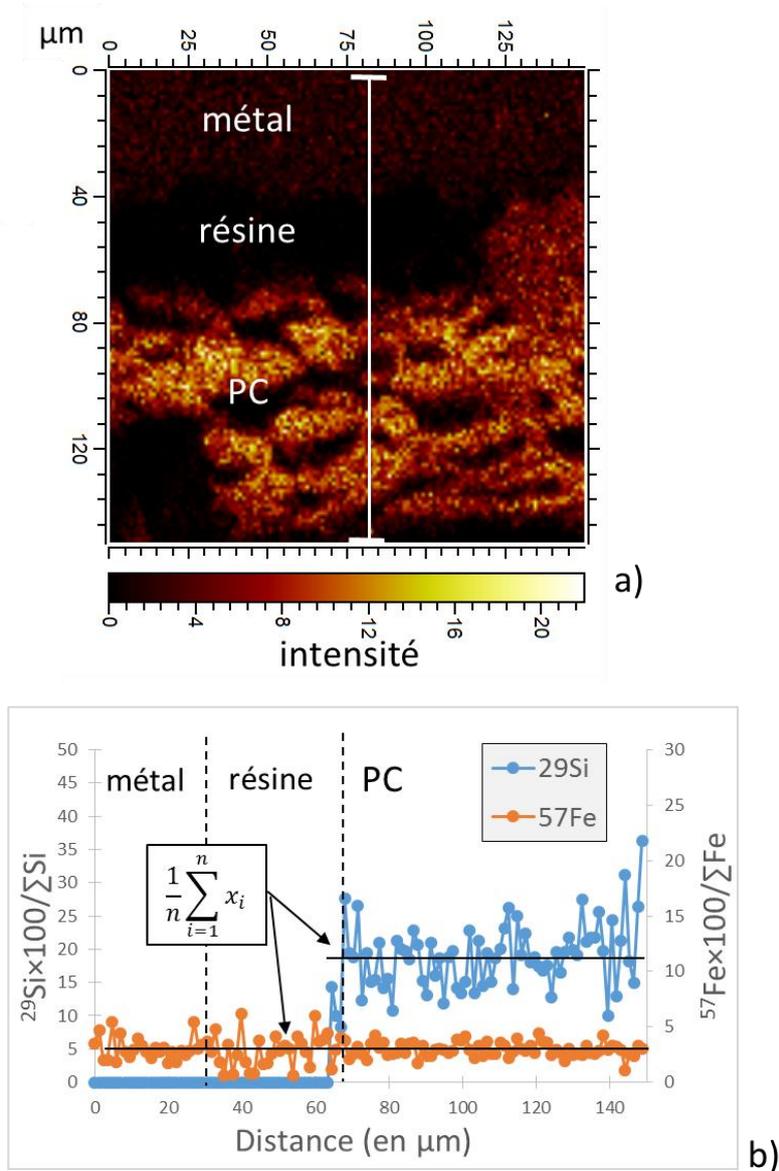


Figure 57 : (a) cartographie du ^{56}Fe et localisation du profil isotopique. (b) profil des teneurs isotopiques du ^{29}Si et du ^{57}Fe dans les PC de la zone A de l' « Expérience intégrale ». Les lignes noires continues informent des moyennes, établies à 18,6% pour le ^{29}Si et 2,8% pour le ^{57}Fe

Deux lames FIB destinées aux observations STXM et MET ont été prélevées dans la zone des PC (Figure 58). La lame FIB numéro 1 (Figure 58) présente une épaisseur de 1 μm , qui permet de sonder l'environnement chimique du Si au STXM. La lame 2 (Figure 59) est une lame d'épaisseur mixte. Celle-ci présente également une épaisseur de 1 μm mais une fenêtre d'amincissement à 100 nm a été réalisée sur celle-ci afin de permettre des investigations au seuil du fer. Ainsi la valence du fer pourra être déterminée par STXM sur la même lame dans les carbonates de fer (précipités en aiguille) et dans les silicates de fer. De même cette épaisseur de 100 nm autorise les investigations en MET.

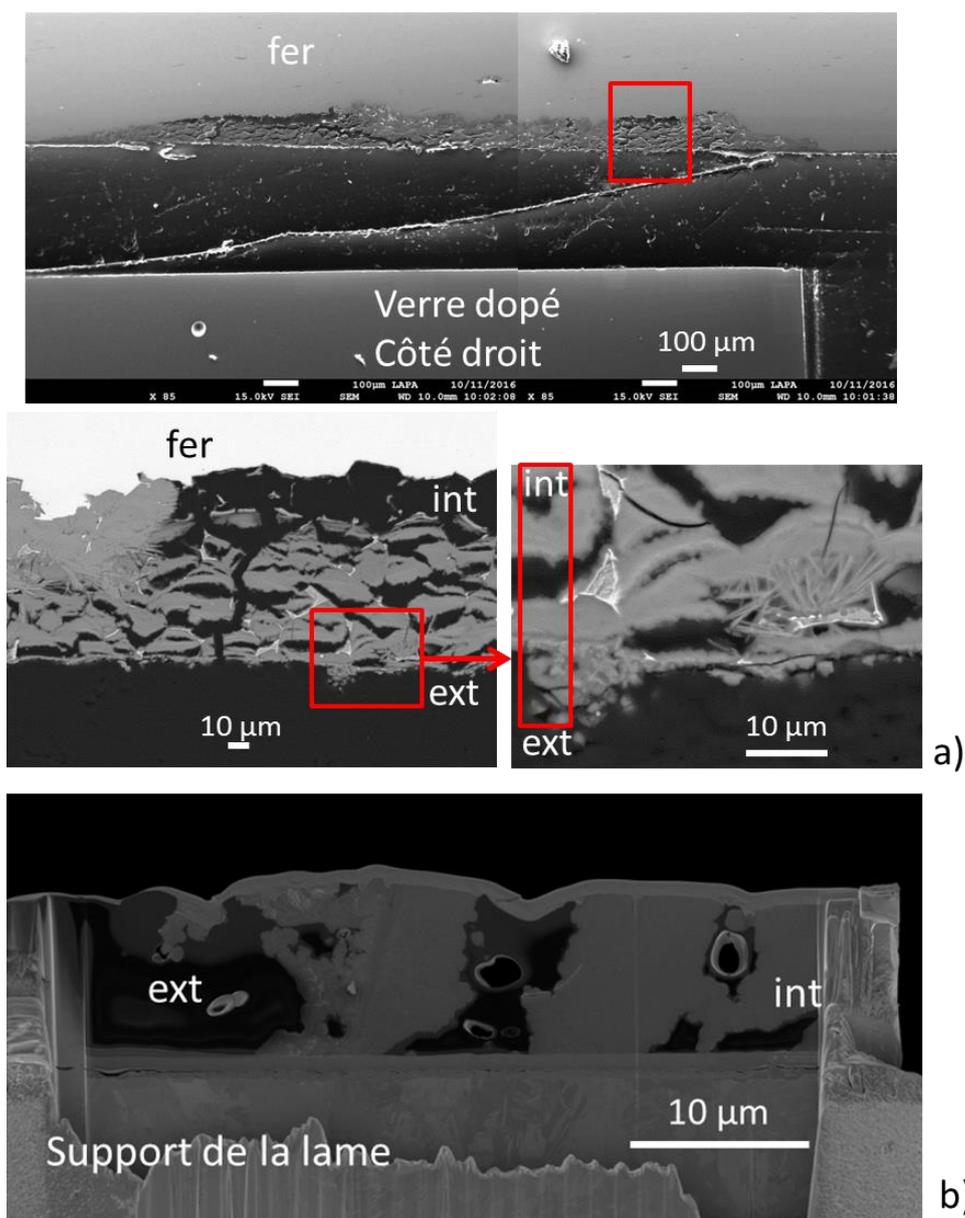


Figure 58 : (a) emplacement de la lame FIB numéro 1. (b) lame FIB numéro 1 taillée dans les PC de la zone A de l' « Expérience intégrale »

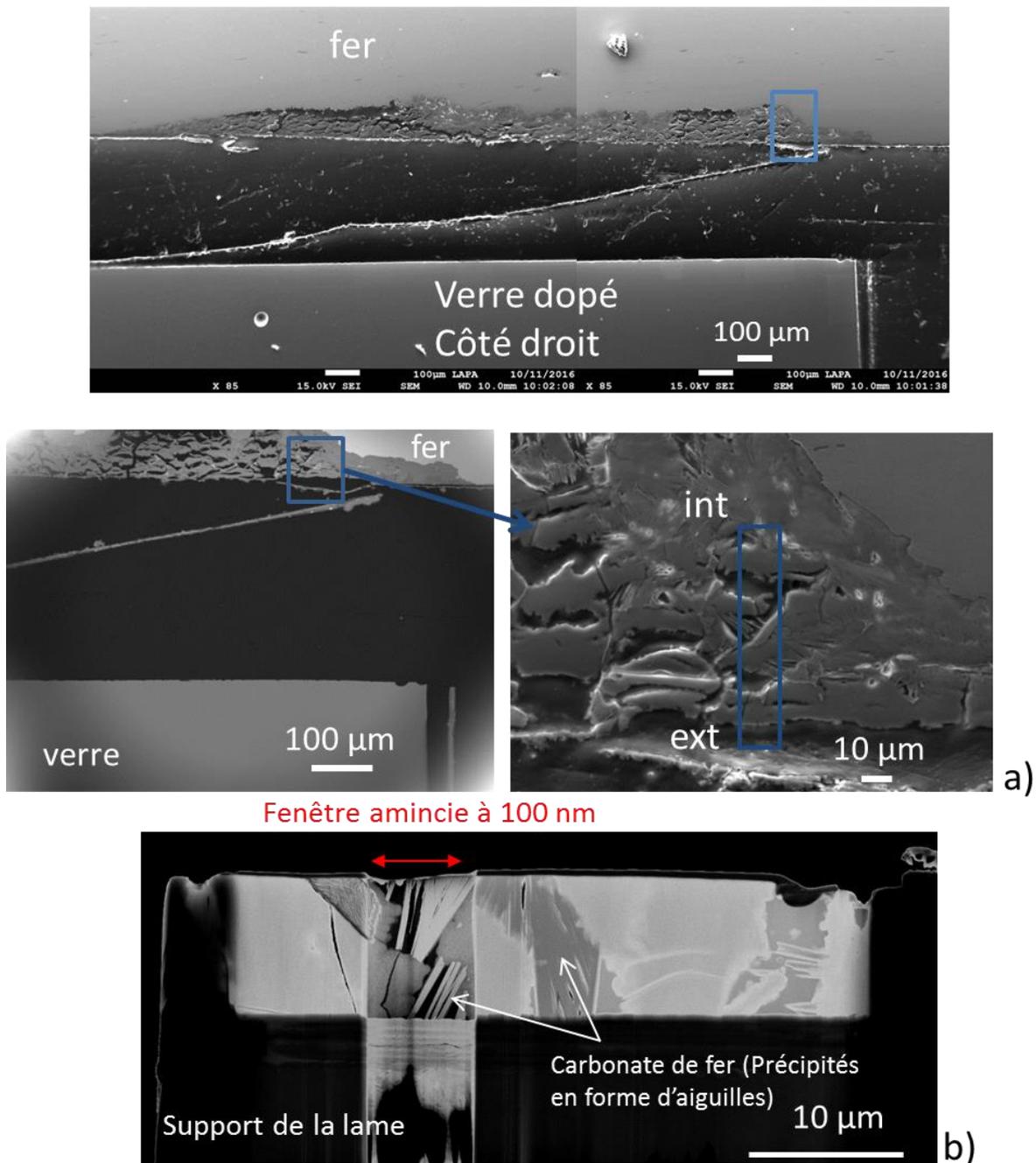


Figure 59 : (a) emplacement de la lame FIB numéro 2. (b) présentation de la lame FIB (en STEM) numéro 2 et localisation de la fenêtre d'amincissement à 100 nm d'épaisseur

Quatre spectres au seuil du Si ont été obtenus sur la lame 1 (Figure 60) dans les zones contenant cet élément en teneurs significatives. Ces quatre spectres présentent un aspect similaire et structuré. Leur superposition permet de mettre en évidence leur ressemblance. Les oscillations aux positions A, C et D observées sur les références de silicates y sont présentes, tandis que l'oscillation en B est absente. Ainsi, une comparaison qualitative avec la base de données des références de silicate privilégiée, à ce stade, le groupe des smectites (nontronite, montmorillonite, hectorite). En effet, seules ces phases

montrent la présence des oscillations A, C et D et l'absence de l'oscillation B. A noter également que les intensités des oscillations C et D sont équivalentes.

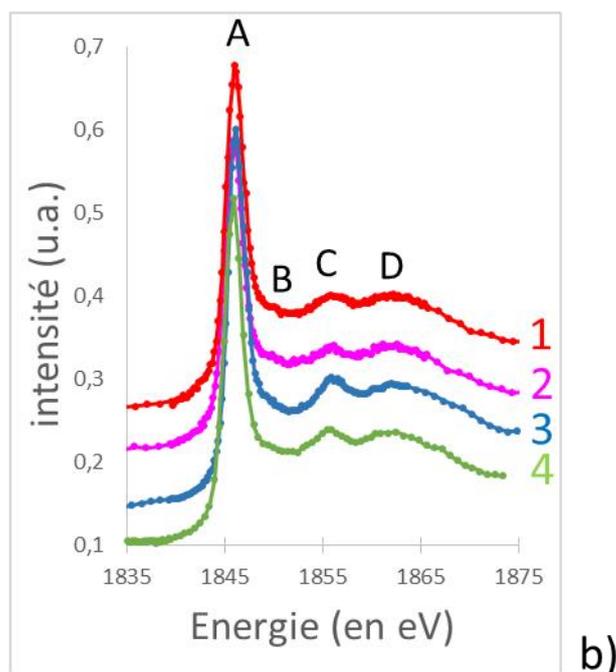
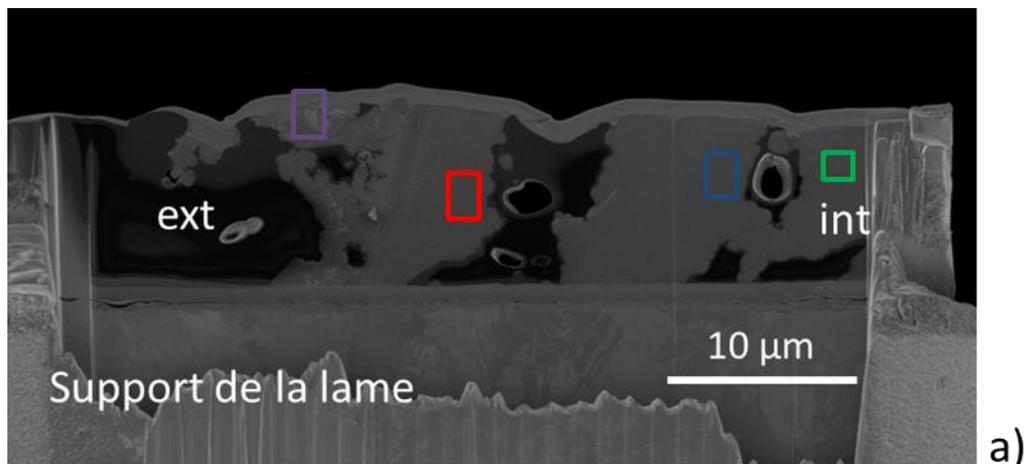


Figure 60 : spectres STXM au seuil K du silicium obtenus dans les PC du fer de la lame FIB numéro 1. La couleur des spectres, associée à celle des rectangles, matérialise l'emplacement de l'analyse

L'utilisation de deux phases de référence permet d'obtenir la meilleure corrélation entre les spectres expérimentaux et les spectres modèles. Il s'agit de la nontronite Garfield et du spectre de SiO₂ amorphe. Les paramètres des décompositions ($R^2 \geq 0,98$, $\chi^2 \leq 0,4$) sont corrects. Un exemple de décomposition est donné en Figure 61 avec la superposition du spectre expérimental bleu de la Figure 60 et le spectre modèle. Ces 2 spectres sont similaires en termes d'intensité et de position en énergie. Les résultats des régressions linéaires sont également similaires pour chaque spectre

(Tableau 31) et indiquent une proportion de 96 à 97% de nontronite et 3-4% de SiO₂ amorphe. A noter que, bien que sa contribution soit minime, l'utilisation du spectre de verre SON68 pour décomposer le SiO₂ amorphe est indispensable pour obtenir une décomposition satisfaisante. Les résultats au seuil du Si obtenus sur la lame 2 sont en tous points comparables et sont présentés en annexe 8 (Figure 137).

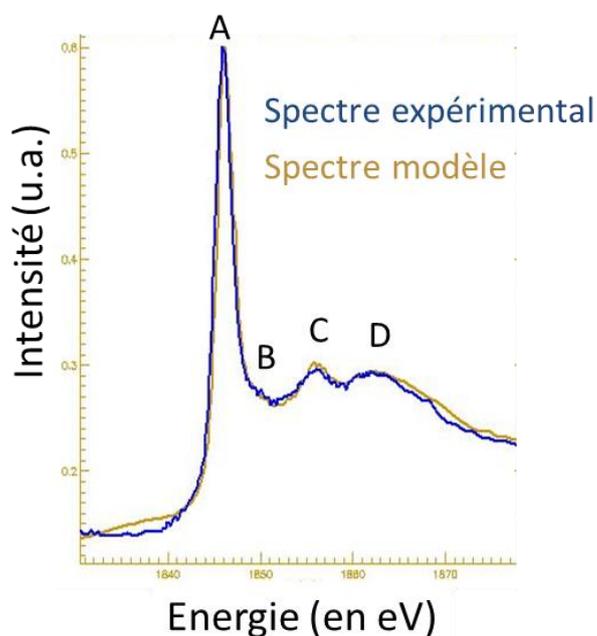


Figure 61 : superposition d'un spectre expérimental (ici le bleu de la Figure 60) et du spectre modèle en marron

Tableau 31 : résultats des décompositions de chacun des spectres présentés en Figure 61

spectres	décomposition	R ²	chi ²	épaisseur totale (en nm)
1	97% nontronite + 3 % SiO ₂ amorphe	0,991	0,016	669
2	96% nontronite + 4 % SiO ₂ amorphe	0,975	0,037	592
3	97 % nontronite + 3 % SiO ₂ amorphe	0,985	0,037	763
4	97 % nontronite + 3 % SiO ₂ amorphe	0,98	0,028	668

La valence du fer des PC est déterminée sur cette lame via des analyses STXM au seuil L, présentées en Figure 62, Tableau 31 et Figure 63. Ces investigations sur la fenêtre amincie de la lame 2 ont permis d'obtenir la cartographie de la valence du fer entre les zones de ferro-silicates et les aiguilles de carbonates. Pour ce faire, la méthodologie proposée par Bourdelle et al (cf. méthodologie) a été suivie. Sur la cartographie quantitative du redox du fer (Figure 62), les carbonates de fer contiennent 75% de Fe^{II} environ. A l'inverse, les silicates de fer montrent une valence Fe^{II}/Fe_{total} proche de 25%.

Cette valeur est compatible avec la présence de nontronite, phyllosilicate de valence Fe^{III} , suggérée par l'examen du seuil du Si. Cependant la proportion de Fe^{II} y est importante, plus du double de la valeur trouvée pour la CA du verre, constituée également de nontronite. Les spectres STXM au seuil du fer de la Figure 63 permettent de préciser la valence du fer dans les carbonates (spectre rouge) et dans la nontronite (en vert). La valence $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ est indiquée sur chacun de ces 2 spectres en appliquant le protocole détaillé en méthodologie (comparaison avec des références de PC représentatifs du fer aux valences pures Fe^{II} et Fe^{III}). Avec 80% de Fe^{II} pour les carbonates et 80% de Fe^{III} pour la nontronite, ces valeurs correspondent à celles suggérées par la cartographie quantitative de la valence du fer de la Figure 62.

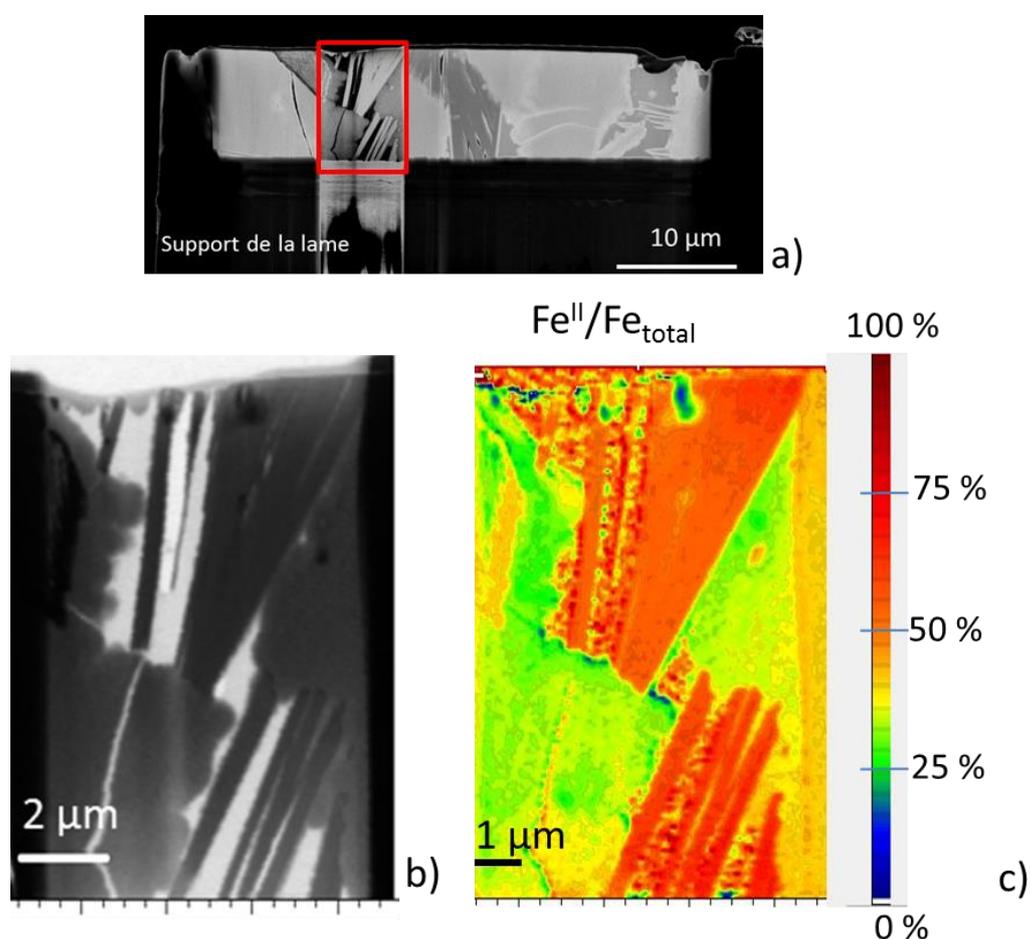


Figure 62 : Résultats STXM au seuil L du fer dans les PC de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) repérage de la partie amincie à 100 nm d'épaisseur de la lame FIB analysée (rectangle rouge). (b) zoom sur la partie cartographiée. En c, cartographie quantitative de la valence du fer.

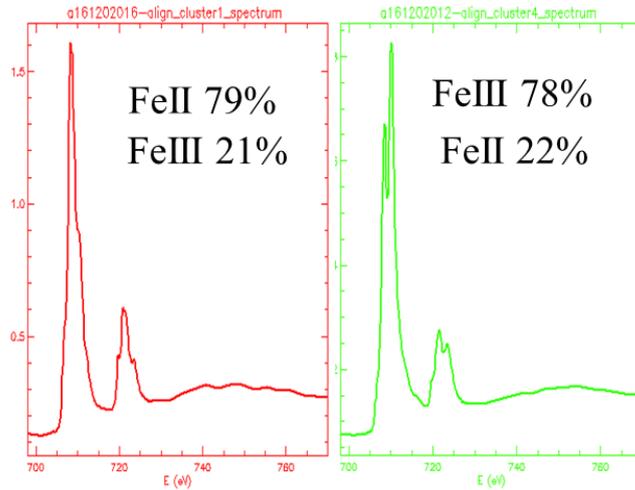


Figure 63 : spectres STXM au seuil du fer obtenus dans les carbonates (spectre rouge) et les silicates (spectre vert) des PC de la zone A de l' « Expérience intégrale »

La Figure 64 présente les résultats MET obtenus dans les PC de la zone A. Le cliché de diffraction (Figure 64-c) obtenu dans la zone identifiée comme de la nontronite par les analyses STXM permet de juger du caractère amorphe ou peu structuré de la phase. En effet il n'a pas été possible, dans cette zone, d'obtenir un cliché qui témoigne d'une structure cristalline.

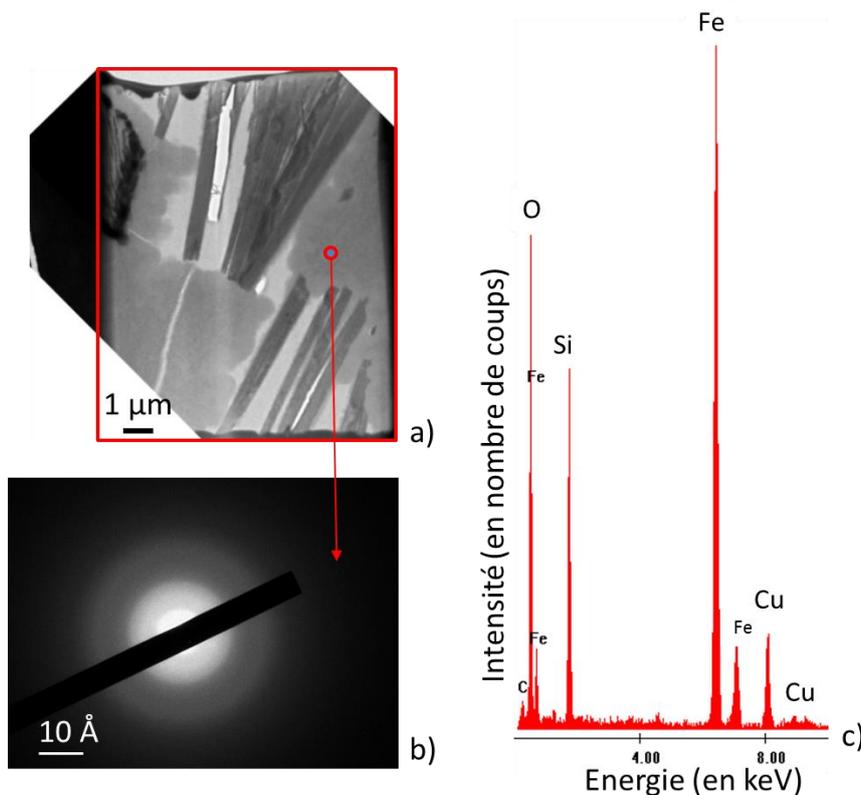


Figure 64 : (a) image MET de la partie amincie de la lame à 100 nm dans les PC de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (b) cliché de diffraction obtenu en MET dans la phase associée à la nontronite. (c) mesure chimique MET-EDS

1.3.2 Corrosion du fer, zone B

Les analyses microRaman réalisées sur le PC de la zone A (Figure 65) révèlent la présence de carbonate de fer. Les bandes de vibration situées à 1080 cm^{-1} et 1088 cm^{-1} témoignent de la présence de sidérite et sidérite calcinée respectivement (Saheb 2009). Il est possible que la bande de vibration à 1071 cm^{-1} soit associée à la chukanovite (Saheb et al. 2011). Cependant ce pic pourrait correspondre à du bruit.

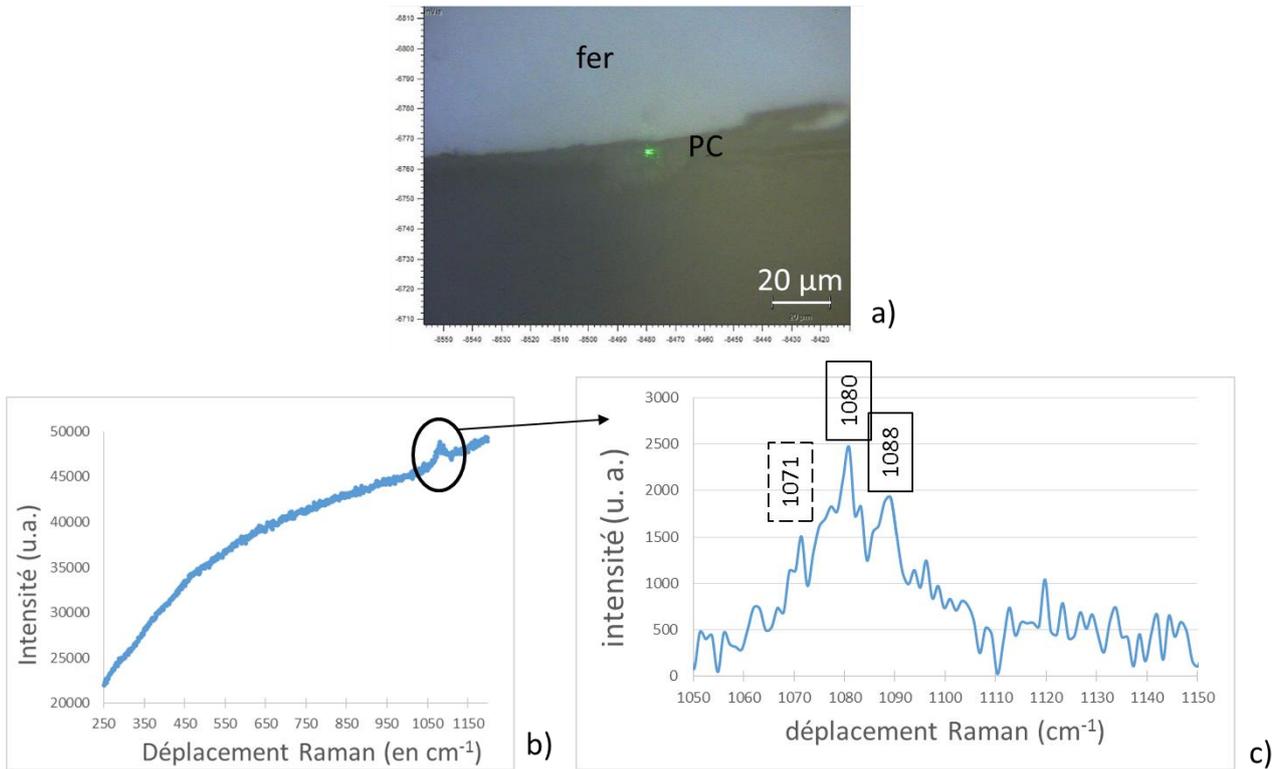


Figure 65 : (a) localisation du pointé (en vert) μ Raman dans les PC du fer de la zone B de l'« Expérience intégrale ». (b) spectre associé. (c) spectre entre 1050 cm^{-1} et 1150 cm^{-1}

Les PC de la zone B ont été observés en MEB-FEG (Figure 66, Figure 67 et Tableau 32). Ils semblent plus compacts que ceux de la zone A. Ils sont également plus fins : l'épaisseur moyenne des PC est de $5\ \mu\text{m}$, avec des valeurs qui n'excèdent pas $10\ \mu\text{m}$. Les analyses EDS (Figure 67) montrent que les deux éléments majoritaires des PC sont le fer et l'oxygène, avec la présence non négligeable de calcium (13% massique, Tableau 32). Le Si n'est pas détecté dans les PC de la zone B.

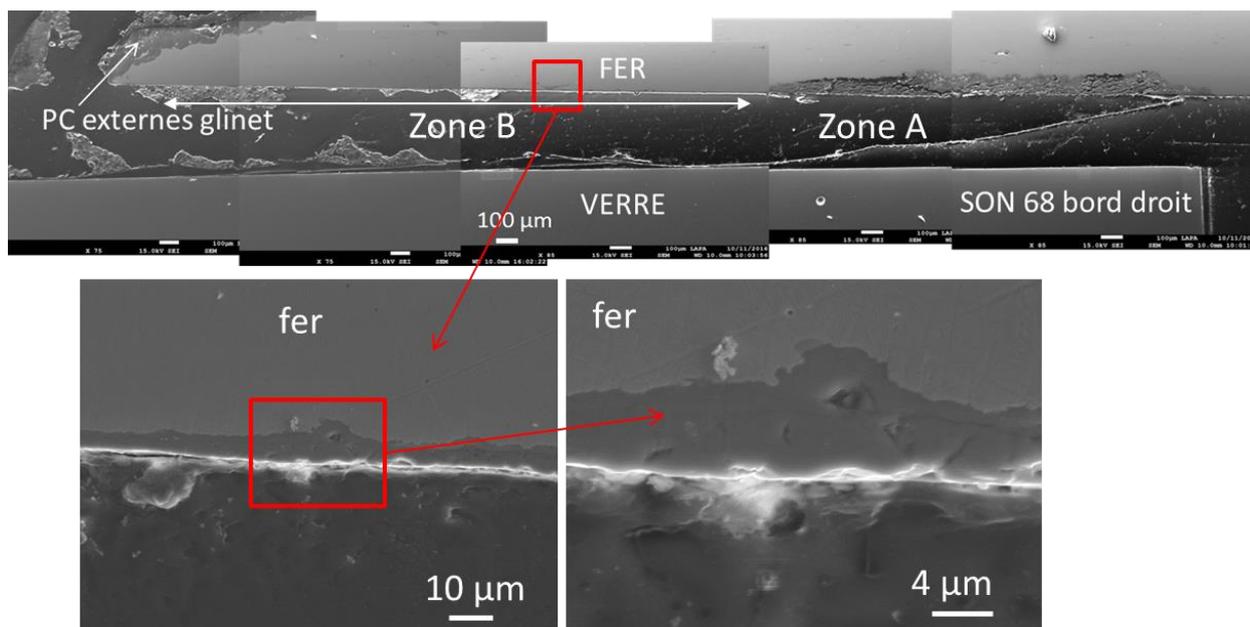


Figure 66 : micrographies MEB-EDS des PC de la zone B de l' « Expérience intégrale »

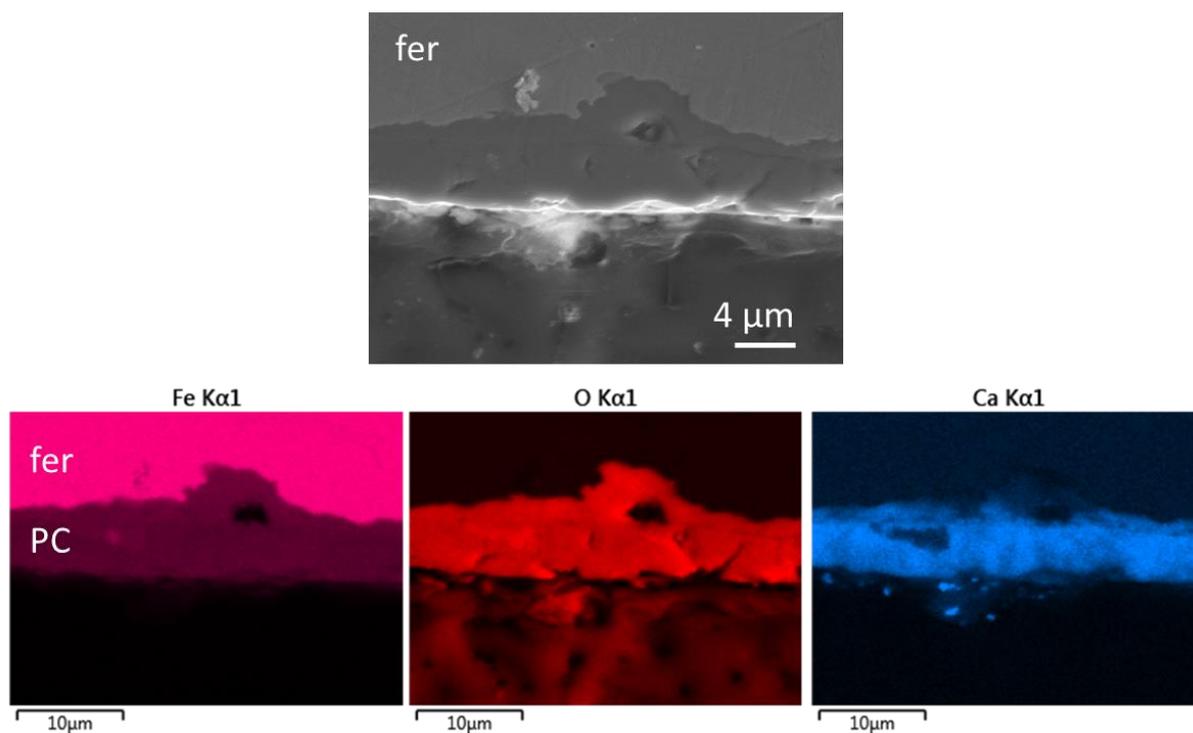


Figure 67 : cartographies EDS des PC de la zone B de l' « Expérience intégrale »

Tableau 32 : composition (en %_{mass}) des PC de la zone B de l' « Expérience intégrale »

O	Al	Si	Ca	Fe	S	Σ
32	n.d.	n.d.	13	52	0,6	97,6

En résumé, les caractérisations des PC à l'interface avec le verre dopé ont mis en évidence l'hétérogénéité des PC contenant, ou non, du silicium. La zone A contient des produits de corrosion de 100 à 135 µm d'épaisseur ce qui traduit une vitesse de corrosion plus élevée que la zone B, où l'épaisseur des PC ne dépasse pas 10 µm pour une valeur moyenne de 5 µm. De plus les PC de la zone A sont enrichis en Si, avec un rapport Fe/Si proche de 2,5. Une certaine proportion de ^{29}Si , qui provient du verre dopé, est retrouvé dans ces PC autour de 18% contre 79% pour le ^{28}Si ce qui tend à prouver qu'une part du Si provient du verre. Ainsi, alors que la zone B ne contient que des carbonates de fer (sidérite), la zone A est constituée de nontronite correspondant à 75% de Fe^{III} et des précipités en aiguilles de chukanovite constitués de 75% de Fe^{II} .

1.4 Résumé des résultats l'expérience intégrale

L'interface du verre SON68 dopé, altéré au regard du fer, présente 2 faciès d'altération, appelés zone A et zone B. Elles se distinguent par la présence de PC épais et d'une CA constituée d'un seul bloc pour la zone A, et de PC plus fins et d'une CA lamellaire pour la zone B.

L'épaisseur de la CA de la zone A mesure 5 à 10 µm. Cette CA s'est détachée du verre sain probablement lors de la préparation de l'échantillon. Les rapports Si/Zr et Fe/Si sont de 4,4 et 2 respectivement. Elle est constituée de seulement 20% de ^{29}Si et 3,5% de ^{57}Fe tandis que le verre sain en contenait 54% et 100% respectivement, suggérant le fait que la CA est composée de Si et de Fe provenant d'une autre source que le verre. De la nontronite, $(\text{Na,Ca})_{0,3}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})^{10}$, à hauteur de 82 à 92%, constitue cette CA avec une part de SiO_2 amorphe (8 à 18%) relatif au réseau vitreux. Le Fe détecté dans la CA présente 80 à 90% de Fe^{III} , contre 100% dans le verre sain. Les PC de 100 µm d'épaisseur moyenne sont constitués de chukanovite, un carbonate de fer dépourvu de silicium et de nontronite, où le rapport Fe/Si = 2,5. Le rapport isotopique du Si de la nontronite est de 19% de ^{29}Si ce qui suggère qu'une part de Si provient de l'altération du verre. La quasi-totalité du fer contenu dans les PC, soit 93%, est du ^{56}Fe . Une part plus faible que dans la CA de SiO_2 amorphe est détectée, de l'ordre de 3% (contre 8 à 18% pour la CA). La nontronite des PC contient 80% de Fe^{III} . Elle ne diffracte pas les électrons, contrairement à celle de la CA.

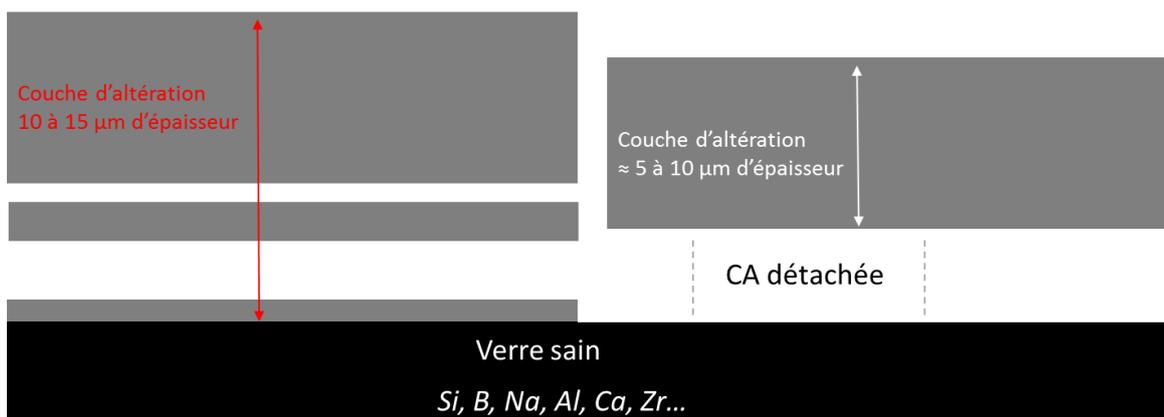
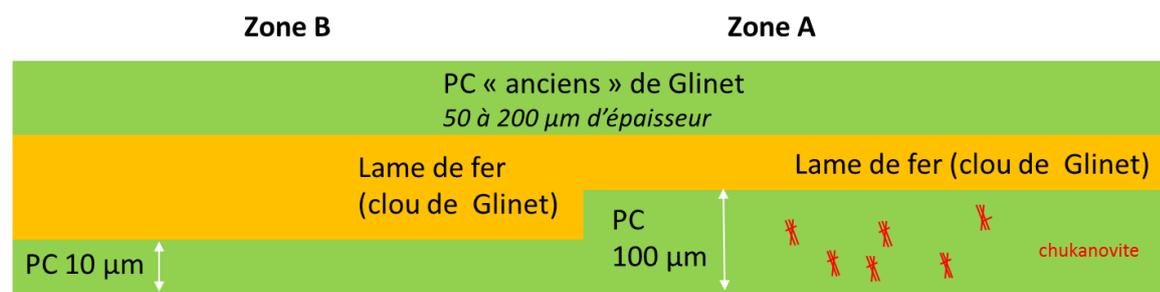
La CA de la zone B présente une structure lamellaire d'épaisseur totale allant de 10 à 15 µm. Plus les lamelles sont éloignées du verre sain, plus elles sont épaisses (jusqu'à 4 ou 5µm). En revanche lorsqu'elles sont très proches du verre elles sont submicrométriques. Qu'elles soient proches ou éloignées, les lamelles ont des rapports Si/Zr et Fe/Si quasiment égaux, établis à 3 et 2

¹⁰ Formule chimique théorique donnée par le site internet webmineral.com

respectivement. Les plus éloignées ont une signature isotopique semblable à celle de la CA de la zone A (19% ^{29}Si et 90% de ^{56}Fe) traduisant l'existence de plusieurs sources de silicium et d'une source de fer autre que celle du verre. Les analyses STXM suggèrent qu'elles sont constituées de nontronite (82 à 88%) et de SiO_2 amorphe (12 à 18%). En revanche les lamelles proches du verre ont une signature isotopique en Si semblable à celle du verre sain, ce qui n'est pas le cas pour le fer puisque 50% du fer correspond à du ^{56}Fe alors que le verre sain en est dépourvu. Ces lamelles au contact du verre sont faites de nontronite à hauteur de 75% contre 25% de SiO_2 amorphe. La valence du fer mesurée par STXM, est Fe^{II} de 50 à 60%. Les PC du fer de la zone B sont nettement plus fins que ceux de la zone A, puisqu'ils n'excèdent pas 10 μm pour une valeur moyenne de 5 μm . Ils ne contiennent pas de Si et correspondent à de la sidérite parfois calcifiée.

Il est important de noter que la CA du verre non dopé, en regard du fer, n'est pas enrichie en ^{29}Si (cf. annexe 9), et présente une teneur en ^{29}Si proche de l'abondance naturelle. De ce fait, le ^{29}Si qui provient de l'altération du verre dopé n'est pas parvenu jusqu'au verre non dopé. Cela peut s'expliquer par la présence d'une épaisse couche d'argilite de 1 cm d'épaisseur, qui sépare les 2 morceaux de verre (Figure 138), et qui se comporte comme une barrière de diffusion du Si. Par conséquent, on estime que le ^{28}Si qui provient de l'altération du verre non dopé n'est pas parvenu jusqu'au verre dopé, ne venant pas générer un biais dans la mesure et l'interprétation de la teneur isotopique de la CA du verre dopé et des PC en regard.

La Figure 68 résume les observations de l' « Expérience intégrale » sous forme de schéma simplifié.



Zone B

- Fer corrodé
- PC de sidérite (parfois calcifiée)
- Si absent

CA lamellaire

- Épaisseur totale : 10 à 15 µm
- Verre altéré : absence de Na
- Si/Zr = 3
- Fe/Si = 2

• Lamelles éloignées du verre

Nontronite (80 à 90%)
+ Si amorphe (10 à 20%)
19% ²⁹Si et 91% ⁵⁶Fe

• Lamelles proches du verre

Nontronite (75%)
+ Si amorphe (25%)
50 à 60% de Fe^{II}
19% ²⁹Si et 91% ⁵⁶Fe

Zone A

- Fer corrodé
- PC de chukanovite (aiguilles) sans Si
- Si présent dans les PC, Fe/Si = 2,5
- 20% ²⁹Si et 91% ⁵⁶Fe
- Nontronite (97%) + amorphe (3%)
- Verre altéré : absence de Na
- CA détachée du verre
- Si/Zr = 4,4
- Fe/Si = 2
- Fe^{III} dans la CA (80 à 90%)
- Nontronite (80 à 90%) + Si amorphe (10 à 20%)
- 19% ²⁹Si et 91% ⁵⁶Fe

Verre sain

- 100% Fe^{III}
- 52% ²⁹Si et 96% ⁵⁷Fe

Figure 68 : schéma du faciès d'altération de l' « Expérience intégrale »

2. Système « MVE »

2.1 Présentation du système « MVE »

2.1.1 Description macroscopique

La Figure 69 présente le système « MVE » avant et après découpe permettant d'obtenir la coupe transversale sur laquelle sont réalisées les caractérisations micro et nanométriques.

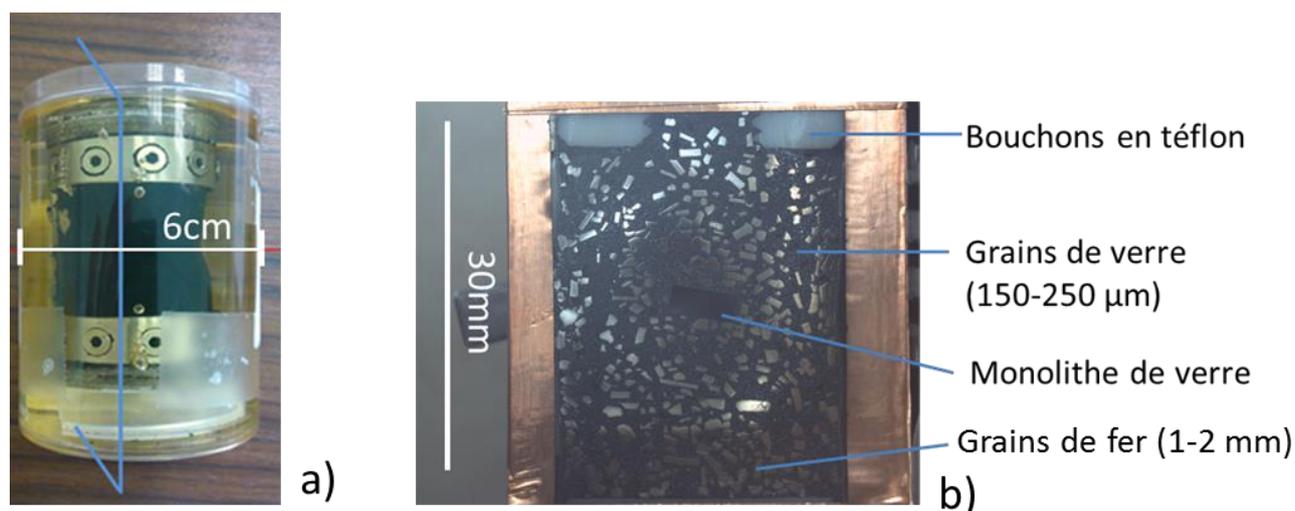


Figure 69 : système « MVE ». (a) avant découpe. (b) coupe transversale obtenue après découpe selon l'axe bleu

Les teintes brillantes (Figure 69-b) correspondent aux grains¹¹ de fer, tandis que ce qui apparaît en noir est attribué aux grains¹² de verre. A noter qu'un monolithe de verre est présent au centre.

2.1.2 Variabilité du système

Une première série d'observations MEB-FEG permet de visualiser l'hétérogénéité des faciès d'altération du verre, en fonction de la localisation dans l'échantillon (Figure 70). Trois zones différentes peuvent ainsi être identifiées. L'épaisseur de la CA dans la zone 1 est comprise entre 5 et 15 μm. Celle de la zone 2 n'excède pas 8 μm, tandis que celle de la zone 3 est parfois supérieure à 50 μm. Par ailleurs, la zone 1 est différente dans le sens où des précipités en forme d'aiguilles semblent se former à partir du fer pour atteindre progressivement la surface de la CA, ce qui n'est pas le cas pour les autres zones. La zone 2, en termes de surface, représente 70% environ. La zone 1, arrive en seconde position. Elle représente 20% environ de la surface totale et se retrouve surtout au niveau des bords inférieurs, droit et gauche de l'échantillon. Enfin la zone 3 est très localisée, elle représente

¹¹ Terme proposé par les documents techniques de l'Andra

¹² Terme proposé par les documents techniques de l'Andra

10% seulement de la surface. Ce faciès d'altération se retrouve lorsque les grains de verre sont très proches du panier en inox aux extrémités gauche et droite de l'échantillon. Ces 3 zones sont caractérisées par la suite, en commençant par la plus représentative.

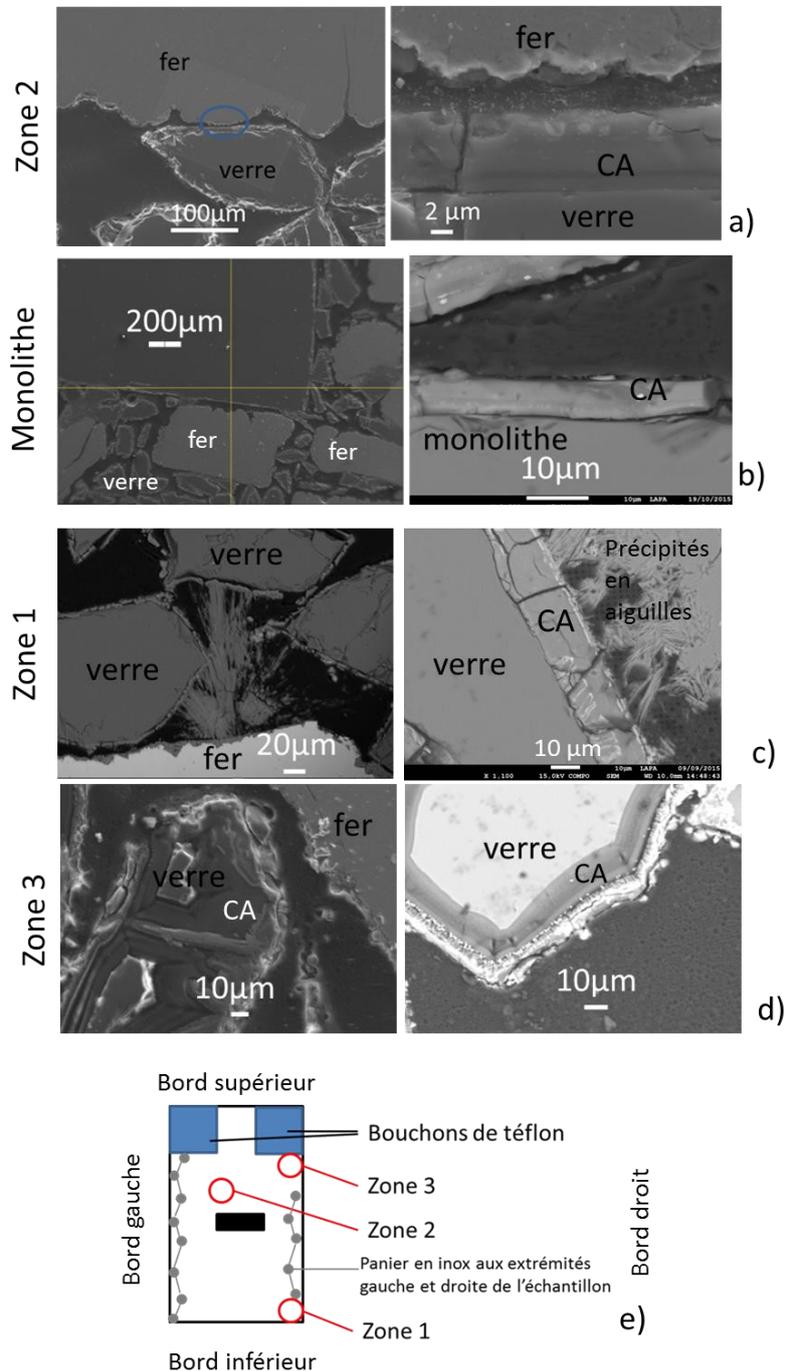


Figure 70 : observations micrométriques au MEB-FEG du système « MVE ». (a) micrographie MEB en électrons secondaires de l'altération représentative de la zone 2. (b) altération du monolithe de verre (à gauche électrons secondaires et à droite électrons rétrodiffusés). (c) altération de la zone 1 (en électrons rétrodiffusés). (d) altération du verre de la zone 3 (à gauche électrons secondaires et à droite électrons rétrodiffusés). (e) schéma de la coupe transversale de « MVE » et localisation des différentes zones.

2.1.3 Caractérisations de la zone 2

La Figure 71 présente les principales observations MEB-EDS sur la zone 2, c'est-à-dire le faciès d'altération verre/fer le plus présent. Ici la distance grains de verre/grains de fer est inférieure à 10 μm . La délimitation de la CA du verre sain se fait grâce à la cartographie élémentaire du Na, cet élément étant l'un des témoins de l'hydratation du verre. Le rapport Si/Zr mesuré dans la CA (rectangle 1 sur la Figure 71 et Tableau 33) est proche de 5, contre 10 dans le verre sain. Ceci traduit la perte de Si dans la CA par rapport à la matrice de verre. La ligne bleue en pointillés sépare en 2 parties la CA. La partie la plus interne, au contact du verre sain, contient plus d'Al et de Zr que la partie externe. La partie externe contient des précipités de Ca associés au La, Ce et Nd. Les deux parties contiennent des teneurs importantes en fer. Il semble présent en plus forte proportion dans la partie externe. Le profil de composition mesuré par EDS (Figure 72) met en fait en évidence l'existence d'un gradient de concentration en fer dans toute l'épaisseur de la CA. En externe, le rapport Fe/Si est de 2 environ contre 0,2 en zone interne. La partie interne de la CA mesure 5 μm d'épaisseur et la partie externe 2 μm .

Sur la Figure 71-b on peut localiser les PC du fer par un enrichissement en O et Si et un appauvrissement en Fe (Figure 71, Tableau 33). L'épaisseur des PC n'excède pas 5 μm , mais le Si n'est présent que sur 1 μm d'épaisseur (Figure 72). Le rapport Fe/Si est égal à 6,9. Les analyses μRaman (Figure 73) indiquent la présence de carbonate de fer, en l'occurrence de la chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), comme en témoigne la bande de vibration à 1069 cm^{-1} (Saheb et al. 2011).

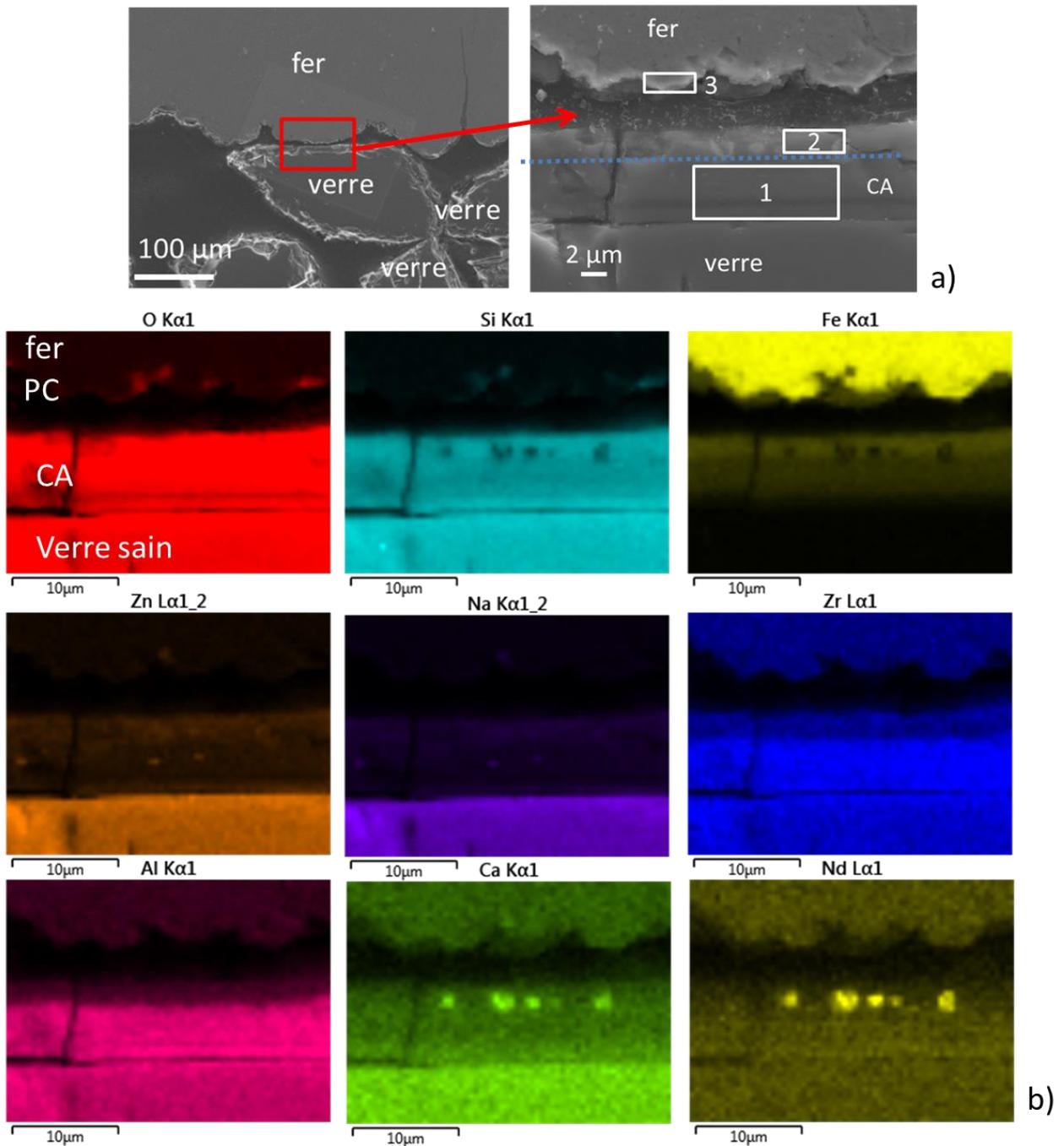


Figure 71 : facies d'altération du fer et du verre de la zone 2 du système « MVE ». Les régions quantifiées en teneur massique correspondent à celles entourées en blanc sur l'image MEB. La cartographie du Ca correspond en tout point à celles du La, Ce et Nd et ne sont donc pas présentées ici

Tableau 33 : analyses chimiques (%_{mass}) dans la CA (régions 1 et 2) et dans les PC (région 3) effectuées dans les rectangles blancs de la Figure 71

régions	Si	Fe	O	Al	Ca	Na	Zr	Zn	Σ
1	23	18	40	4,6	1,4	n.d.	4,7	n.d.	91,7
2	20	30	42	1,1	0,6	n.d.	0,5	4	98,2
3	8	55	28	n.d.	0,6	2	n.d.	n.d.	93,6

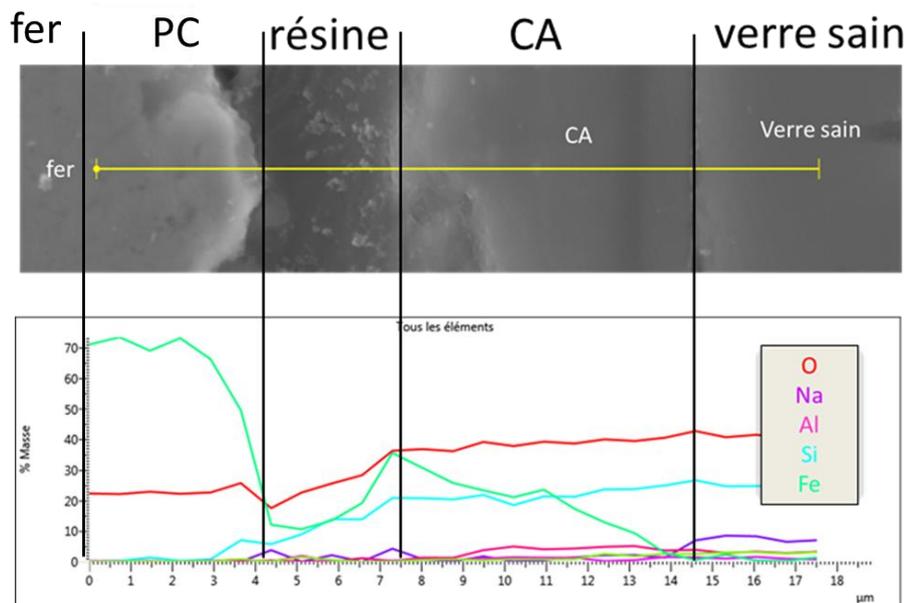


Figure 72 : profil de concentration (%_{mass}) des principaux éléments à l'interface verre/fer de la zone 2 de « MVE »

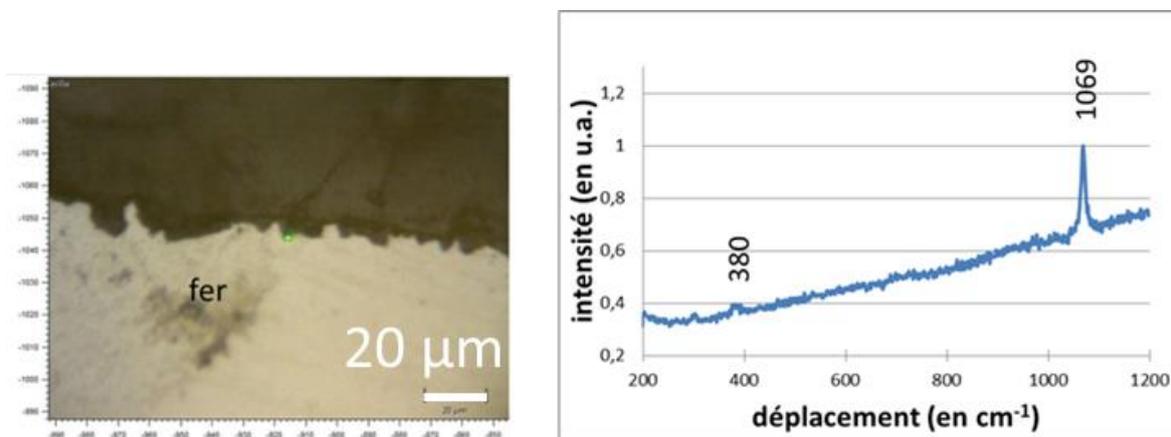


Figure 73 : localisation (à gauche) et du pointé (en vert fluo) μRaman à l'interface fer/PC et (à droite) spectre μRaman indiquant la présence de chukanovite dans la zone 2 du système « MVE »

La présence de fer dans la couche d'altération du verre et la présence de silicium dans les PC pourrait indiquer la présence de silicates de fer, difficilement détectables en Raman. Afin d'obtenir des informations à ce sujet, une lame mince a été prélevée dans cette zone afin de réaliser des analyses STXM. La lame FIB de 1 μm d'épaisseur (Figure 74) est analysée au seuil du Si avant d'être amincie à 100 nm pour étudier le seuil du fer.

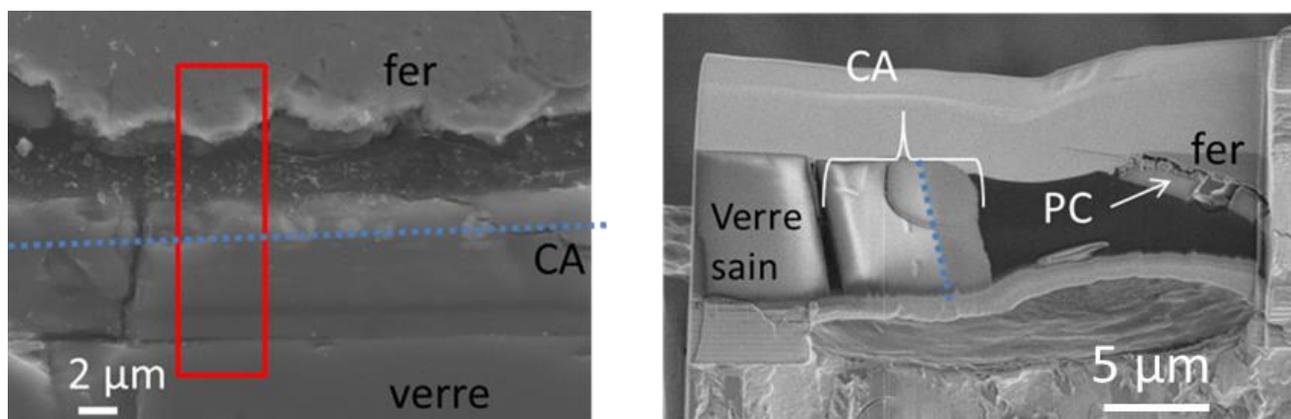


Figure 74 : emplacement (rectangle rouge) de la lame FIB de la zone 2 du système « MVE »

Sur la Figure 75 les cercles rouges indiquent les zones où ont été collectés les spectres STXM au seuil K du silicium dans la couche d'altération et dans les produits de corrosion. Ces deux spectres se ressemblent fortement et diffèrent du spectre de SiO_2 amorphe de référence, ce qui traduit la présence de phases cristallines contenant du Si dans la CA et des PC. Les oscillations aux positions A, C et D observées sur les références de ferro-silicates sont présentes sur les spectres expérimentaux, tandis que l'oscillation en B est absente. Ainsi, une comparaison qualitative avec la base de données des références de silicate privilégiée, à ce stade, le groupe des smectites (nontronite, montmorillonite, hectorite). En effet, seules ces phases montrent la présence des oscillations A, C et D et de l'absence de l'oscillation B. A noter également que les intensités des oscillations C et D sont équivalentes.

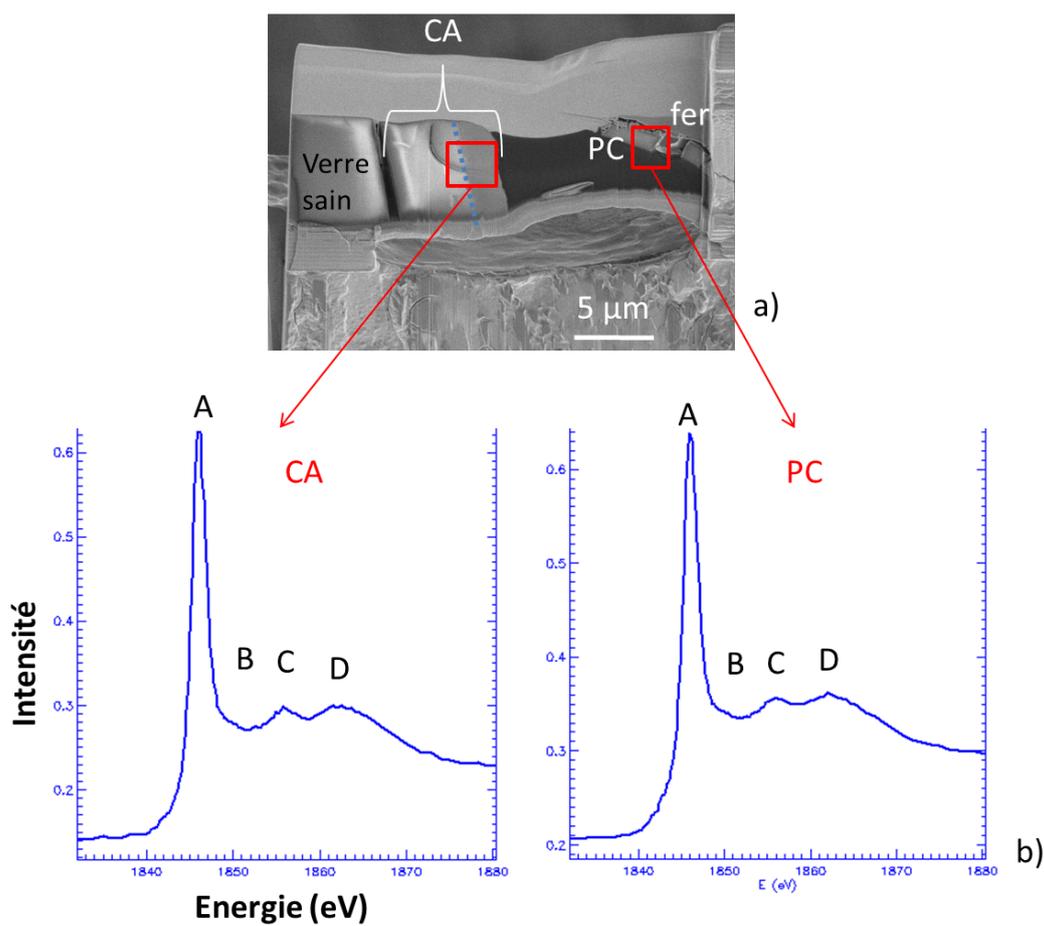


Figure 75 : analyses STXM au seuil K du silicium dans la couche d'altération et dans les produits de la zone 2 du système « MVE ». (a) micrographie de la lame FIB et emplacement (rectangles rouges) des analyses. (b) spectres au seuil du Si issus de la CA et des PC

La Figure 76 et le Tableau 34 présentent les résultats des décompositions des spectres expérimentaux en suivant la procédure décrite dans la partie méthodologie. Différentes combinaisons de phases de référence sont testées et la meilleure décomposition est obtenue avec seulement 2 phases de référence, la nontronite Garfield et le spectre du verre ($R^2 \geq 0,99$, $\chi^2 \leq 0,02$), et les spectres modèles sont en bon accord avec les spectres expérimentaux. Il n'y a pas de décalage en énergie, et les intensités des oscillations C et D sont comparables. La régression linéaire (Tableau 34) indique 98 % de nontronite et 2 % de SiO_2 amorphe pour la CA et 93% de nontronite et 7% de SiO_2 amorphe pour les PC en absorbance.

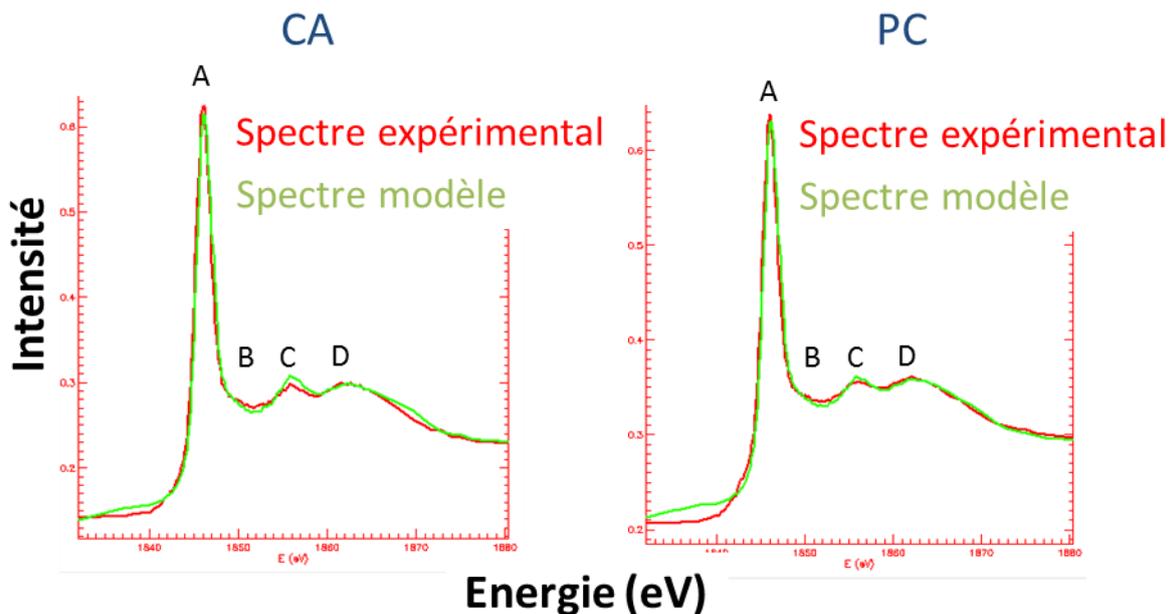


Figure 76 : spectres expérimentaux (en rouge) et spectres modèles (en marron) au seuil K du silicium obtenus en STXM dans la CA (à gauche) et les PC (à droite) de la zone 2 du système « MVE »

Tableau 34 : résultats de la décomposition des spectres au seuil du Si de la Figure 76.

zone	décomposition	épaisseur totale	chi ²	R ²
CA	98 % nontronite + 2 % SiO ₂ amorphe	811 nm	0,020	0,991
PC	93 % nontronite + 7 % SiO ₂ amorphe	636 nm	0,018	0,99

Des analyses STXM sont également réalisées au seuil L du fer (Figure 77) sur la lame FIB préalablement ré-amincie à 100 nm dans la CA et les PC. Deux mesures de la valence du Fe sont effectuées dans la CA. Les 2 spectres sont présentés en Figure 77-b. Bien que le rapport Fe^{II}/Fe^{III} varie pour chacun des spectres, il apparaît que le Fe^{III} est très majoritaire, entre 84% et 91,5%, contre 16% et 8,5% pour le Fe^{II}. Dans les PC, la décomposition par régression linéaire indique un rapport Fe^{II}/Fe^{III} proche de 50/50. A noter que l'analyse des PC par μ Raman n'avait pas permis de détecter la nontronite, détectée en STXM et révélait uniquement la présence de chukanovite, un carbonate de fer de valence Fe^{II}. On sait que cette technique détecte difficilement les ferrosilicates (Schlegel et al. 2008). Le mélange Fe^{II}/Fe^{III} détecté en STXM dans les PC est donc vraisemblablement dû à la présence concomitante de nontronite (Fe^{III}) et de chukanovite (Fe^{II}).

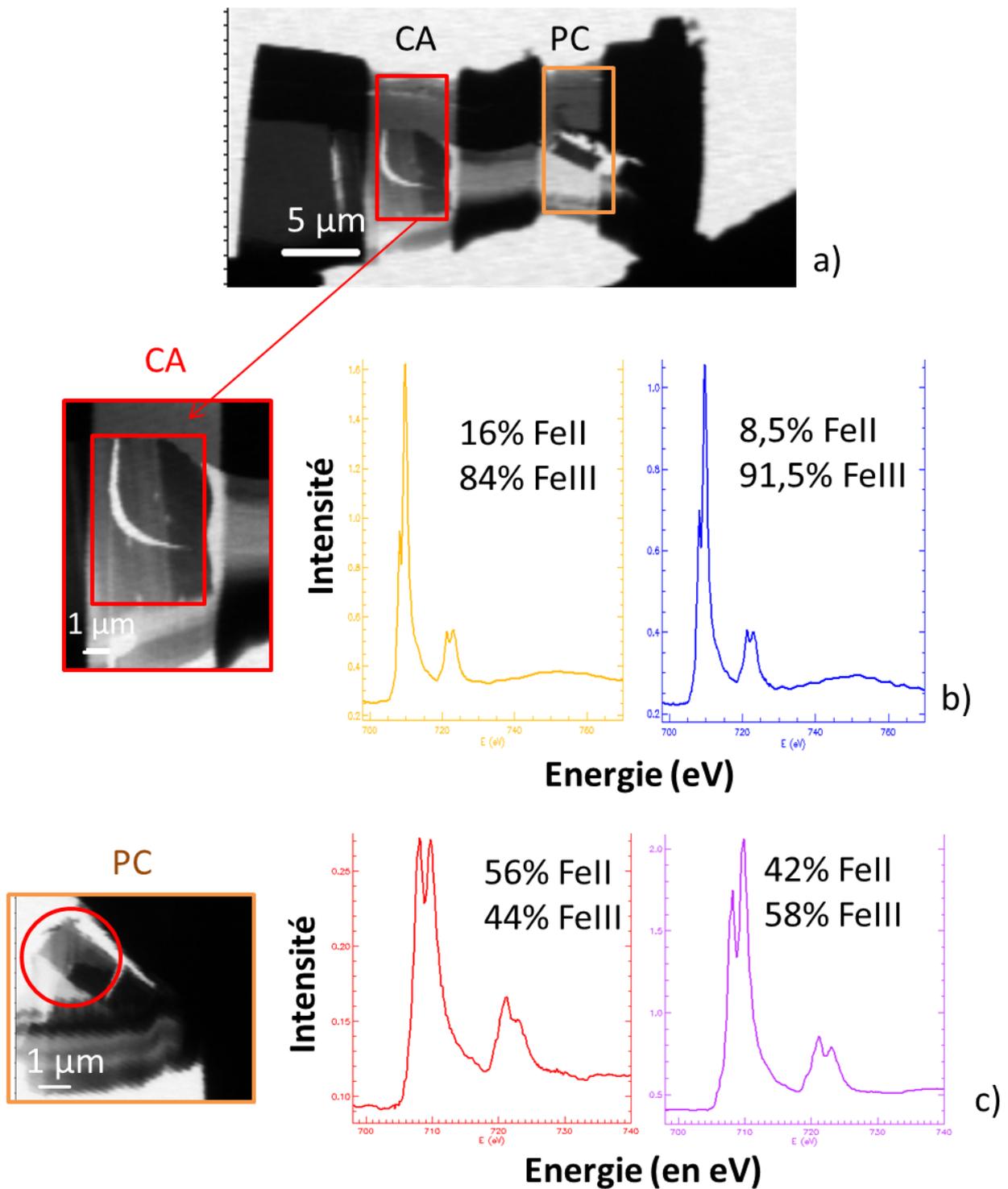
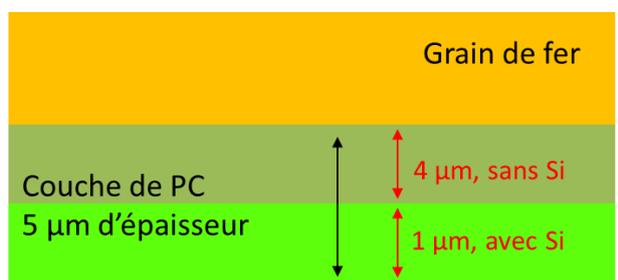


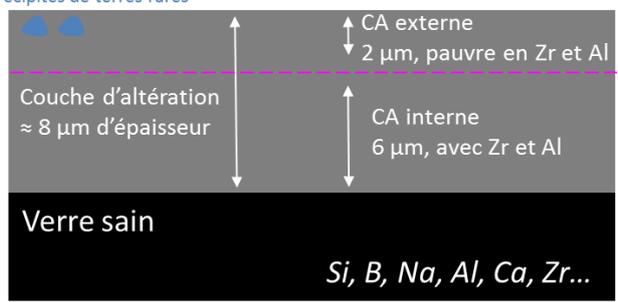
Figure 77 : (a) micrographie de la lame FIB amincie à 100 nm dans la CA et les PC de la zone 2 du système « MVE ». (b) localisation et spectres STXM obtenus dans la CA au seuil du fer. (c) localisation et spectres STXM obtenus dans les PC au seuil du fer

Résumé « MVE » zone 2 : La CA du verre mesure 7 à 10 µm d'épaisseur. Elle est dépourvue de Na et appauvrie en Si (rapport Si/Zr ≈ 5). Elle est constituée de 2 couches, l'une interne plus épaisse que celle en externe appauvrie en Al et Zr. Du fer (rapport maximal Fe/Si ≈ 1,5) est retrouvé dans toute l'épaisseur avec un gradient externe interne. Cette CA est composée de phases cristallisées : nontronite en grande majorité, avec une part de SiO₂ amorphe. Le fer y est en majorité sous la valence (III), résultat compatible avec la présence de nontronite. Les PC du fer mesurent 5 µm d'épaisseur. Du Si est présent au sein du micromètre externe. Ils sont constitués d'un mélange de carbonate de fer de valence II, et de nontronite avec une part faible de SiO₂ amorphe. La Figure 78 résume l'ensemble des observations en proposant le schéma du faciès d'altération.



- Fer corrodé
- PC de Fe^{II}/Fe^{III} (carbonate + silicate)
- Si présent dans les PC
- Fe/Si = 6,5
- Nontronite + amorphe

Précipités de terres rares



- Verre altéré : absence de Na et Si/Zr=5 dans la CA
- Fe/Si = 0,8 et 1,6 dans la CA interne et externe
- Fe^{III} dans la CA
- Nontronite + Si amorphe

Figure 78 : schéma du faciès d'altération de la zone 2 du système « MVE »

2.1.4 Caractérisations de la zone 1

Les grains de verre et de fer de la zone 1 sont altérés (Figure 79). L'épaisseur de la CA du verre varie de 5 à 15 µm. Les cartographies élémentaires réalisées à l'interface verre/précipités en forme d'aiguilles (Figure 80) permettent de distinguer le verre sain de la CA par la différence de composition en Na, Si et Fe. En effet la CA, ne contient pas de Na, et le Fe très peu présent dans le verre sain est très présent dans la CA. Le Si quant à lui est moins présent dans la CA que dans le verre sain. L'interface verre/précipité en aiguilles est marquée par la présence de S, associé au Fe et/ou Zn. Les précipités en aiguilles contiennent du Fe, O et du Si avec un rapport moyen Fe/Si = 6,5. Un profil de concentration (Figure 81) est effectué à l'interface verre/fer. Il permet de suivre

l'évolution de la concentration de Na, Si, O, Fe, Al et du rapport Si/Zr, du verre jusque dans la zone des précipités en aiguille. On y confirme que la CA a incorporé du Fe. Sa concentration forme un gradient : en partie externe, le rapport Fe/Si est de 3,3 contre 1 en interne. La valeur moyenne du rapport Si/Zr mesurée dans toute la CA est de 3, avec là encore une différence de valeur entre la partie interne et la partie externe (4,6 et 1,8 respectivement).

Des analyses μ Raman ont été réalisées sur les précipités en aiguille. Les spectres obtenus sont compatibles avec ceux de la chukanovite (Figure 82). Malgré la présence de Si, les phases ferrosilicatées n'ont pas été détectées par cette technique. Dans les PC les analyses μ Raman indiquent également la présence de chukanovite. La résolution spatiale trop faible du μ Raman n'a pas permis l'identification de phases sulfurées.

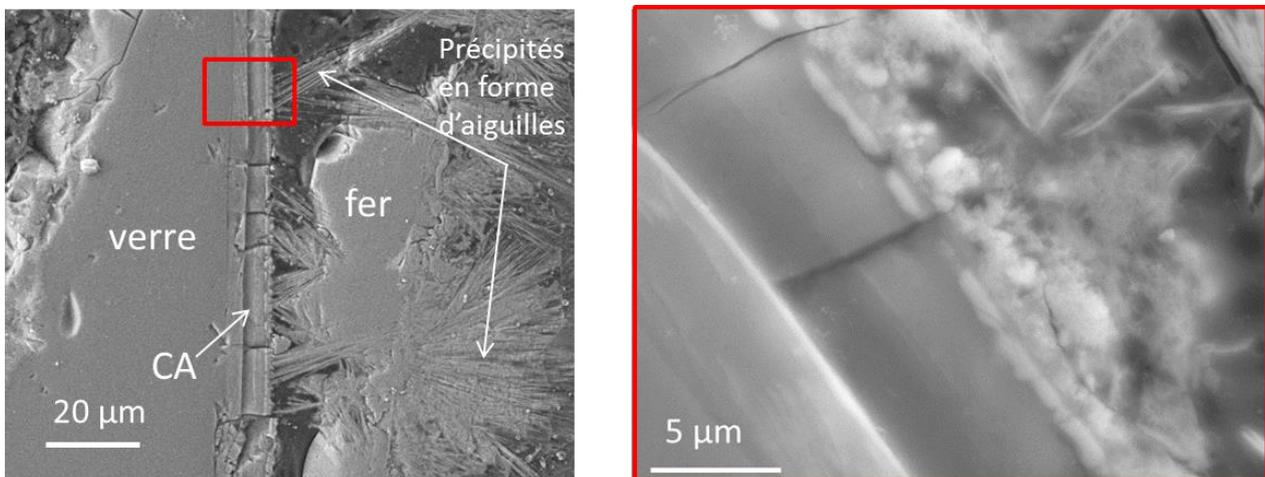


Figure 79 : micrographies d'un grain de verre et d'un grain de fer de la zone 1 de « MVE » (à gauche) et zoom à l'interface verre/précipités (à droite)

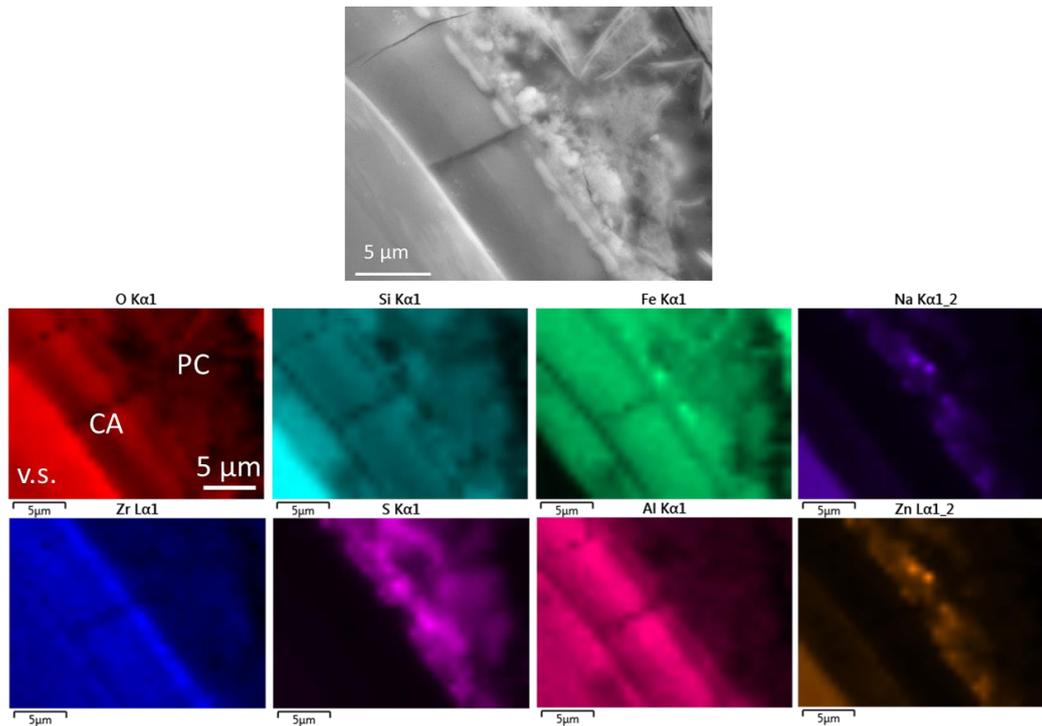


Figure 80 : cartographies élémentaires à l'interface verre/précipités de la zone 1 de « MVE »

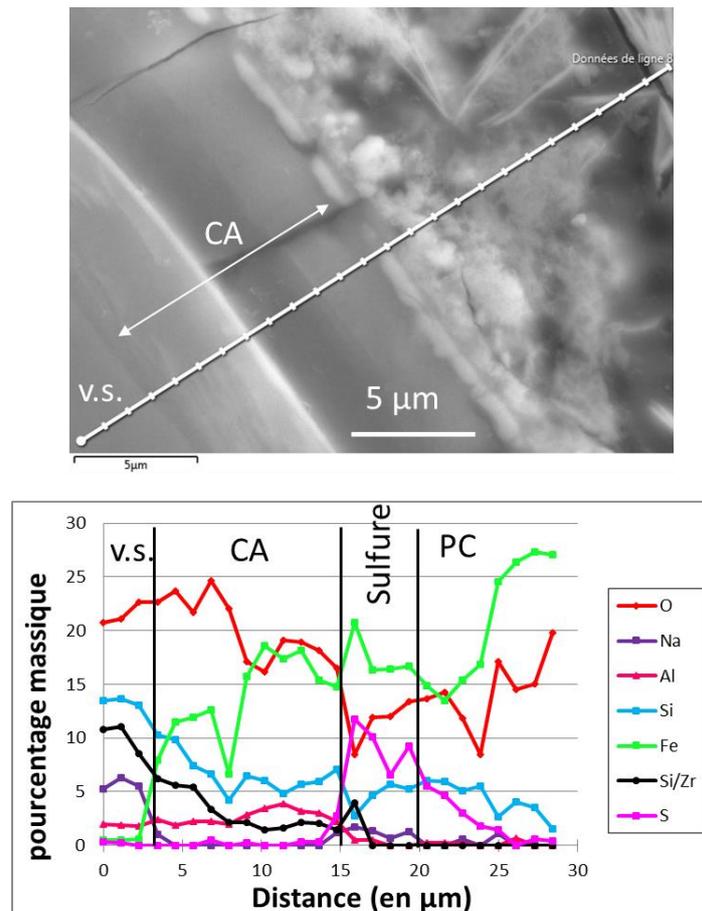


Figure 81 : profil de concentration (%_{mass}) réalisé dans la zone 1 de « MVE », à l'interface entre le verre/CA et les précipités de carbonate de fer

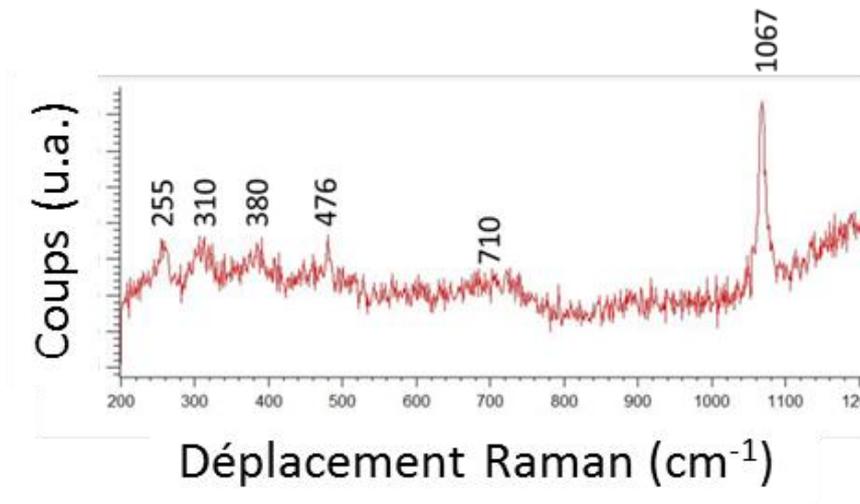


Figure 82 : spectre Raman obtenu dans les précipités en forme d’aiguilles de la zone 1 de « MVE »

Des lames FIB sont usinées pour analyses STXM, MET et nanoAuger (Figure 83). Les analyses STXM au seuil du Si sont présentées Figure 84. La cartographie réalisée au seuil du Si confirme la présence de cet élément dans la CA (en bleu sur la figure) et dans les précipités en aiguille identifiés comme des carbonates de fer (orange). Pour les deux spectres, les oscillations A, C et D sont bien présentes, contrairement à celle en position B. Ces spectres ressemblent à ceux du groupe des smectites (excepté les saponites) puisque ce sont les seules phases dépourvues d’oscillation en B. La Figure 84 présente les résultats des décompositions des spectres expérimentaux. Comme pour la zone 2, la meilleure combinaison est obtenue avec les phases de nontronite et de verre ($R^2 \geq 0,96$ et $\chi^2 \leq 0,011$). Les spectres modèles sont en bon accord avec les spectres expérimentaux. Il n’y a pas de décalage en énergie, et les intensités des oscillations C et D sont comparables. Pour la CA, la régression linéaire indique 93% de nontronite et 7% de SiO_2 amorphe. Une proportion légèrement différente a été mise en évidence avec 96% de nontronite et 4% de SiO_2 amorphe.

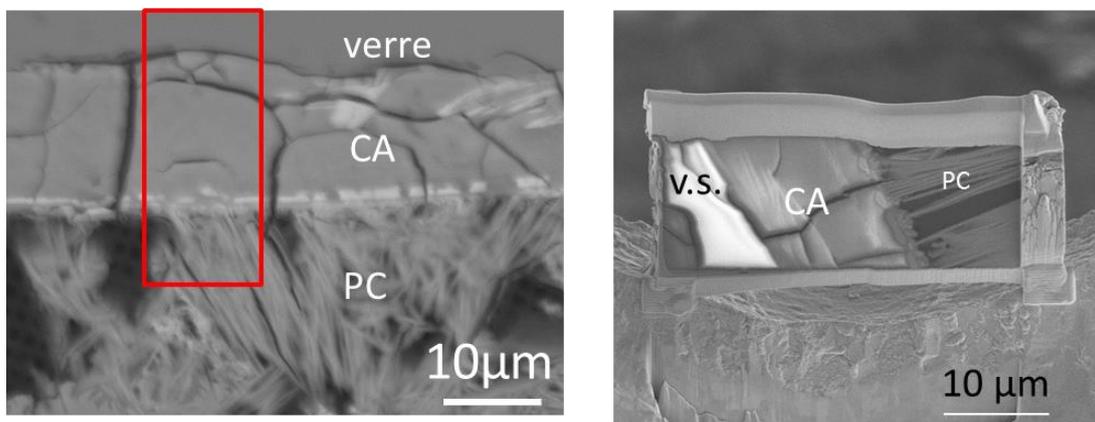


Figure 83 : localisation (à gauche) et lame FIB de 100 nm (à droite) dans la zone 1 de « MVE »

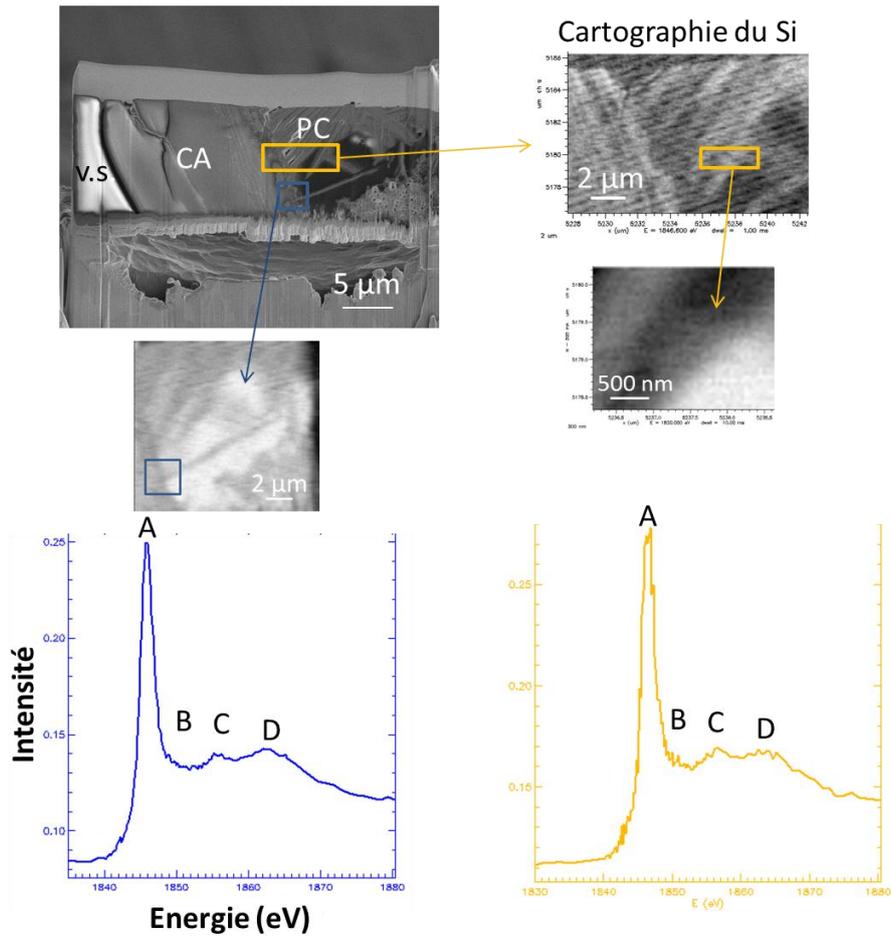


Figure 84 : analyses STXM au seuil K du silicium dans les PC de la zone 1 du système « MVE ». Le spectre issu des précipités allongés est en orange, celui obtenu dans la CA est en bleu

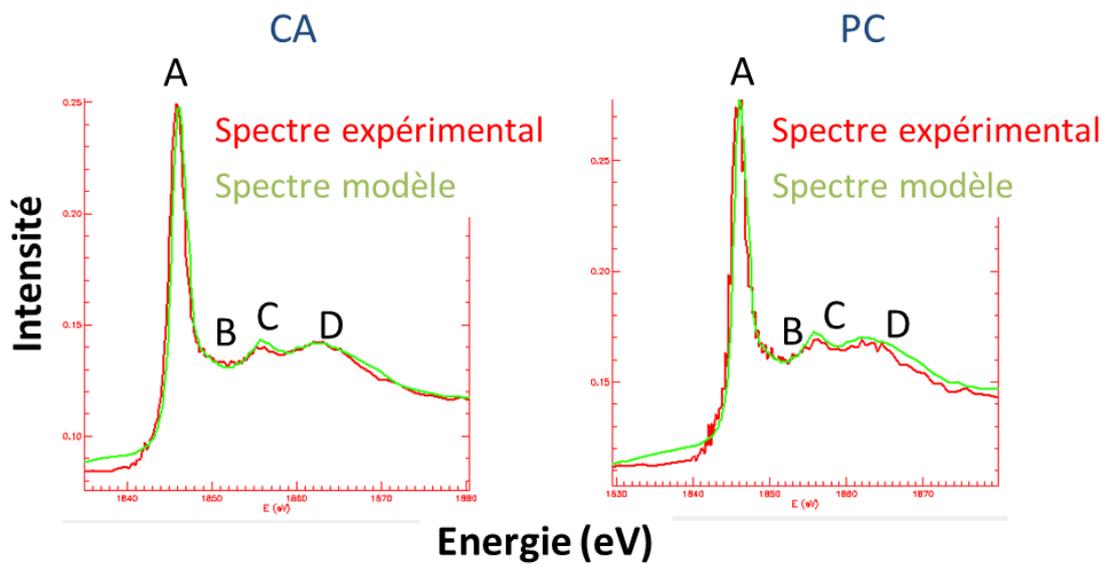


Figure 85 : Comparaison des spectres expérimentaux (en rouge) et spectres modèles (en vert) au seuil K du silicium obtenus en STXM dans la zone 1 du système « MVE »

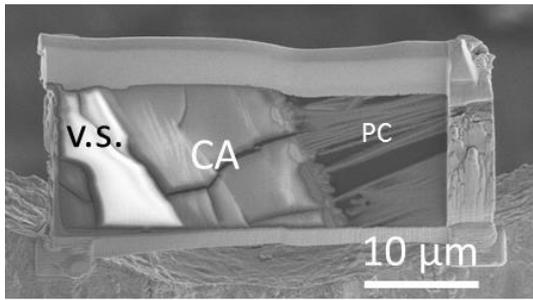
Tableau 35 : résultats des décompositions dans la CA et dans les PC

zone	décomposition	épaisseur totale	chi ²	R ²
CA	93 % nontronite + 7% SiO ₂ amorphe	250 nm	0,008	0,972
PC	96 % nontronite + 4% SiO ₂ amorphe	261 nm	0,011	0,963

La valence du fer est sondée au seuil L (Figure 86, Tableau 36) dans les précipités en aiguilles et dans la CA. Une cartographie STXM au seuil L du fer est réalisée sur l'ensemble de la lame FIB pour révéler, en blanc, la présence de fer dans les précipités ainsi que dans la CA (Figure 86-b). Il apparaît également une bande légèrement plus blanche entre la CA et les précipités, qui a été décrite comme étant une zone de sulfures de fer et/ou zinc (zone entourée en blanc sur la Figure 86). Les analyses STXM se concentrent sur l'interface CA/précipités. Le rectangle bleu matérialise cette interface où une cartographie hyperspectrale STXM (Figure 86-c) est acquise au seuil du Si. Le clustering mené sur les résultats de l'ACP permet de distinguer 4 régions de couleur (Figure 86-c) auxquelles est associé un spectre de même couleur.

Pour le cluster correspondant aux précipités en aiguilles (spectre rouge, Figure 86-d, Tableau 36), la décomposition par régression linéaire, montre un rapport de valence Fe^{II}/Fe^{III} de 90%/10% en bon accord avec la présence de carbonates de fer (chukanovite) identifiés par microRaman. Autour de ces carbonates (spectre bleu) et dans la CA (spectre violet), la valence du fer est mixte autour de 50%/50%. Cela suggère que les silicates de fer ont précipité autour des carbonates de fer et dans la CA. Nous n'avons pu obtenir de décomposition satisfaisante pour le spectre obtenu sur le cluster à l'interface entre la CA et les PC (spectre vert), Ce spectre expérimental est directement comparé avec celui obtenu au seuil L du fer sur une greigite de référence Fe^{II}Fe^{III}₂S₄, (Figure 87). La ressemblance semble en accord avec la présence de sulfure de fer. On observe cependant un épaulement sur les raies L₂-b et L₃-b du spectre expérimental qui ne figure pas sur le spectre de la greigite. Celui-ci pourrait peut-être être dû à la présence d'une autre phase en faible quantité (comme un carbonate par exemple) dans la matrice.

Lame FIB 100 nm



Cartographie au seuil L fer

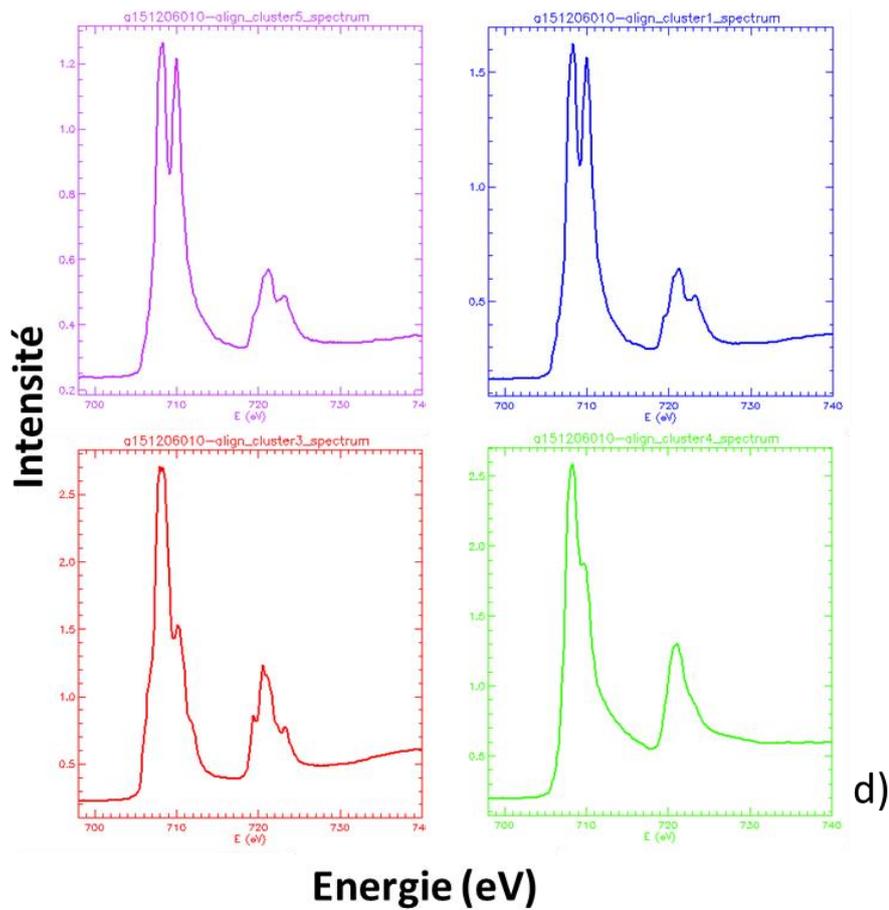
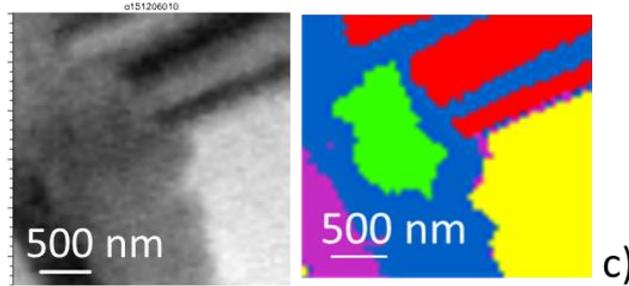
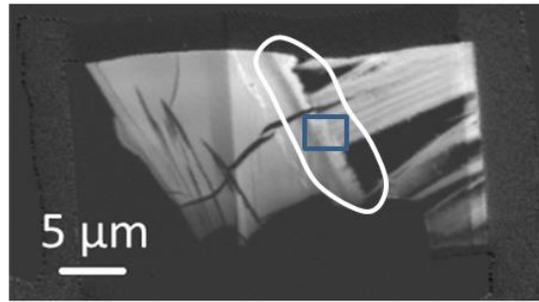


Figure 86 : analyses STXM au seuil L du fer sur la zone 1 du système « MVE », à l'interface entre la CA et les précipités. (a) lame FIB. (b) cartographie STXM du fer et localisation (c) des analyses. (d) spectres STXM issus de (c)

Tableau 36 : décomposition des spectres STXM au seuil du fer

spectres	%relatif		R ²	chi ²
	Fe II	Fe III		
1	46%	54%	0,985	0,649
2	90%	10%	0,992	0,84
3	62%	38%	0,966	3,351
4	48%	52%	0,981	0,396

La valence du fer a également été mesurée en deux autres points de la CA (Figure 88). Il apparaît que le rapport Fe^{III}/Fe^{II} est plus élevé au centre de la CA (23/77) qu'en partie externe (46/54). La cartographie quantitative de la valence du fer résume l'ensemble des analyses au seuil du fer (Figure 89) à l'interface CA/précipités de fer. Elle confirme les rapports obtenus précédemment observés.

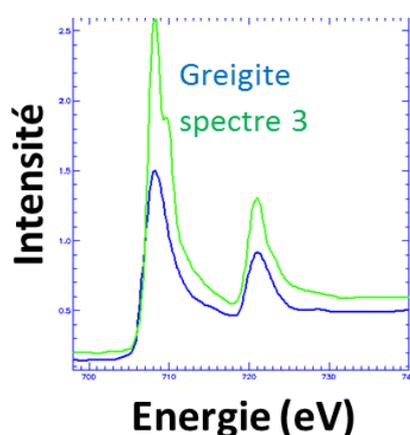


Figure 87 : superposition de 2 spectres au seuil L du fer, une greigite synthétisée par l'équipe d'Adam Hitchcock et le spectre 3 obtenu sur les sulfures de la zone 1 du système « MVE ».

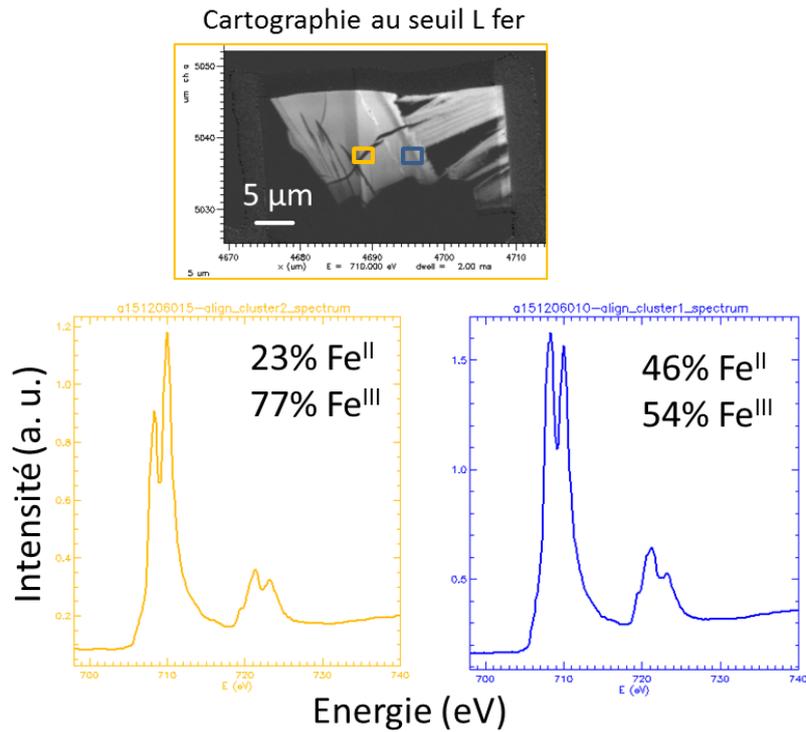
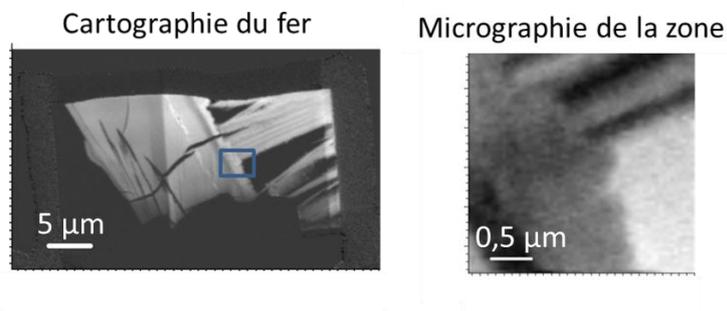


Figure 88 : spectres STXM au seuil L du fer indiquant la valence du fer au centre (en orange) de la CA et en partie externe (en bleu) de la zone 1 de « MVE ». Les positions sont repérées sur la cartographie du fer



Cartographie quantitative de la valence du fer

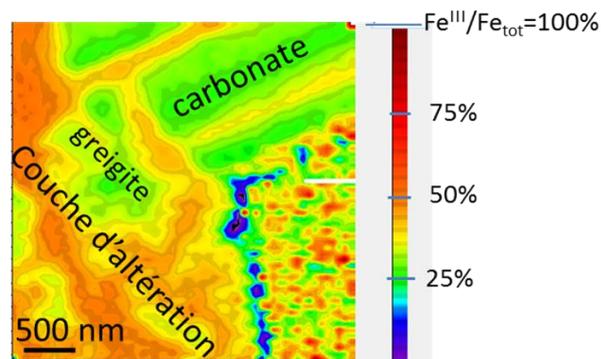


Figure 89 : cartographie quantitative de la valence du fer observée au STXM à l'interface CA/précipités de la zone 1 du système « MVE »

La microscopie électronique en transmission est réalisée sur la lame FIB de 100 nm afin de poursuivre les analyses nanométriques (Figure 90). Le diffractogramme obtenu sur le précipité en aiguilles (bleu) est compatible avec la présence de chukanovite comme attendu, mais également de magnétite (Fe_3O_4). Un second cliché de diffraction (orange) est obtenu autour du carbonate, dans une zone qui semble moins dense. Ici la phase diffractée correspond à de la magnétite uniquement. Ceci est en parti cohérent avec les analyses STXM de valence du fer. En effet, comme décrit plus haut, une valence mixte $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ est observée autour des précipités. Toutefois le rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ attendu pour la magnétite est de 1 Fe^{II} pour 2 Fe^{III} , ce qui n'est pas le cas ici, avec un rapport qui tend vers 1 Fe^{II} pour 1 Fe^{III} . A noter que la présence de silicates de fer n'est pas détectée par cette technique dans cette zone du système.

Malheureusement, la diffraction en microscopie électronique en transmission n'a pas pu être réalisée dans la CA à l'interface verre/précipités. En effet, comme le montre la Figure 91, la CA du verre, ainsi que cette interface, se sont détachées de la lame FIB. Seul le verre sain est resté, avec une petite quantité de CA dans laquelle on observe des précipités dépourvus de Fe comme le montre la cartographie STXM du fer (Figure 86-b), sur laquelle ils apparaissent en noir. Ces précipités ne peuvent pas correspondre à des silicates de fer et n'ont par conséquent pas été analysés.

A noter que l'AES a été menée sur cette lame FIB, sur les précipités en forme d'aiguilles de carbonate de fer (cf. annexe 12). Grâce à la très bonne résolution latérale de 5 à 10 nm, il apparaît que le Si est localisé sur le pourtour des carbonates, et non au sein du carbonate, suggérant ainsi que la nontronite n'est présente que là où est localisé le Si.

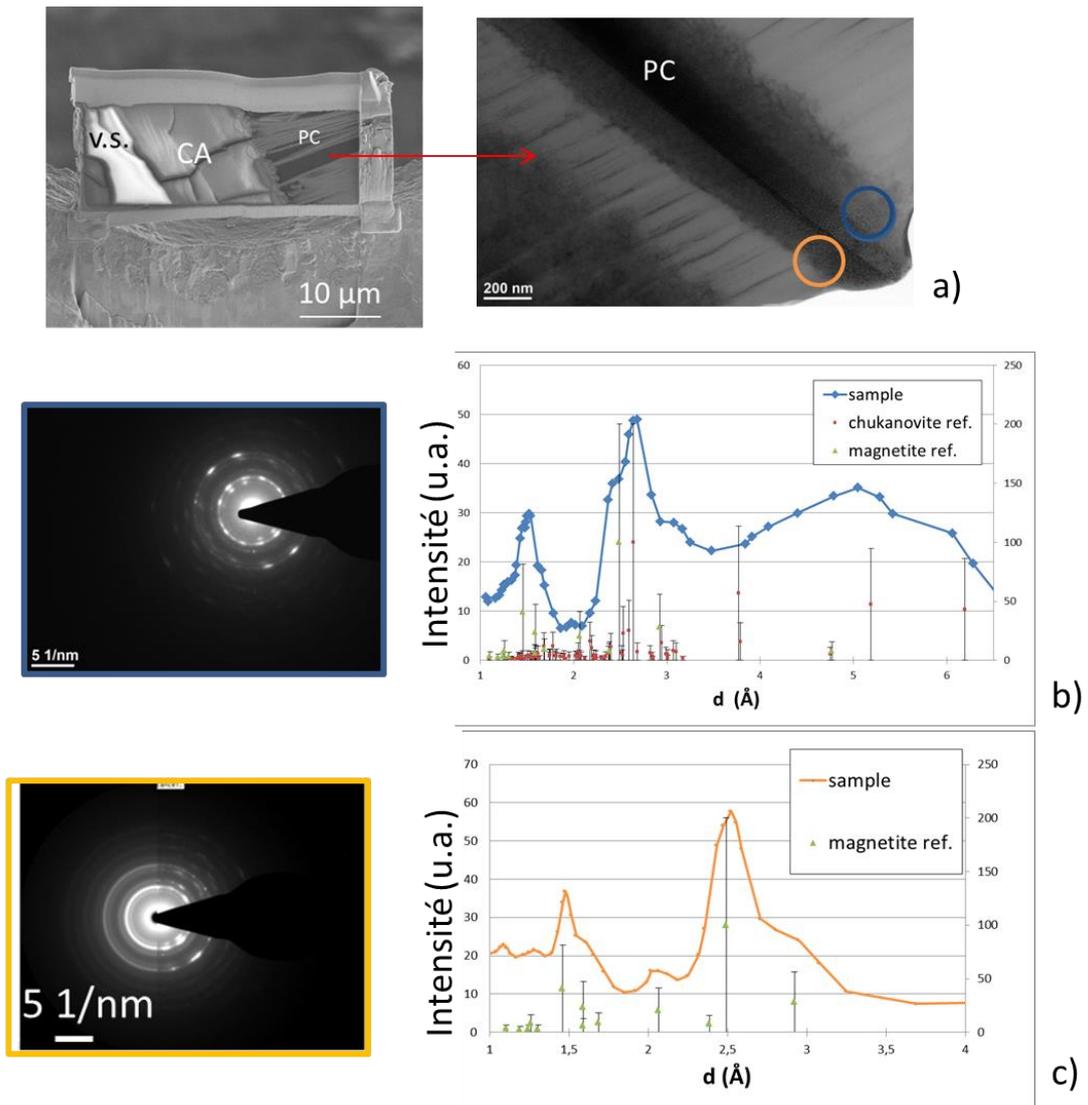


Figure 90 : image et diffraction MET effectuées dans les carbonates de fer riches en silicium dans la zone 1 du système « MVE »

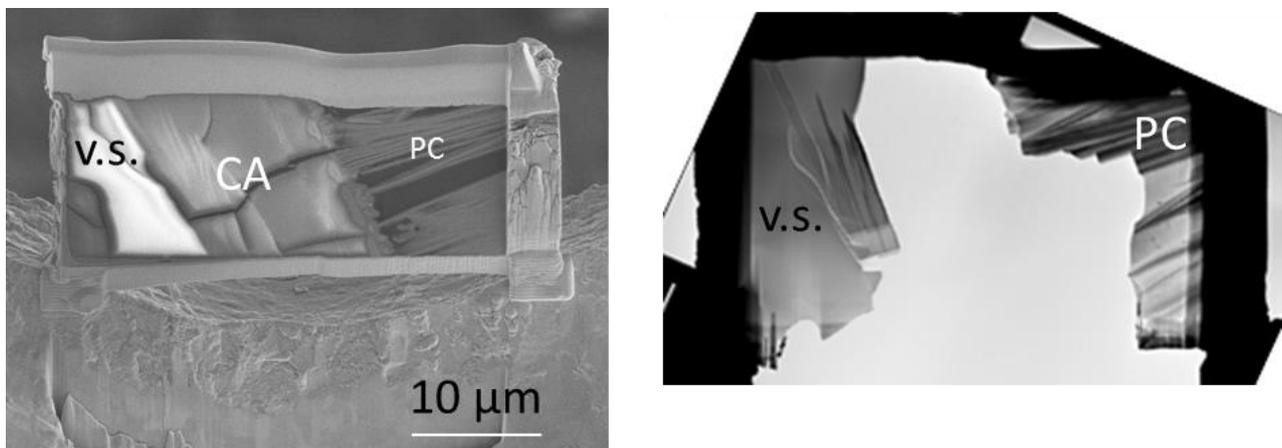


Figure 91 : photographie de la lame intacte (à gauche) et de la lame cassée au centre (à droite)

Résumé « MVE » zone 1 : Sur les grains de verre, la CA présente une épaisseur allant de 5 à 15 μm . Elle est constituée de 2 sous parties, une interne et une externe. Les rapports Si/Zr et Fe/Si sont de 5 et 1 pour la CA interne et 2 et 3,5 pour la CA externe. La CA est constituée principalement de nontronite et dans une moindre mesure de SiO_2 amorphe. La valence du fer de la CA est à 80% en Fe^{III} en interne contre 55% en Fe^{III} en externe. Toutefois la forte quantité de Fe^{II} en CA externe peut être due à la présence de sulfure de fer et/ou zinc à l'interface verre/précipités en forme d'aiguille assimilés à de la chukanovite. Les aiguilles sont constituées de carbonates de fer et sont dépourvues de Si au centre mais présentent de la nontronite et *a priori* de la magnétite sur leur pourtour. Le schéma de la Figure 92 résume l'état d'altération de la zone 1 du système MVE.

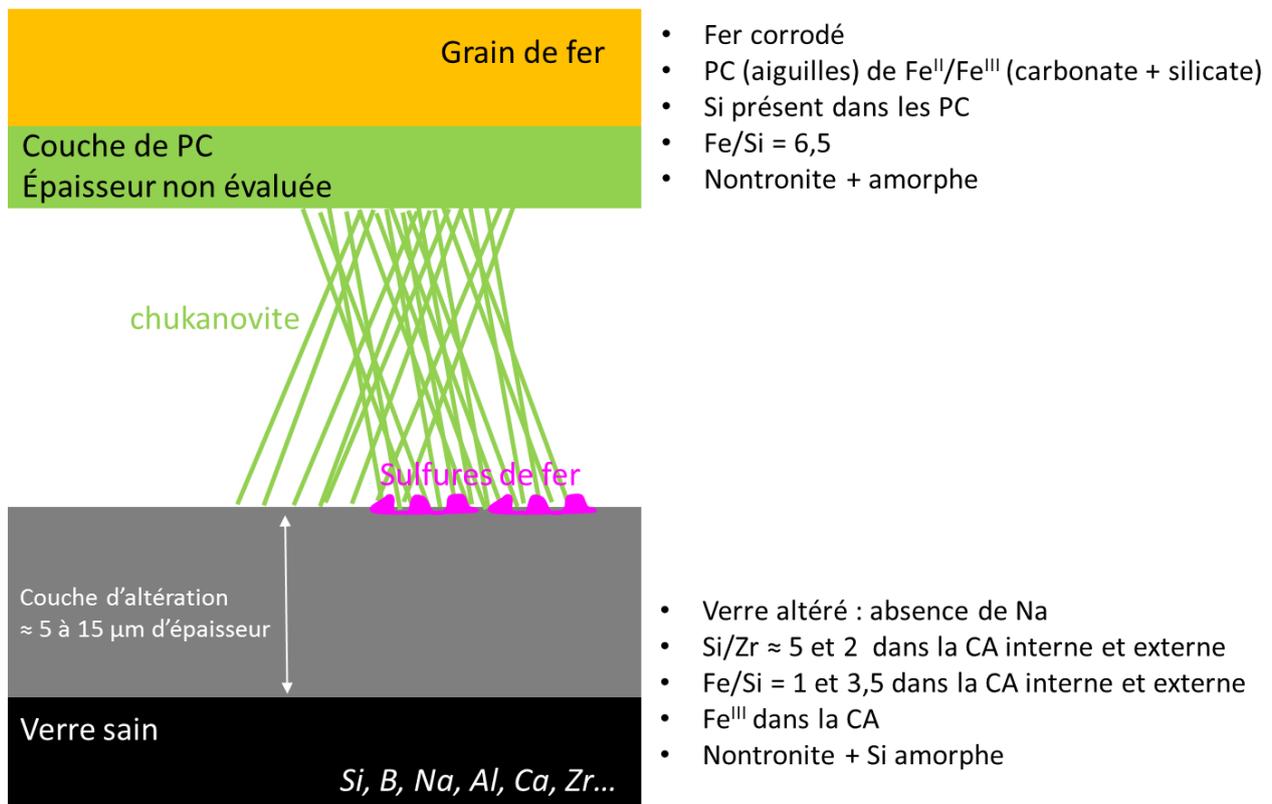


Figure 92 : schéma du faciès d'altération de la zone 1 du système « MVE »

2.1.5 Caractérisations de la zone 3

Les grains de verre de cette zone possèdent une CA très épaisse, de 20 μm (Figure 93) allant parfois jusqu'à la disparition totale du verre sain (non présentée ici). La Figure 94 présente les cartographies élémentaires obtenues sur un grain de verre. La CA ne contient pas de Na, contrairement au verre sain, et semble appauvrie en Si et O. Le rapport Si/Zr égal à 2 confirme cet appauvrissement. La CA est par ailleurs enrichie en Cl (11% massique, Tableau 37, région 1) et contient du fer selon le rapport Fe/Si de 0,9. La CA semble être constituée d'une zone externe de composition différente, où

les cartographies élémentaires indiquent la présence de Fe, S, Zn, Cl et O majoritairement (région 2, Tableau 37). De nombreux précipités sont présents en surface de la CA (Figure 93 de droite). En surface de cette région riche en S se trouve un précipité qui contient de l'O, du Fe et du Si avec un rapport Fe/Si = 3,5. Ce précipité est entouré de S (région 3) mesurant une vingtaine de micromètres. Les analyses μ Raman (Figure 95), menées dans les régions contenant du soufre, fournissent des spectres qui montrent la présence de 2 bandes de vibrations. Celle située à 250 cm^{-1} est moins intense que celle à 345 cm^{-1} . De plus, ce pic situé à 345 cm^{-1} est large et s'étend de $300\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$. Ces deux bandes de vibration permettent d'identifier la greigite (Fe_3S_4) (Rémazeilles et al. 2010).

A noter que les analyses STXM de la zone 3 ne sont pas concluantes. Les spectres au seuil du Si étant trop bruités, l'identification par comparaisons de phases de référence n'est pas possible. La Figure 96 schématise le faciès d'altération de la zone 3.

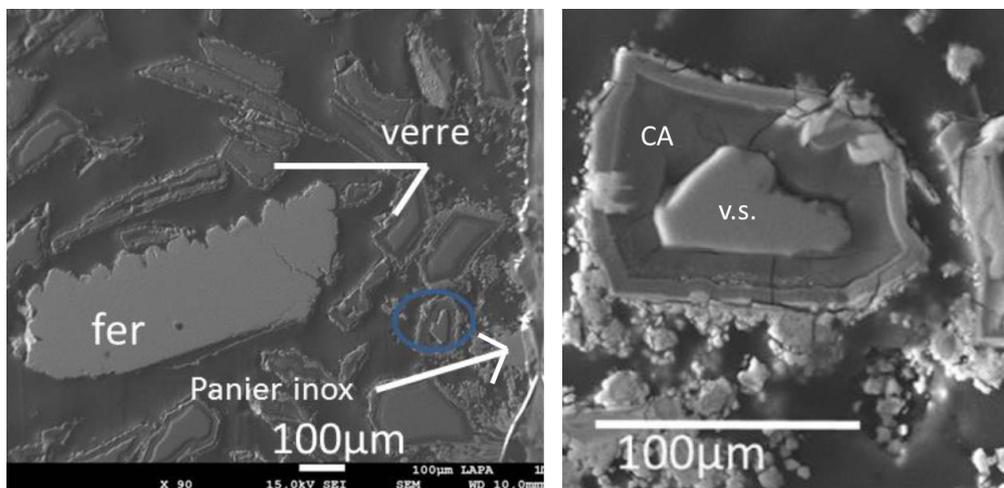


Figure 93 : micrographies MEB-FEG d'un grain de verre de la zone 3 de « MVE »

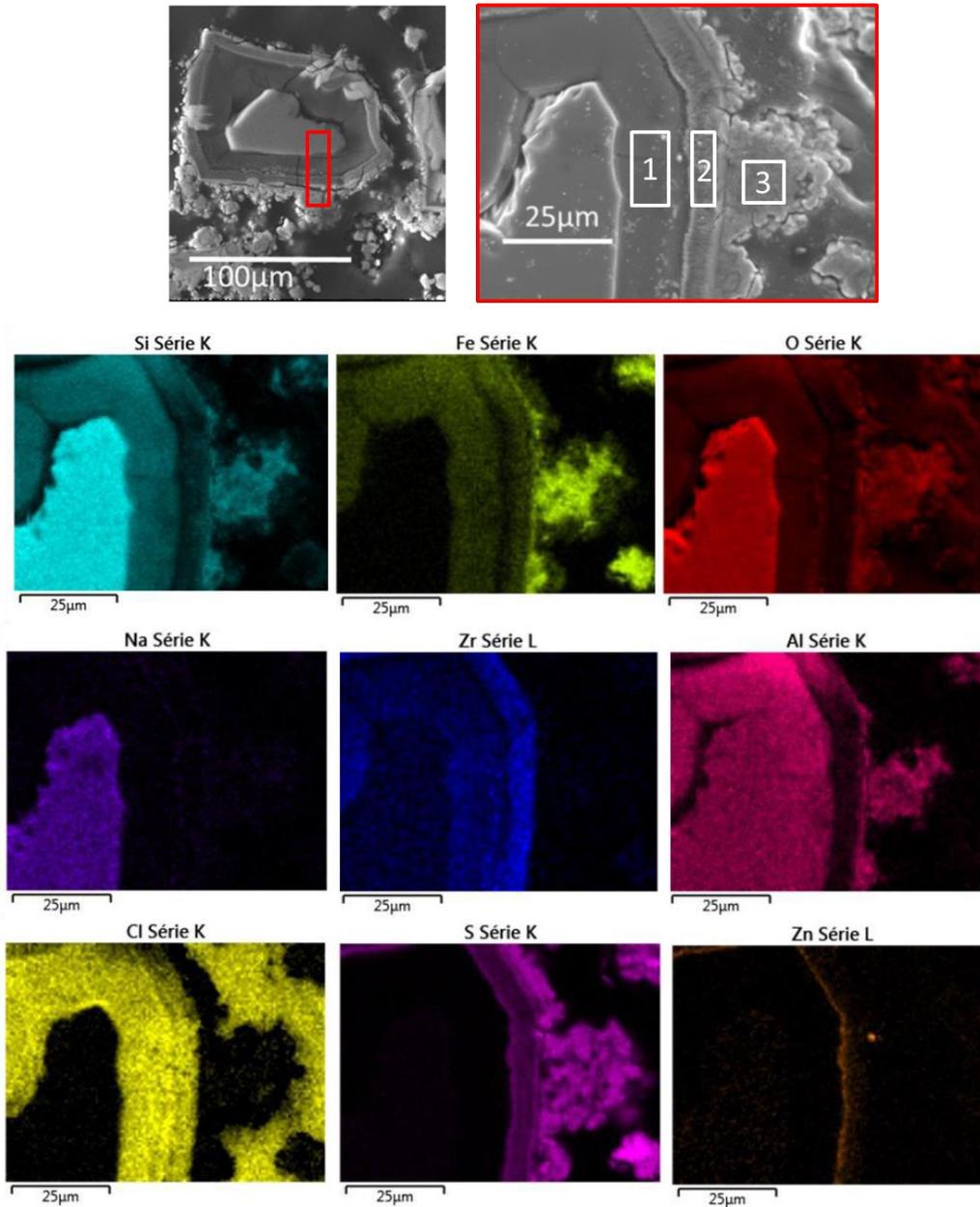


Figure 94 : cartographies élémentaires obtenues d'un grain de verre de la zone 3 de « MVE »

Tableau 37 : composition (en %_{mass}) des régions 1, 2 et 3 de la Figure 94

régions	Si	Fe	S	O	Al	Cl	Na	Zr	Zn	Σ
1	18	17	n.d.	35	6,5	11	n.d.	9	n.d.	96,5
2	7	13	15	23	1,4	9,4	n.d.	12	15	95,8
3	11	38	15	29	3	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	96,3

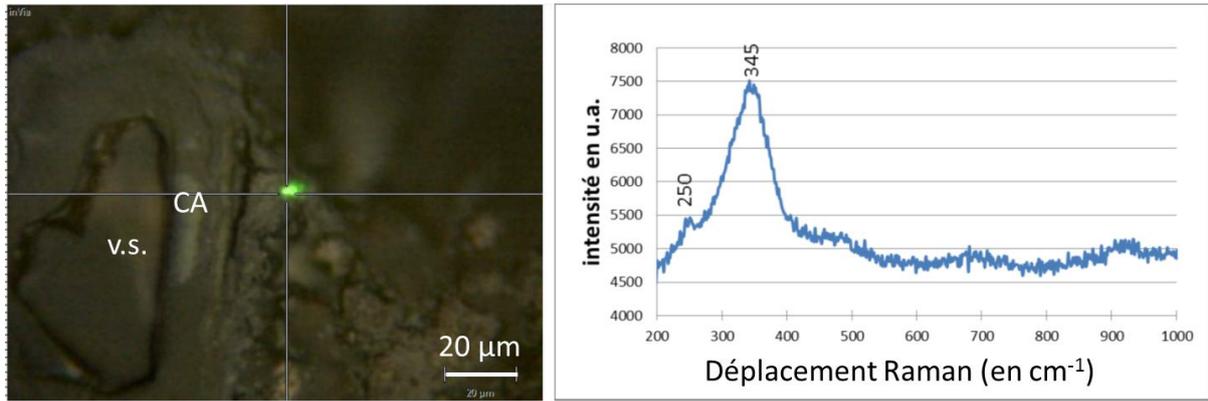


Figure 95 : spectre Raman obtenu dans les parties 2 et 3 contenant du soufre

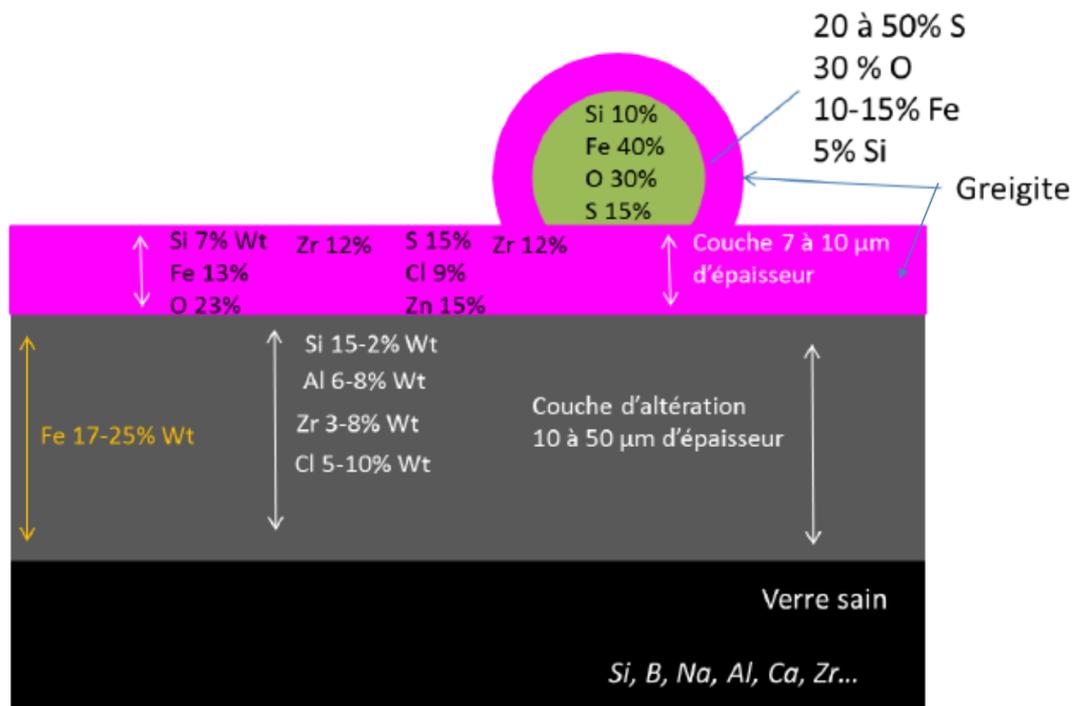


Figure 96 : schéma du faciès d'altération de la zone 3 du système « MVE »

2.1.6 Résumé des observations sur le système « MVE »

Trois zones distinctes permettent de décrire l'état d'altération du système « MVE ». La zone 2 est la plus représentative dans le sens où elle représente 70% de la surface totale de la coupe transversale de l'échantillon. Le verre est altéré, avec une CA de 8 µm constituée de 2 sous parties, la partie interne étant plus épaisse que l'externe. La CA interne mesure 6 µm et possède un rapport Si/Zr proche de 5 et Fe/Si qui atteint presque 1. Le rapport Fe/Si de la CA externe de 2 µm d'épaisseur atteint 1,5. La valence du fer de la CA est à 90% constituée de Fe^{III}, associée à la présence de nontronite et d'une part minoritaire de SiO₂ amorphe (2%). Les PC constitués majoritairement de

carbonate de fer présentent cependant un enrichissement externe en Si sur une épaisseur de 1 μm . La présence de nontronite et de SiO_2 amorphe, plus minoritaire, peut être associée à celle du Si.

La zone 1 se retrouve sur 20% de la surface de l'échantillon. Elle présente des caractéristiques communes à la zone 2. En effet le verre est altéré avec une épaisseur de CA allant de 5 à 15 μm et est constituée de 2 sous parties. La plus interne a les mêmes rapports Si/Zr que la zone 2. La plus externe a un rapport Si/Zr de 2 et Fe/Si=3,5. De la nontronite avec une part de SiO_2 amorphe (7%) constitue cette CA, en accord avec la valence de Fe^{III} majoritaire. La différence avec la zone 2 est marquée par la présence de sulfures de fer et/ou zinc. De plus au niveau des PC du fer, des précipités en forme d'aiguille ont été identifiés. Ces précipités sont constitués de chukanovite avec sur leur pourtour la présence de nontronite (avec une part de SiO_2 amorphe de 4%). La valence des PC est mixte, compte tenu de la présence de carbonate de fer de Fe^{II} et de nontronite de Fe^{III} .

La zone 3 est associée à un état d'altération plus important. Elle est localisée le long du panier en inox. Les épaisseurs de CA varient de 20 μm jusqu'à disparition totale du verre sain, en passant par des épaisseurs de plus de 50 μm . Le rapport Si/Zr est de 2 et celui de Fe/Si est proche de 1. Des sulfures de fer (greigite) sont repérés sur le pourtour de la CA. L'identification des silicates de fer présents dans la CA et proche de la greigite n'a pas été concluante.

3. Système « EDF »

Le système « EDF » a été caractérisé en couplant les techniques d'analyse micro et nanométriques. Le chapitre qui suit présente les caractérisations MEB-EDS et μ Raman entreprises sur le système EDF. A l'échelle nanométrique, une approche spécifique a été menée en spectroscopie des électrons Auger AES pour l'identification des silicates de fer. Il a donné lieu à la publication Carrière et al. (soumise) *New insights of the nanoAuger spectroscopy for the determination of the Fe-Si compounds in iron/glass corrosion systems*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, jointe en annexe 13, dont on fournira simplement le résumé dans le corps du texte. Enfin les approches réalisées, en MET, seront présentées.

3.1 Caractérisation du système

Le système EDF correspond à un empilement de 4 plaques d'acier de différentes nuances et de verre (Figure 97-a) placé dans une carotte d'argilite de Bure et altéré en réacteur à 90°C, en conditions anoxiques, dans de l'eau synthétique du COx pendant 2,5 ans environ. Les analyses micrométriques MEB-EDS ont été majoritairement menées dans la partie correspondant au verre au contact de la plaque d'acier non allié. Sur le verre on détecte la présence d'une CA d'épaisseur comprise entre 100 et 140 μ m (Figure 97). Les analyses EDS-MEB montrent que celle-ci est dépourvue de Na (Figure 98, Figure 99), témoignant de l'hydratation du verre. Elle est également appauvrie en Si comme l'atteste le rapport Si/Zr égal à 2,7 (Tableau 38) rendant compte de l'hydrolyse du verre. La CA est légèrement enrichie en fer, avec un rapport Fe/Si de 0,2 contre 0,1 dans le verre sain. Ce fer semble uniformément réparti dans l'épaisseur de la CA.

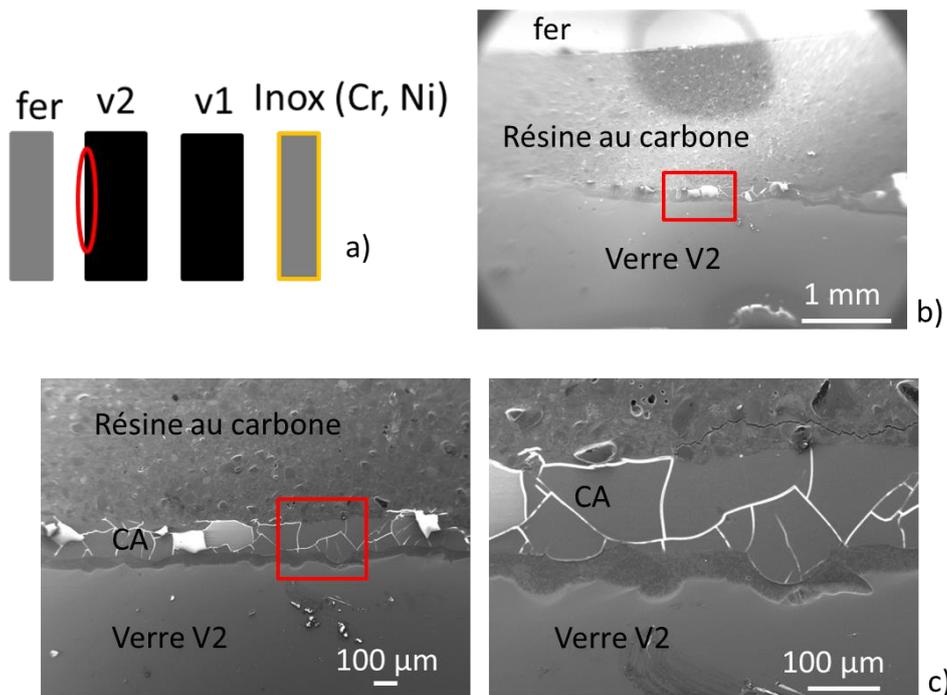


Figure 97 : (a) schéma du système « EDF » avec, en rouge le bord du verre V2 sur lequel les observations MEB sont menées (b-c-d)

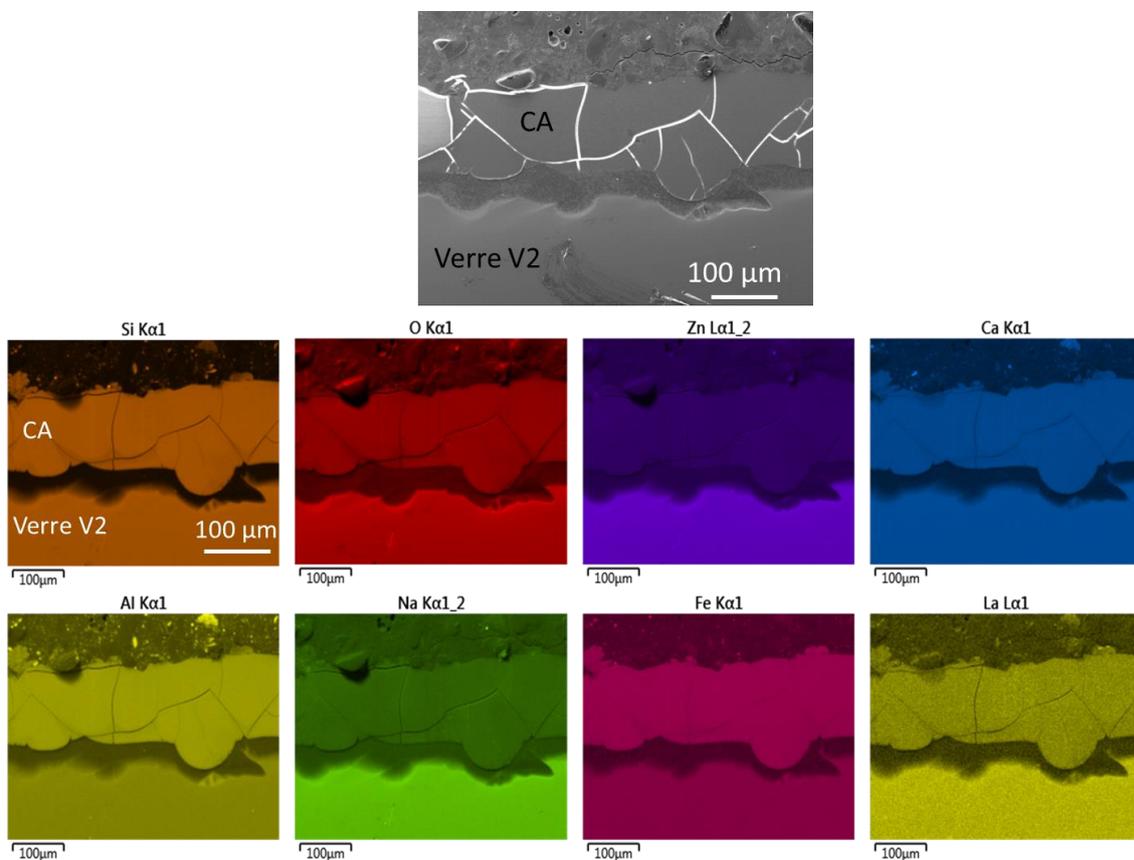


Figure 98 : facies d'altération du verre V2 du système « EDF »

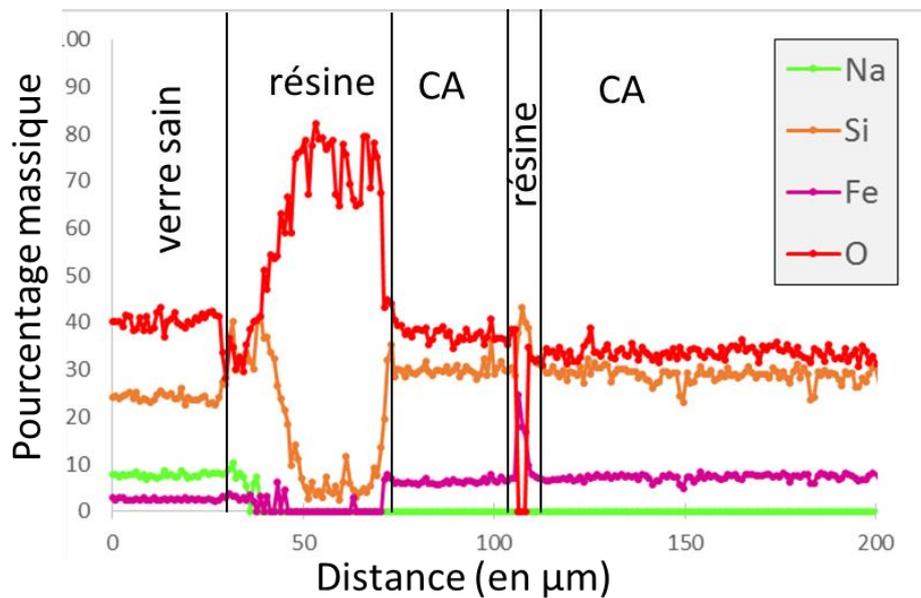
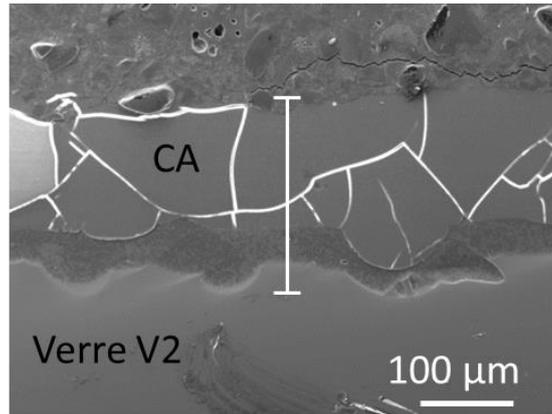


Figure 99 : profil de composition réalisé dans la CA du verre V2 au contact du fer du système « EDF »

Tableau 38 : composition (en %_{mass}) de la CA du verre V2 au contact du fer du système « EDF »

Elements	O	Na	Fe	Si	Al	Ca	Zr	Zn	Nd+Pr+Ce+La +Ba+Cs+Mo	Σ	Si/Zr
CA	34	n.d.	7	30	6	3	11	n.d.	3,7	94	2,7
Verre sain	45	7	2,5	25	3	3,3	2,5	5	6,6	99,9	10

Deux mesures sont effectuées au sein de la CA en STXM au seuil L du fer (Figure 100-d).

Les décompositions de ces spectres par combinaison linéaire de phases de valence pure montrent que le Fe^{III} est très majoritaire (Figure 100-c). Le spectre au seuil K du silicium présenté en Figure 100-d est le seul spectre obtenu dans la CA. Les bandes caractéristiques d'une structure en B et C sont

absentes. L'allure de ce spectre expérimental est très similaire avec celle du spectre obtenu sur la référence de verre SON68, comme le montre la superposition du spectre expérimental (en bleu) avec le spectre de référence de verre SON68 (en violet) (Figure 100-d). Il témoigne donc de l'absence de phases cristallisées contenant du silicium au sein de la CA.

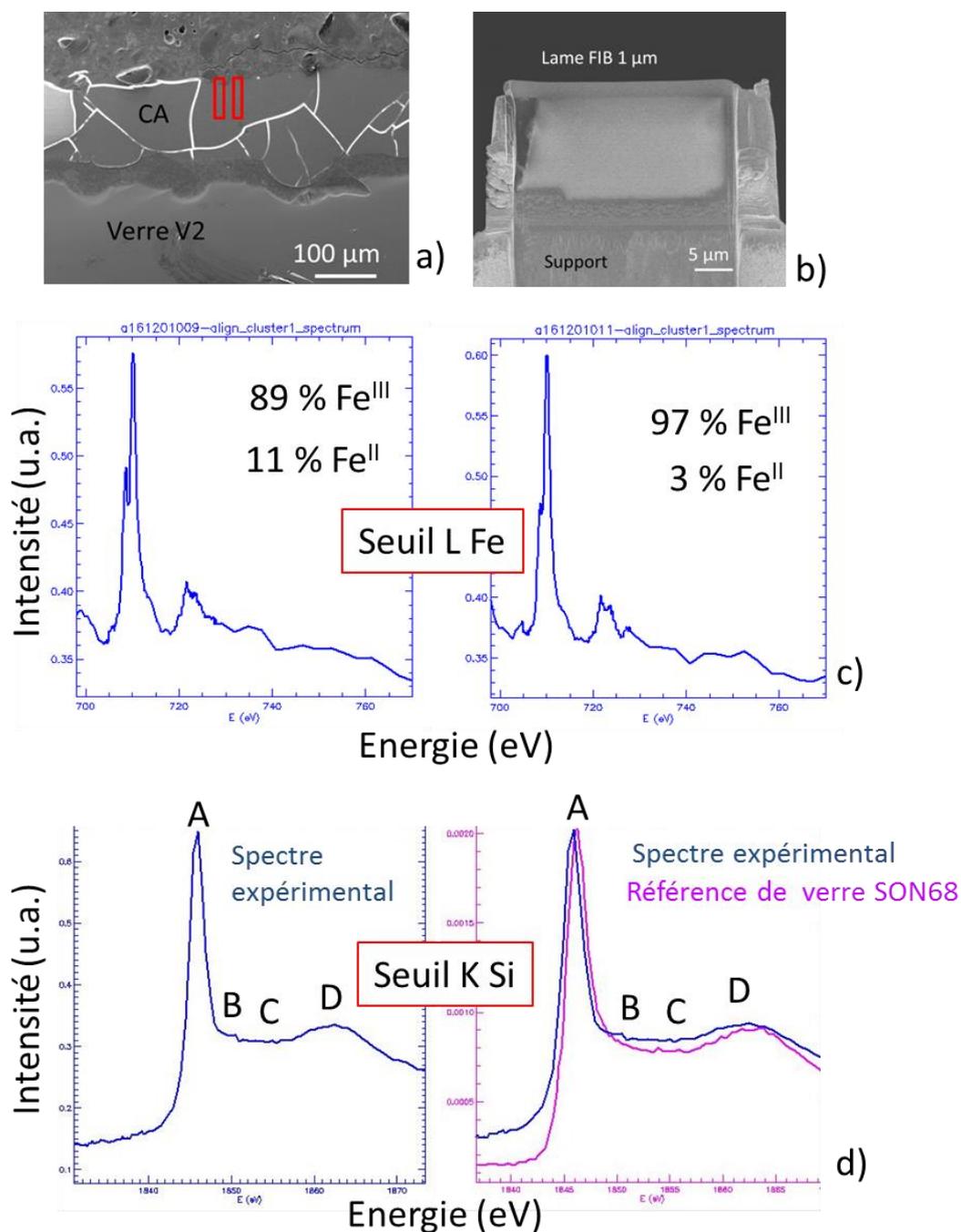


Figure 100 : Résultats STXM menés sur la CA du verre à l'interface avec l'acier au carbone du système « EDF ». (a) micrographie MEB de la CA et emplacement des lames FIB prélevées (rectangles rouges). (b) lame FIB d'épaisseur 1 μm. (c) résultats STXM au seuil L du fer. (d) spectre expérimental obtenu dans la CA au seuil du Si, et superposition avec le spectre de référence de verre (SiO₂ amorphe)

Les PC formés sur l'acier au carbone mesurent entre 10 et 20 μm d'épaisseur (Figure 101) et sont constitués d'une partie externe contenant, en plus de Fe et O, 21% massique de Ca (Tableau 39). De faibles quantités de Si sont également identifiées, de 2 à 6% avec un rapport Fe/Si de l'ordre de 0,1. La partie interne possède beaucoup moins de Ca, mais le Si est toujours présent à la hauteur de quelques % et le rapport Fe/Si est de 0,1 (Tableau 39). Les pointés μRaman (Figure 102) indiquent que les PC internes sont constitués de magnétite (Fe_3O_4) et de sidérite (FeCO_3), comme en témoignent les bandes de vibration situées à 666 cm^{-1} et 1083 cm^{-1} pour la magnétite et la sidérite respectivement (Hanesch 2009; Saheb 2009). Aucune phase associée au Si n'a pu être détectée par μRaman . De même les quantités de Si dans les PC sont trop faibles pour envisager d'implémenter la techniques STXM (l'absorption par cet élément ne serait pas assez intense pour détecter des structures). Par conséquent une autre méthode d'analyse nanométrique, a été appliquée dans les PC au seuil du silicium pour tenter d'identifier les silicates de fer qui s'y trouvent : la nanospectroscopie des électrons Auger. L'ensemble de la méthodologie analytique est présentée en détail dans la publication fournie en annexe 13. Le spectre expérimental obtenu dans la CA est en bon accord avec celui de la greenalite (serpentine de formule $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Cette identification est mise en évidence par la superposition des spectres dérivés Si KL₂₃L₂₃ de la greenalite de référence et du spectre expérimental (Figure 103). A noter que les spectres des autres phases de référence ne sont pas superposables avec le spectre expérimental, ce qui exclut leur présence (cf. publication en annexe 13).

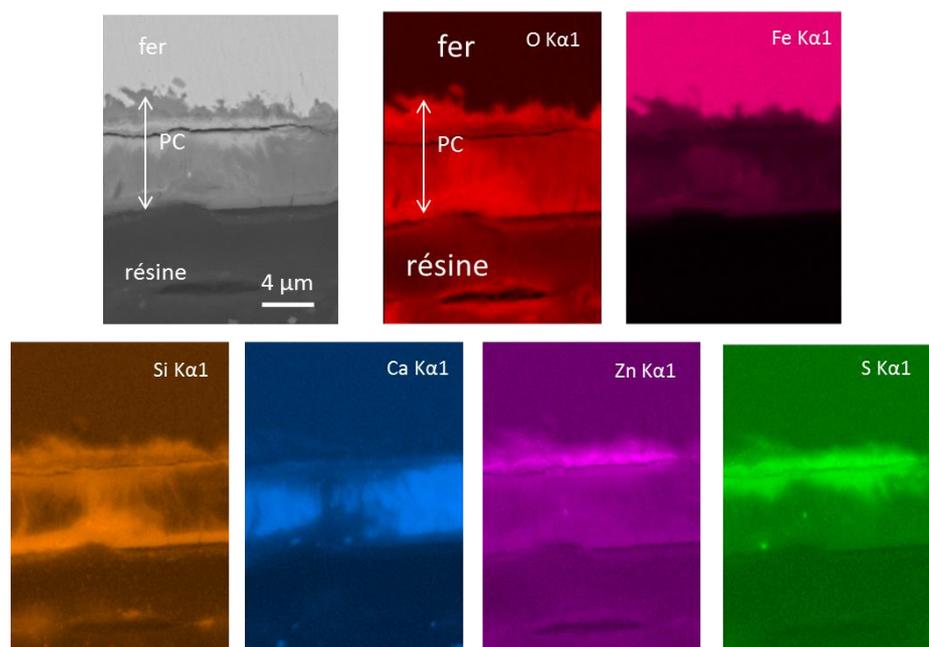


Figure 101 : cartographies élémentaires obtenues dans les PC du fer au contact du verre V2 dans le système « EDF »

Tableau 39 : composition (en %_{mass}) des PC internes et externes du fer au contact du verre du système « EDF »

PC	O	Fe	Si	Al	Ca	Zn	S	Σ
Externes	42	28	2.5	0.7	21	3	1.5	98.7
Internes	30	52	5.6	0.7	1.2	7.5	2	99

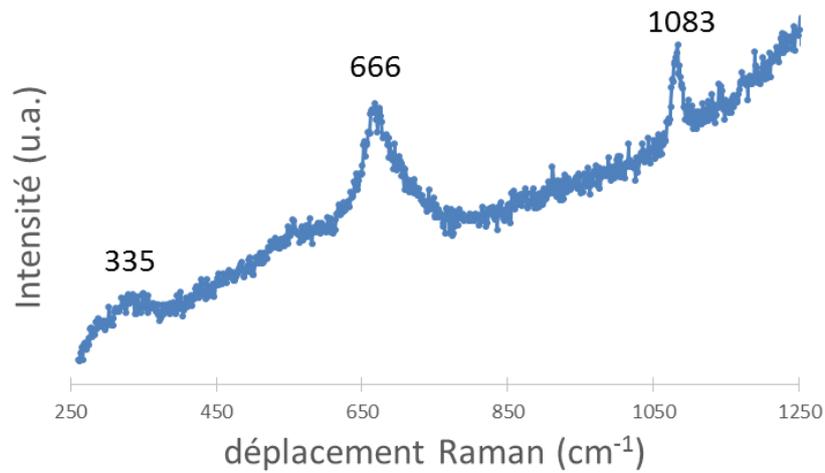


Figure 102 : spectre Raman obtenu dans les PC internes du système « EDF »

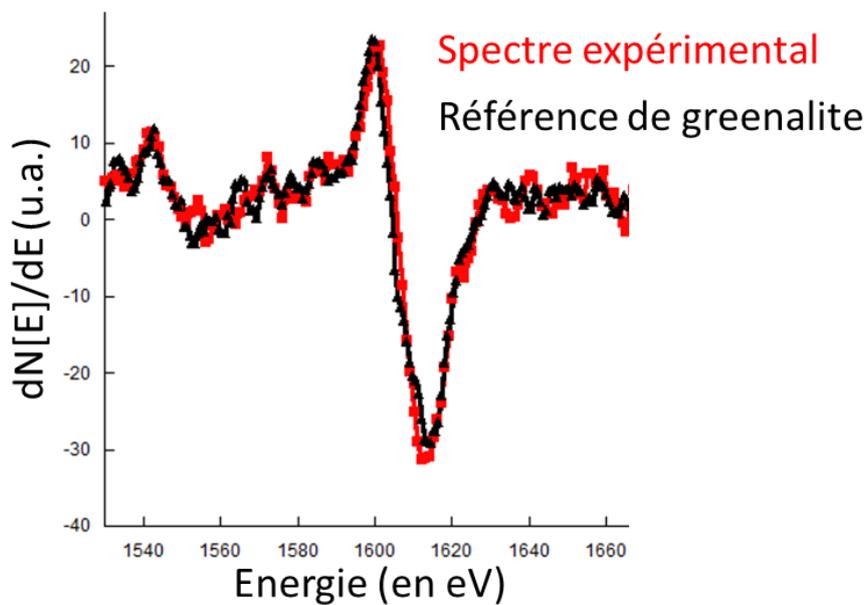


Figure 103 : comparaison des spectres dérivés des régions SiK23L23 du spectre expérimental (rouge) acquis dans les PC internes de « EDF » et de la référence de greenalite (noir)

De manière complémentaire, une lame FIB est taillée dans les PC (Figure 104). Celle-ci permet l'étude de la valence du fer en STXM et des investigations MET.

La variation de texture observée au sein des PC sur l'image STEM de la lame FIB traduit une hétérogénéité des phases présentes. Une cartographie quantitative (cf. méthodologie, 1.1.5.2) de la valence du fer est réalisée en STXM sur l'ensemble de la zone des PC (Figure 105-b). Les différents spectres issus des analyses sont également présentés. Ceux-ci ont été décomposés à l'aide de phases de référence afin d'en extraire le rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$.

Le spectre bleu, extrait dans la zone de valence mixte sur la cartographie, montre un rapport $23\%\text{Fe}^{\text{II}}/77\%\text{Fe}^{\text{III}}$, qui pourrait correspondre à la magnétite. Celle-ci serait située en externe d'une partie (rouge sur la cartographie) présentant un rapport de $72\%\text{Fe}^{\text{II}}/28\%\text{Fe}^{\text{III}}$. Ce rapport suggère la présence d'une phase de Fe^{II} de type carbonate ou silicate de fer. La zone la plus externe, quant à elle, présente une valence relativement hétérogène. Les analyses en μRaman ne révélaient que la présence de sidérite calcinée et les analyses AES de la greenalite, toutes deux de valence Fe^{II} . Ces dernières pourraient être associées aux zones où la valence II semble majoritaire et matérialisées en rouge sur la cartographie.

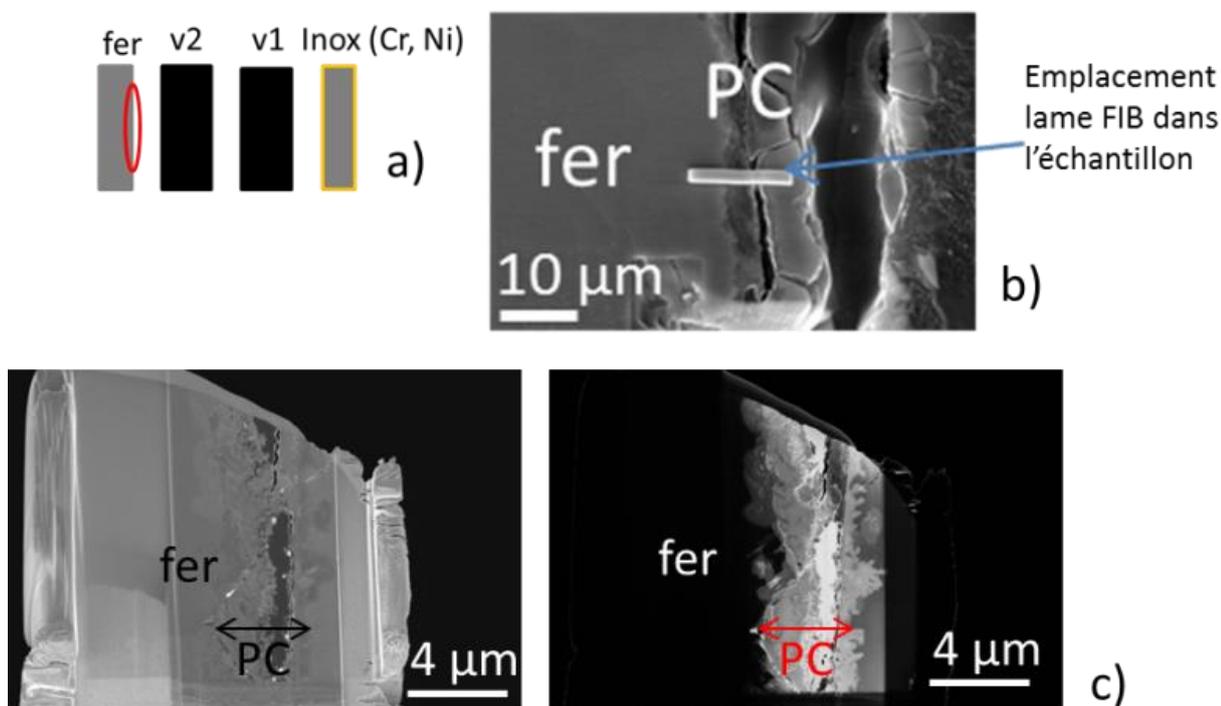


Figure 104 : Présentation de la lame FIB de 100 nm d'épaisseur obtenu dans les PC du système EDF. (a) schéma de la coupe transversale du système « EDF ». (b) micrographie MEB qui indique le lieu de prélèvement de la lame FIB. (c) image MEB (à gauche) et STEM (à droite) de la lame où les PC sont visibles

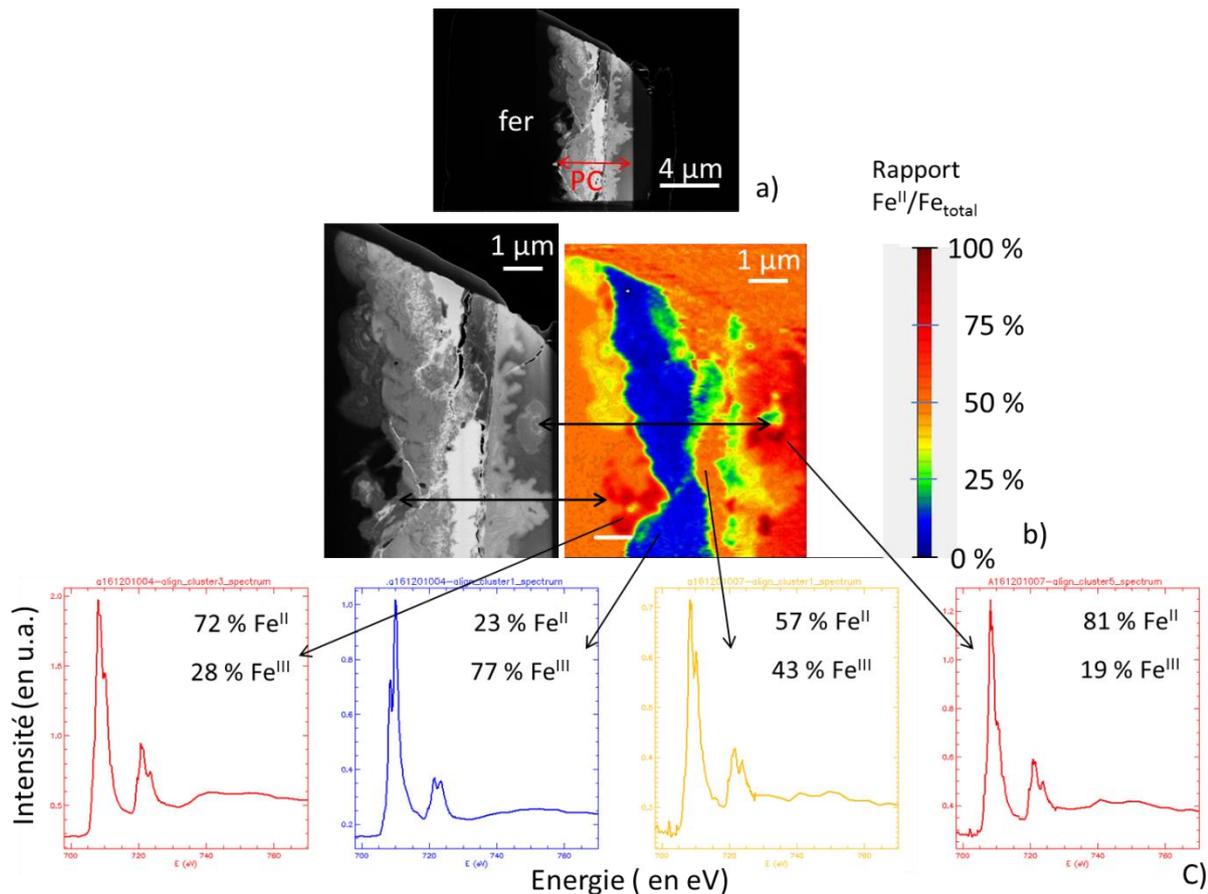


Figure 105 : valence du fer en STXM dans les PC du système « EDF ». (a) lame FIB des PC. (b) lame FIB (à gauche) et cartographie quantitative de la valence du fer. (c) spectres issus de certaines zones de la cartographie servant à affiner le rapport Fe^{II}/Fe^{III}

Les analyses en microscopie électronique en transmission permettent de confirmer la présence de serpentines dans les PC du système « EDF ». Les résultats obtenus en MET sur cette même lame FIB sont présentés Figure 106 et Figure 107. La Figure 106-a indique avec un cercle rouge la zone analysée. Le spectre EDS met en évidence la présence d'O, Fe, Si principalement, ainsi que quelques cations métalliques (Al, S, Zn). La présence du Cu est uniquement due à la présence de la grille support en cuivre de la lame FIB. La microscopie électronique à transmission à haute résolution révèle des feuillettes caractéristiques des argiles (Figure 106-c), avec des distances inter-réticulaires de 7 Å entre les feuillettes. Cette valeur est caractéristique des serpentines-kaolinites (Changela et Bridges 2010; Hicks et al. 2014; Huertas et al. 2004; Mosser-Ruck et al. 2010). L'analyse par diffraction des électrons, effectuée au même endroit que la haute résolution, permet de préciser la nature des serpentines. Un cliché de diffraction est obtenu (Figure 107-a), mettant en évidence la cristallinité de la phase. Le diffractogramme généré par intégration du cliché de diffraction est en bon accord avec les positions des plans inter réticulaires suggérées par les fiches de référence des phases de référence de serpentines en diffraction des rayons X (cf. méthodologie, 1.1.5.3). L'interprétation de ce dernier

est ainsi faite par comparaison avec les fiches JCPDS de 3 serpentines : la berthierine, la greenalite et la cronstedtite. L'ensemble des pics du diffractogramme expérimental situés avant 7 Å correspondent à ceux de la berthierine ($\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg}$)₂₋₃(Si,Al)₂O₅(OH)₄. Cependant la présence de greenalite ou de cronstedtite, associée à la berthierine, n'est pas à exclure compte tenu que les pics de ces 2 références peuvent également convenir. Ces observations sont compatibles avec la valence du fer déterminée plus haut. En effet, bien qu'au centre ce précipité soit composé de Fe^{III} majoritairement, tout le pourtour a une valence de Fe^{II} supérieure à 80%. La présence de serpentines trioctaédriques dans les PC externes est avérée.

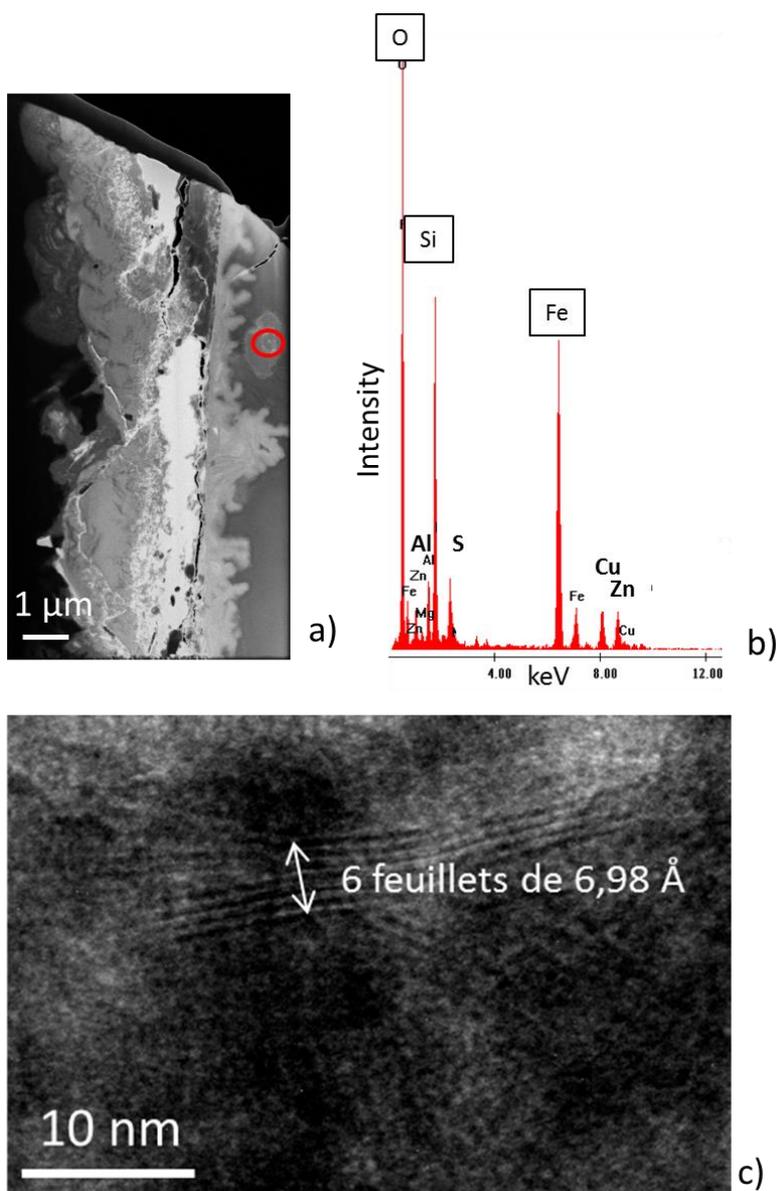


Figure 106 : analyses MET des PC du fer du système « EDF ». (a) localisation de la zone analysée. (b) spectre EDS obtenu dans la zone encerclée en rouge. (c) image HRTEM permettant de mesurer l'épaisseur des feuillets.

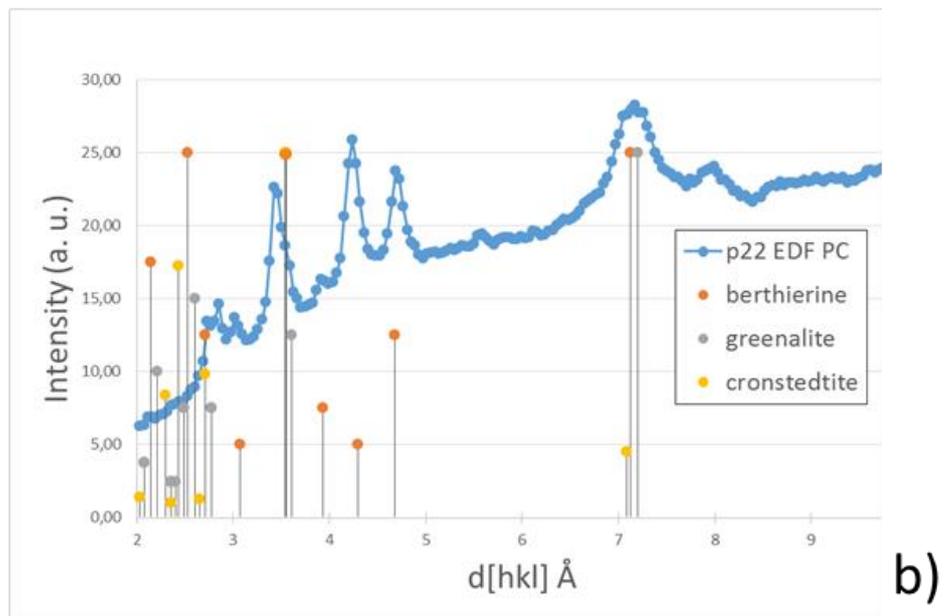
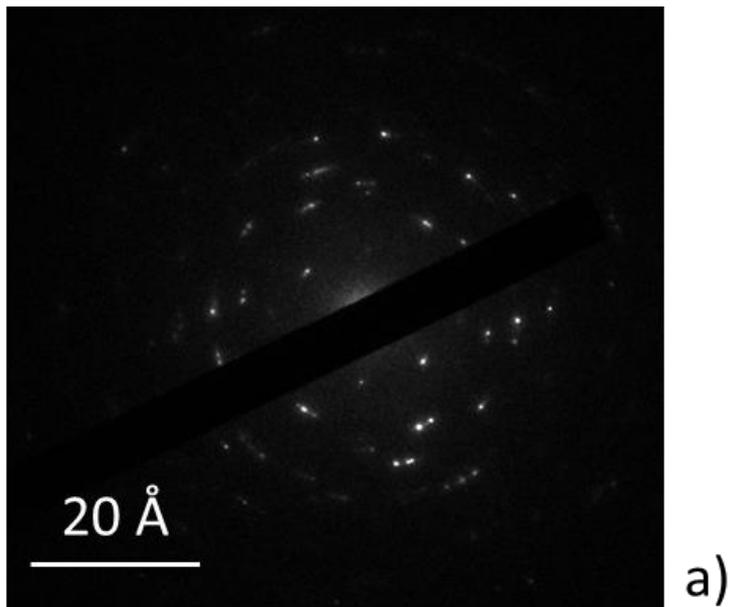


Figure 107 : cliché de diffraction MET et diffractogramme obtenus à partir des feuillets de 7 Å de la Figure 106.

3.2 Résumé des observations sur le système EDF

Les analyses micrométriques MEB et μ Raman ont montré la présence de couche d'altération sur le verre et le fer. Le verre V2 en contact de la lame de fer possède une CA dépourvue de Na et appauvrie en Si. Elle mesure 100 à 150 μm d'épaisseur. Elle n'a intégré que quelques % de Fe, majoritairement de valence III. Aucune phase cristalline n'y a été détectée.

Les PC mesurent 10 à 20 μm d'épaisseur. Ils sont constitués majoritairement de carbonates de fer (sidérite) et de magnétite. Cependant, des teneurs de quelques % de Si sont associées à la présence d'une serpentine, la greenalite détectée en AES dans les PC internes. La MET a révélé la présence de serpentines cristallisées, plus probablement la berthierine, sans exclure toutefois l'existence de greenalite dans les PC externes. C'est le seul système pour lequel des serpentines ont été identifiées.

La Figure 108 résume l'ensemble des observations de l'interface acier au carbone/verre V2 sous forme de schéma.

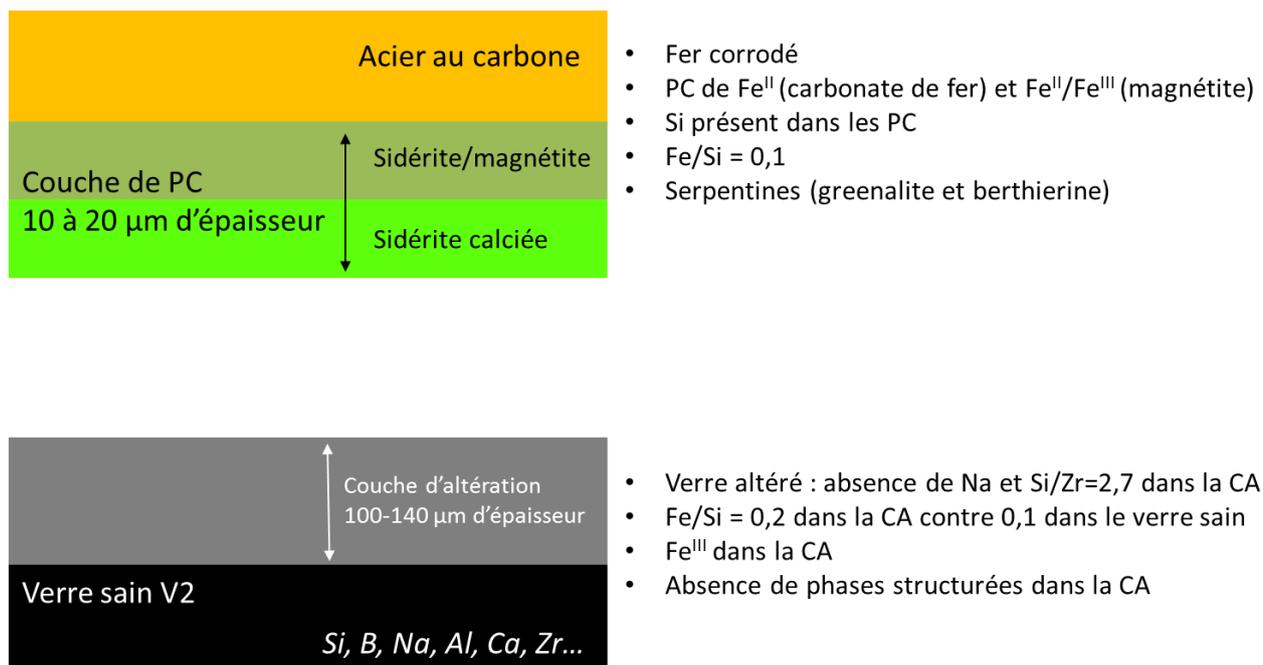


Figure 108 : schéma du faciès d'altération du système « EDF » à l'interface acier au carbone/verre V2

4. Système «MCO-10E3»

Le système a été caractérisé aux échelles micro et nanométriques, en s'appuyant sur les techniques expérimentales MEB-EDS, μ Raman STXM. Les résultats obtenus sur ce système ont été publiés dans *Corrosion Engineering, Science and Technology 2017, Influence of iron corrosion on nuclear glass alteration processes: nanoscale investigations of the iron-bearing phases*. La publication est jointe en annexe 14, et les résultats sont simplement résumés ici. Dans un second temps, des précisions sont apportées, notamment sur l'identification des silicates de fer formés, qui a pu être précisée depuis.

4.1 Résumé de la publication

Les analyses MEB-EDS sur coupe transversale témoignent d'une altération du verre, avec la présence d'une CA de 1 μm d'épaisseur quelle que soit la distance verre/fer. Cette CA est riche en fer, provenant du conteneur en acier, avec un rapport Fe/Si de 1,2. Le rapport Si/Zr montre une diminution de la quantité de Si entre le verre sain et la CA, symbolisant le phénomène d'hydrolyse. La perte de Na entre le verre sain et la CA rendait compte de l'hydratation du verre.

Le conteneur en acier au carbone avait également été observé sur coupe transversale avec les techniques micrométriques MEB-EDS et μ Raman. Il apparaissait que celui-ci était altéré en externe, c'est-à-dire au contact de l'argilite, et en interne, au contact du verre sain. Les PC identifiés sont des phases de Fe^{III} avec la présence de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et de ferrihydrite ($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$). L'importante concentration de Si mesurée dans les PC, avec un rapport Fe/Si proche de 2, trouvait sa source dans l'altération du verre et/ou du silicium contenu dans l'eau du CO_x en équilibre avec l'argilite. La présence de PC constitués uniquement de Fe^{III} , alors que l'altération se fait en conditions anoxiques, avait été attribuée à une réoxydation du système au contact de l'air, pendant le démantèlement de l'expérience et/ou lors du conditionnement de cette dernière.

Des analyses nanométriques au STXM ont été entreprises dans la CA et dans les PC internes après découpes de lames FIB aux épaisseurs 1 μm et 100 nm afin d'avoir accès à l'environnement chimique du Si et la valence du fer respectivement. Depuis le protocole d'identification STXM entre spectre expérimental et références au seuil du Si a été précisé et une mise à jour de l'identification des phases ferro-silicatées est présentée dans la partie qui suit.

4.2 Identification des silicates de fer

Les spectres au seuil du silicium acquis dans la CA et dans les PC (Figure 109-a) ont été décomposés en suivant la procédure présentée dans la partie méthodologie. La meilleure décomposition est

obtenue par une combinaison de la nontronite et de la référence de SiO₂ amorphe, dans les PC comme dans la CA (Figure 109, Tableau 40). En effet, le spectre modèle correspond au spectre expérimental en termes d'intensité et de position en énergie. La régression linéaire indique une proportion de 92% de nontronite et 8% de SiO₂ amorphe pour les PC, avec un chi² de 0,022 et un R² proche de 0,99. La CA contient 86% de nontronite et 14% d'amorphe, avec un chi² proche de 0,04 et un R² de 0,99. A noter que l'utilisation du spectre de verre SON68 est indispensable pour que la décomposition soit satisfaisante bien que sa contribution soit minime. La nontronite est donc le phyllosilicate détecté dans les PC et dans la CA, associée à une légère part de silice amorphe. Ces résultats STXM au seuil du Si sont cohérents avec la valence de Fe^{III} des PC et de la CA.

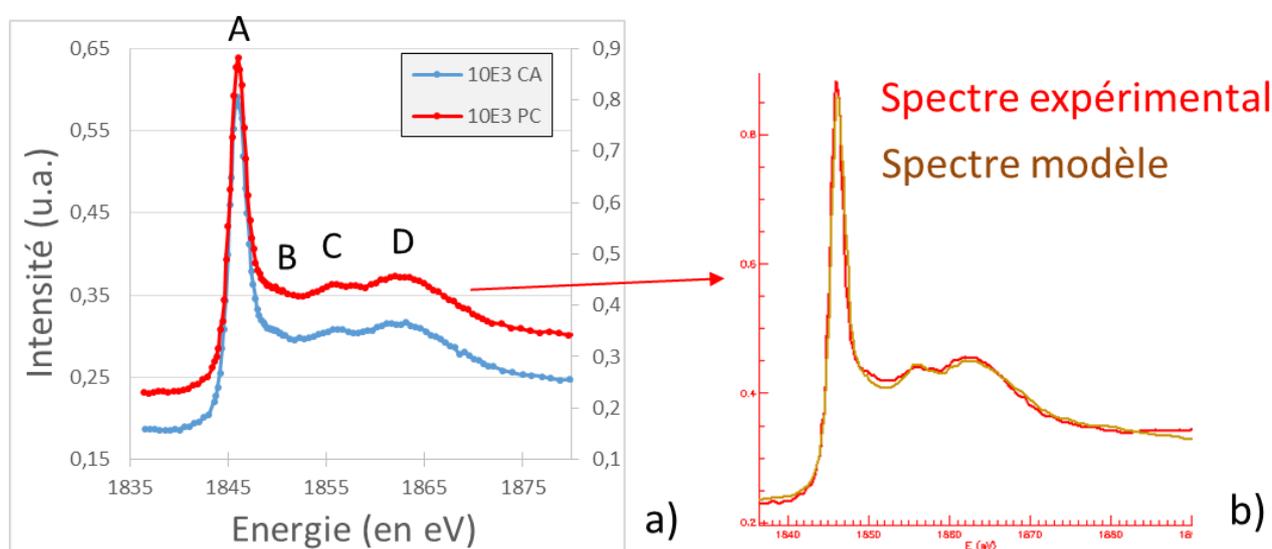


Figure 109 : Résultats STXM au seuil du Si dans le système «MCO-10E3». (a) superposition des spectres provenant des PC (en rouge) et de la CA (en bleu). (b) superposition du spectre expérimental (rouge) et du spectre modèle (en marron)

Tableau 40 : résultats des décompositions effectuées sur les spectres issus des PC et de la CA de «MCO-10E3»

spectres	décomposition	R ²	chi ²	épaisseur totale
PC	92 % nontronite + 8 % amorphe	0,986	0,022	623 nm
CA	86% nontronite + 14% amorphe	0,99	0,037	854 nm

4.3 Résumé de l'altération du système «MCO-10E3»

Les PC formés sur le métal du système «MCO-10E3» présentent une épaisseur de 1 à 20 μm . Ils sont en valence Fe^{III} (goethite, ferrihydrite). Ils contiennent du Si associé à la présence de nontronite et une faible part de SiO_2 amorphe. La CA du verre mesure 1 μm d'épaisseur. Elle contient des quantités importantes de fer à raison d'un rapport Fe/Si de 1,2. Les analyses nanométriques menées au STXM suggèrent la présence de nontronite avec une contribution de 14% de SiO_2 amorphe. La valence du Fe mesurée à l'échelle nanométrique témoigne que la nontronite et les PC (goethite et ferrihydrite) sont en Fe^{III} .

Ainsi le schéma du faciès d'altération du système «MCO-10E3» est proposé en Figure 110.

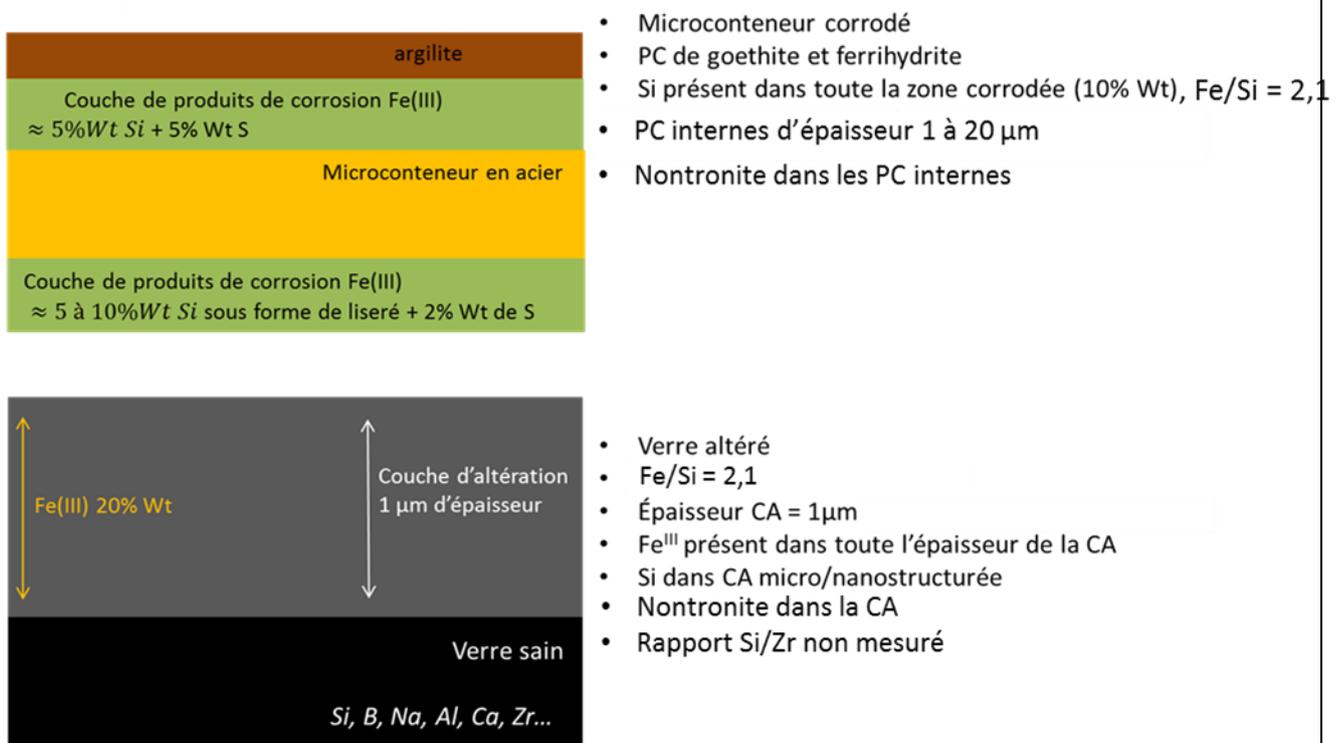


Figure 110 : schéma de synthèse du faciès d'altération du système «MCO-10E3»

IV. Discussion

Cette partie fait état, dans un premier temps, des caractéristiques communes entre les différents systèmes permettant d'envisager des mécanismes d'altération du verre. Puis l'attention est portée sur les phases de silicates de fer qui se forment au cours de l'altération conjointe du verre et du fer. Nous nous intéresserons alors sur les conditions optimales de formation des phases identifiées dans cette étude et en particulier la nontronite. Par la suite, nous tenterons d'évaluer l'impact de la présence de silicate de fer sur l'altération du verre, et en particulier sur les vitesses d'altération. Enfin un mécanisme d'altération du verre en présence de fer dans les conditions des expériences étudiées sera discuté. On trouvera par ailleurs une discussion détaillée des aspects liés à la corrosion du fer dans les différents systèmes, en annexe 15.

1. Altération du verre

1.1 Processus d'altération

1.1.1 Caractéristiques des différents systèmes

Dans tous les systèmes observés lors de cette étude, une couche d'altération a été mise en évidence à la surface du verre, qu'elle soit adhérente ou séparée du substrat comme, par exemple, pour la zone A de l' « Expérience intégrale ». Les épaisseurs d'altération du verre sont cependant variables, aussi bien d'un système à l'autre qu'au sein des systèmes eux-mêmes (par exemple 3 zones distinctes pour « MVE »). Ce point est discuté dans le chapitre consacré aux vitesses d'altération du verre (1.3.1).

Malgré sa présence dans le verre sain à la hauteur de 4 à 5%_{mass}, le sodium n'a été détecté dans aucune CA. Cette absence est un indice de l'altération du verre selon le mécanisme d'interdiffusion au cours duquel le verre s'hydrate en relâchant des cations modificateurs du réseau vitreux (Deburne 2012; White et Claassen 1980).

Les rapports Si/Zr mesurés au sein de chaque CA, variant de 2 à 5, sont systématiquement moins élevés que pour le verre non altéré où celui-ci est proche de 10¹³. Le Zr est un élément considéré comme non soluble qui reste par conséquent présent dans la CA lors des processus d'altération (Gin et al. 2001). Ainsi la décroissance du rapport Si/Zr entre le verre sain et la CA indique une diminution de la quantité de Si et suggère que le verre est hydrolysé (Gin et al. 2001). Le facteur de rétention du silicium (noté f(Si)) correspond à la quantité de Si résultant de la dissolution du verre

¹³ Cf. partie résultats

retenu dans la CA (Jollivet et al. 2000). Un gel protecteur possède un $f(\text{Si})$ plus grand qu'un gel non protecteur, ce qui s'explique par la recondensation du Si hydrolysé dans le gel. Ainsi, si le rapport Si/Zr est de 10 dans le verre sain, le facteur de rétention du silicium, noté $f(\text{Si})$ est donné par la formule (1) :

$$f(\text{Si}) = \frac{\text{Si/Zr}_{\text{dans la CA}}}{\text{Si/Zr}_{\text{dans le verre sain}}} \quad (1)$$

Pour les CA analysées dans ce travail, le facteur de rétention du silicium dans la CA est faible et varie de 0,2 à 0,5 en fonction des systèmes. Ces valeurs indiquent que le silicium n'est pas ou peu retenu dans la CA, et suggère que les vitesses d'altération des verres sont élevées. Nous reviendrons dans la suite sur ce point.

Toutes les CA contiennent du fer, dans des proportions proches pour les expériences à 50°C ($0,4 < \text{Si/Fe} < 1,3$). Pour « EDF » qui a été réalisée à 90°C, la quantité de fer est un peu moindre ($\text{Si/Fe} = 4,3$). Le fer est pour toutes les CA à plus de 80% au degré d'oxydation +III, à l'exception de la zone proche du verre dans la zone B de l'« Expérience intégrale » (voir plus bas). Cette valence de Fe^{III} majoritaire est cohérente avec les travaux de Burger et al. et Dillmann et al. (Burger et al. 2013; Dillmann et al. 2016), qui font état de fer de valence mixte dans les couches d'altération des systèmes qu'ils ont étudiés, sans, pour autant, la mesurer aussi précisément que dans notre étude. Toutefois l'intensité du pic de la raie $L_3\text{-b}$ du fer mesurée en STXM par les auteurs est plus élevée que la raie $L_2\text{-b}$ ce qui traduirait une proportion plus importante de Fe^{III} que de Fe^{II} (Bourdelle et al. 2013). Une différence notable entre les systèmes provient de la présence de phyllosilicates au sein de la CA, à savoir une smectite dioctaédrique riche en fer (assimilée à de la nontronite), dans les systèmes à 50°C, contrairement au système « EDF » altéré à 90°C qui lui ne contient a priori pas de phyllosilicate cristallisé dans la CA.

Dans les CA des systèmes « Expérience intégrale », « MVE » et « MCO-10E3 », les décompositions STXM au seuil K du silicium suggèrent la présence d'une part amorphe. Il est difficile de trancher si le signal amorphe est dû à la présence de gel ou à celle de ferro-silicates non cristallisés. Pour l'« Expérience intégrale », « MCO-10E3 » et « MVE », la part d'amorphe se situe autour de 13% en moyenne, avec une contribution plus grande au sein de la CA proche du verre dans la zone B de l'« Expérience intégrale ». Les 87% restants sont attribués à la nontronite ayant précipité au sein de la porosité de la CA.

La majeure partie du signal STXM au seuil K du Si est donc due à une part de nontronite cristallisée. Celle-ci aurait vraisemblablement précipité au sein de la porosité du gel. Peu d'études à ce jour

considèrent la précipitation de ferro-silicates cristallisés au sein de la CA des verres dans des conditions proches des systèmes étudiés ici. Toutefois de la greenalite (valence mixte du fer) a été observée par (Dillmann et al. 2016) dans des conditions proches de nos systèmes, c'est-à-dire un système verre/fer altéré à 50°C pendant 4 à 6 mois dans une eau synthétique du COx. De plus, on note une certaine analogie avec l'altération des verres basaltiques, où la couche d'altération, nommée palagonite, peut être constituée de smectites cristallisées (Crovisier et al. 2003) qui se sont formées par un processus de coprécipitation des éléments initialement présents dans le verre et qui ont été solubilisés lors de l'altération. (Gin et al. 2011) observent également des phyllosilicates dans la CA du verre lors d'une expérience de lixiviation du verre SON68 pendant 25 et 75 ans à 90°C et à 100 bars dans de l'« eau souterraine granitique ». Ces auteurs suggèrent que le verre hydraté a pu se transformer en un gel poreux réorganisé, autorisant la précipitation de phyllosilicates nanocristallisés au sein de la porosité du gel. Cette transformation est présentée comme étant irréversible et entraîne la dissolution des éléments solubles qui forment ainsi le gel. Rébiscoul et al. et Michelin et al. (Michelin et al. 2012; Rébiscoul et al. 2013) proposent que les ions fer, issus de la corrosion du métal proche, peuvent migrer au travers de la porosité du gel et réagir avec le silicium relargué formant ainsi des silicates de fer nanocristallisés.

A noter également que les CA des différents systèmes contiennent de l'Al et du Ca, dans des quantités plus ou moins variables selon les échantillons analysés. Ainsi les CA de l'« Expérience intégrale », d'« EDF » et de « MVE » contiennent 2 à 6%_{massique} d'Al et 1 à 3%_{massique} de Ca contre 3%_{massique} d'Al et de Ca dans le verre sain. Le système «MCO-10E3» ne compte que 1%_{massique} d'Al et de Ca dans la CA du verre, contre 4%_{massique} pour le verre sain. L'Al présent dans la CA provient certainement du verre, car il n'entre pas dans la composition de la solution du COx. Cet élément est toutefois contenu dans l'argilite, dans le feldspath, la kaolinite, l'illite et les montmorillonites notamment, (De Combarieu 2007) mais sa dissolution à 50°C est très faible. En effet De Combarieu montre que la dissolution de l'argile du COx dans de l'eau à 50°C pendant 6 mois enrichit la solution en Al de seulement 10^{-8} à 10^{-5} mol.L⁻¹. Le Ca quant à lui pourrait provenir aussi bien de l'altération du verre que de la solution elle-même, puisque l'eau du COx en contient près de 400 mg/L. En conditions de vitesse d'altération du verre proche de la vitesse de dissolution initiale (cf. 1.3), l'hydrolyse du verre apparaît comme congruente (Frugier et al. 2008) et relargue l'Al et le Ca entre autre. Ces deux éléments sont ainsi disponibles pour la formation des silicates de fer (cf. 1.2).

Enfin, des précipités de sulfures de Fe^{II}/Fe^{III} de greigite ont uniquement été identifiés dans certaines CA du système « MVE », contrairement aux autres systèmes dépourvus de soufre. Ces sulfures pourraient provenir de la réduction des sulfates de la solution par des bactéries présentes dans

l'argilite du COx, ou bien résulter de la dissolution/reprécipitation de la pyrite contenue dans cette argilite (Grousset 2016). La présence de cette phase dans la CA n'est pas mentionnée dans la littérature, son rôle comme « pompe à silicium » est cependant exclu puisque le Si et le S ne coprécipitent pas ensemble. La présence de greigite dans la CA de MVE n'est par conséquent plus traitée dans la suite.

1.1.2 Cas spécifique de l'expérience intégrale

Le cas de l' « Expérience Intégrale », du fait de la présence de traceur dans le verre sain (^{29}Si et ^{57}Fe) permet de préciser la nature des sources de Si et de Fe au sein des CA formées à 50°C. D'après les résultats du ToF-SIMS, cette CA, qui contient de la nontronite, est constituée de 18 à 20% de ^{29}Si , 78 % de ^{28}Si et 2% de ^{30}Si . Le verre sain, quant à lui, est constitué de 52% de ^{29}Si , 45% de ^{28}Si et 3% de ^{30}Si . Par conséquent, la part de Si totale qui provient du verre et qui est contenue dans la CA (%Si_{issu du verre}) doit posséder le même rapport $\frac{^{29}\text{Si}}{^{28}\text{Si}}$ (noté R) que le verre sain, à savoir 1,16. Ainsi, si on considère le rapport R, seul 33 à 37% du silicium contenu dans la CA provient du verre.

$$\%Si_{\text{issu du verre}} = \%^{29}\text{Si}_{\text{CA}} + \frac{\%^{29}\text{Si}_{\text{CA}}}{R}$$

$$\%Si_{\text{issu du verre}} = 20 + \frac{20}{1,16} = 37\%$$

Il y a dans la CA 3,5% de ^{57}Fe , contre 96% dans le verre sain, ce qui suggère que la quasi-totalité du fer de la CA ne provient pas du verre, mais de la corrosion du fer. Le degré d'oxydation du fer est +III, en adéquation avec la présence de nontronite dans la CA. Toutefois on notera que le fer issu des processus de corrosion en milieu anoxique, comme c'est le cas ici, est majoritairement de valence +II. Ce point est discuté dans le chapitre 1.2.2.

Une particularité peut être cependant notée pour la (ou les) CA situées proche de l'interface avec le verre. En effet, les valeurs des rapports isotopiques mesurées à cet endroit sont différentes¹⁴: à l'interface avec le verre sain : 45% et 53% de ^{28}Si et ^{29}Si respectivement et 54% ^{28}Si et 45% de ^{29}Si pour les zones plus éloignées. Cela met en évidence que 100% du Si de la CA à l'interface avec le verre sain provient du verre, contre seulement 86% pour la partie plus éloignée de cette interface et que ce rapport tombe à 37% quand on s'en éloigne encore. Toutefois le rapport Si/Zr mesuré en MET dans la partie interfaciale est de 2,2 contre 15,4 dans le verre sain, ou encore de 3 dans la CA contre 10 dans le verre sain lorsque ces rapports sont calculés à partir des mesures MEB-EDS. Ces

¹⁴ Pour rappel, le mode pulsé en ToF-SIMS permet de bénéficier d'une bonne résolution latérale, inférieure à 100 nm, ce qui en fait un outil analytique adapté ici

valeurs indiquent que seulement 15 à 30% du Si est retenu dans la CA lors de l'altération. Le dosage du bore via ToF-SIMS indique que cet élément est présent dans le verre sain, mais totalement absent de la CA (interface et externe). La CA interfaciale contient 49% de ^{57}Fe et 49% de ^{56}Fe , alors que la CA externe contient 19% de ^{57}Fe et 76% de ^{56}Fe . Ici aussi le ^{56}Fe ne provient vraisemblablement que de la corrosion du fer. La valence de cet élément est mixte et contient 40 à 50% de Fe^{III} .

D'autre part, on notera que les analyses ToF-SIMS, uniquement réalisées pour l'« expérience intégrale » soulignent l'absence de bore dans les CA. On sait que cet élément soluble est relâché en solution lors de l'hydratation du verre (Grambow et Müller 2001)

Les résultats obtenus sur l'expérience intégrale permettent ainsi de mieux saisir le mécanisme de formation de la CA contenant de la nontronite. Comme énoncé précédemment, la zone interfaciale de la CA (interface verre sain/CA) témoigne de phénomènes d'interdiffusion, d'hydrolyse et de condensation nécessaires pour former un gel poreux (Gin et al. 2011). Contrairement à ce qui est observé par Gin et al. ici le gel est nanoporeux dès les premiers nanomètres par rapport à l'interface, avec une taille de pores maximale de 50 nm (Figure 45). Il pourrait s'être formé avant que le Fe ne parvienne au verre par diffusion. Sa porosité permet d'incorporer du fer, sous sa forme +II. Du fait de la présence de SiO_2 et d'ions Al^{3+} , la nontronite peut alors précipiter en induisant le changement de valence du Fe^{II} en Fe^{III} . Plusieurs observations suggèrent que, à l'interface verre sain/CA, la nontronite est en cours de formation : la valence du fer (la part de Fe^{II} est plus élevée que dans les zones plus éloignées de l'interface), la part de SiO_2 amorphe de 26% nettement plus élevée que dans les autres CA, le spectre STXM au seuil du Si plus bruité qui laisse à penser que la nontronite n'est pas encore bien ordonnée, l'absence de phases cristallines en MET à cet endroit. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface, la nontronite semble mieux cristallisée et de degré d'oxydation +III (voir chapitre 1.2.2). Pour l'« expérience intégrale » toujours, la différence entre la CA « lamellaire » de la zone B et la CA de la zone A viendrait de la disponibilité locale du fer et qui serait à l'origine de la formation cyclique de « lamelles ». Le fer y serait consommé pour former la nontronite au sein de la porosité. Lors de cette précipitation, la consommation des groupes hydroxyle provoque une baisse du pH local, suffisamment pour ne plus être dans les conditions thermodynamiques de prédominance de la nontronite (cf chapitre simulation thermodynamiques 1.2.3). L'altération du verre sain quant à elle se poursuit et relargue des éléments qui alcalinisent la solution comme le Na et le K (Ribet et Gin 2004). Associée à la nouvelle disponibilité du fer généré par la corrosion et parvenu par diffusion (Rébiscoul et al. 2013), la nontronite peut ainsi précipiter à nouveau dans la porosité du nouveau gel formé à l'interface avec le verre sain. La différence avec la CA de la zone A constituée pourrait s'expliquer par la disponibilité plus importante du Fe^{2+} , les

épaisseurs de produits de corrosion du métal de cette zone étant dix fois plus importantes que celles de la zone B. Le pH local ne diminuerait pas autant que pour la zone B compte tenu de l'apport continu de fer bien que cet élément serve également pour la formation de nontronite au sein des PC.

Les similitudes entre les faciès d'altération de l' « Expérience intégrale » et des systèmes «MCO-10E3» et « MVE » sont nombreuses. Comme nous l'avons vu précédemment, toutes les CA sont dépourvues de Na, appauvries en Si, et contiennent du Fe dans des proportions relativement similaires. De la nontronite $(\text{Na,Ca})_{0,3}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ¹⁵ de valence Fe^{III} a précipité dans chacune de ces CA. Face à ces analogies, nous pouvons nous appuyer sur le mécanisme d'altération du verre de l' « Expérience intégrale » pour en déduire ceux des deux autres systèmes altérés à 50°C. Ainsi il est proposé que le verre dans l'eau du COx à 50°C en présence de fer s'altère selon les mécanismes d'interdiffusion, d'hydrolyse et de condensation induisant la formation d'un gel très poreux. La nontronite se forme dans la porosité en utilisant le Fe généré par la corrosion, le Si du verre hydrolysé ainsi que celui de la solution, et d'autres cations (Al, Ca) nécessaires à la précipitation de la nontronite. La formation de cette nontronite entraîne la consommation de silicium, ce qui explique que le Si ne se recondense pas dans le gel. Le gel reste par conséquent poreux.

Le système « EDF » altéré à 90°C n'a quant à lui pas intégré de Fe dans les mêmes proportions que pour les expériences à 50°C, comme le suggère le rapport Fe/Si de 0,2 dans la CA de « EDF », alors qu'il est 10 fois plus élevé pour les autres systèmes. L'absence de silicate de fer au sein de la CA est une différence majeure, qui indique que le fer n'est pas parvenu au verre sans pour autant en expliquer la cause.

1.2 Interaction fer/silicium et formation de silicates de fer

Ce chapitre est consacré aux conditions de formation et de stabilité des nontronites. Il s'agit en effet du seul silicate de fer identifié dans les PC et les CA de toutes les expériences à 50°C. Les paramètres géochimiques (pression, température), ainsi que l'influence du potentiel de la solution mais également des concentrations des éléments nécessaires à la formation de nontronite sont discutés ici. Une simulation thermodynamique simple, qui tient compte de ces paramètres, vient conclure ce chapitre en mettant en avant que les quantités de matière des éléments en solution sont un facteur déterminant pour la formation de nontronite.

¹⁵ Formule chimique donnée par le site internet webmineral.com

1.2.1 Absence de saponite dans les systèmes verre/fer/argilite

Les résultats de cette thèse mettent en évidence la présence de nontronite pour les systèmes altérés à 50°C aussi bien dans les PC que dans la CA, et des serpentines dans les PC de l'expérience à 90°C. Alors que du Mg est présent en solution à une concentration de 100 mg/l, toutes les CA en sont dépourvues, ou ne contiennent que très peu de magnésium (maximum 2%_{massique} dans le système «MCO-10E3»)¹⁶. Cette quasi-absence de Mg dans les PC et les CA explique celle des saponites, smectite trioctaédrique riche en Fe qui pourrait se former dans les conditions de température, pression et potentiel des systèmes étudiés. Comme présenté en bibliographie, le Mg paraît nécessaire pour former des saponites (Farmer et al. 1991; Harder 1976). De plus, le pH initial pour la formation de silicates de magnésium doit être supérieur à 8 (Arena 2016; Farmer et al. 1991), ce qui ne semble pas être le cas ici. Seul le pH de la solution du système « MVE » a été suivi tout au long de l'altération, tandis que nous ne disposons que du pH initial de la solution pour les autres systèmes. Pour le système « MVE », le pH global de la solution est stable à $6,98 \pm 0,11$ pendant toute la durée de l'altération (Linard et al. 2015).

L'absence de smectite trioctaédrique riche en fer dans nos systèmes s'explique donc par les conditions de concentration (Farmer et al. 1991; Harder 1976) et de pH nécessaire à leur formation et qui ne correspondent pas à celles rencontrées ici. La nontronite étant la phase cristallisée de phyllosilicate exclusivement identifiée dans ce travail pour les expériences à 50°C, nous allons dans cette partie examiner les conditions de sa formation. Nous tenterons ensuite une comparaison avec la présence de serpentines formées et cristallisées dans les PC du système « EDF » altéré à 90°C.

1.2.2 Formation des nontronites

1.2.2.1 Paramètres thermodynamique (température, Eh, pH, pression)

Les nontronites identifiées dans ce travail ont été formées à 50°C, dans l'eau du COx (synthétique ou non), dans des conditions réductrices et à pH initial neutre (imposé par la solution). Le Tableau 41 permet de comparer ces conditions avec celles issues de la littérature et qui mènent à la formation de nontronite. Ainsi nous déduisons du Tableau 41 qu'un pH proche de la neutralité, une température comprise entre 20°C et 140°C, une pression maximale de 200 bars et des conditions réductrices sont nécessaires pour former de la nontronite. Ces conditions sont compatibles avec celles de nos systèmes. Elles sont discutées dans les paragraphes qui suivent.

¹⁶ bien que de la dolomite ait été aperçue de manière très ponctuelle dans l'« Expérience intégrale » en surface externe de la CA

Tableau 41 : paramètres géochimiques autorisant la formation de nontronite relevés dans la littérature

Origine des nontronites	Auteurs	Lieu	Gamme de pH	Température	Pression	Potentiel
Nontronite naturelle	Chevrier et al. 2007	Planète Mars	4 à 12	25°C et 100°C	/	Milieu réducteur
	Changela et Bridges 2010	Planète Mars	Neutre	Inférieure à 150°C	/	Milieu réducteur
	Müller et Förstner 1973	Lac Malawi, Afrique du Sud	Neutre	22 à 23°C	25 bars	-0,1 à -0,2 V/ENH
	Cole 1988, Bischoff et al. 1972, Degens et Ross 2013	fosse Atlantis II, Mer Rouge	6,3	80°C à 140°C	200 bars	-0,1 V/ENH
Nontronite synthétique	Harder 1976	laboratoire	7 à 9	20°C	/	-0,6 V/ENH
	Farmer et al. 1991	laboratoire	7 à 8,5	23°C et 89°C	/	Milieu réducteur, 1 mM d'hydrazine
Expérience fer/argilite de Bure	Schlegel et al. 2008	/	neutre	90°C	50 bars	Milieu réducteur
Expérience verre/fer/argilite de Bure	De Combarieu et al. 2011	/	/	25°C pour resaturation en eau Puis 90°C	80 bars pour resaturation en eau /	/
Expérience verre/fer	Dillmann et al. 2016	Réacteur	6,7	50°C	/	Milieu réducteur

La revue bibliographique résumée dans le Tableau 41 montre que la nontronite a été observée pour des températures comprises entre 20°C et 140°C. L'influence de la température semble cependant importante, car des études (Lantenois et al. 2005, Perronet et al. 2008, Schlegel et al. 2008, Mosser-Ruck et al. 2010, De Combarieu et al. 2011, Pignatelli et al. 2013, Pignatelli et al. 2014, Schlegel et al. 2014, Wilson et al. 2015) ont montré que les serpentines se formaient préférentiellement à 90°C lors d'expériences fer/argilite et/ou verre/fer/argilite, et qu'à 50°C environ les serpentines n'étaient plus stables (cf. bibliographie 1.4.4) pouvant expliquer le fait qu'à 50°C nous n'obtenons que des smectites.

Pour rappel, le potentiel de la solution en équilibre avec le CO_x est de -190 mV/ENH. La littérature suggère que de telles conditions réductrices sont nécessaires pour former de la nontronite à basse température (Harder 1976; Merola et al. 2007).

Malgré ces conditions réductrices, les nontronites contiennent au moins 80% de Fe^{III} dans les systèmes étudiés ici. La littérature montre également que le Fe^{III} est majoritaire dans la structure de cette phase (Manceau et al. 2000; Manceau et al. 1998). Cependant les mécanismes d'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} lors de la formation des nontronites ne sont pas clairement rapportés dans la littérature. L'origine de l'oxydation du fer pourrait s'expliquer par la réduction de l'eau (Chevrier et al. 2007; Odziemkowski et al. 1998; Schikorr 1933). Elle pourrait également résulter d'un transfert de charge après que Fe^{II} a été adsorbé et incorporé dans la structure de l'argile (Merola et al. 2007), la compensation des charges lors de l'oxydation pouvant causer le départ de cations métalliques de la structure (Eggleton 1975).

1.2.2.2 Présence des éléments en solution

D'après la littérature, le silicium, le fer et l'aluminium en solution sont les 3 éléments indispensables à la formation de nontronite (Farmer et al. 1991; Harder 1976). Toutefois les proportions de ces 3 éléments influent directement sur la cristallinité des nontronites.

En effet, comme le mentionnent Farmer et al. (Farmer et al. 1991), un rapport Si : Fe : Al de 3 : 1 : 1 en solution est propice afin d'obtenir de la nontronite cristallisée. Pour la CA de l'« Expérience intégrale » les rapports Si/Al et Fe/Al et Si/Fe varient de 2 à 5, 3 à 11 et 0,5 à 0,7 respectivement (Tableau 42). Ce rapport, qui diffère légèrement du rapport Si : Fe : Al de 3 : 1 : 1, pourrait s'expliquer par des conditions expérimentales différentes. En effet, Farmer et al. (Farmer et al. 1991) forment de la nontronite directement à partir de la solution alors que dans notre cas, la nontronite s'est formée au sein d'un gel ou dans les PC. De plus, la quantité de Si dans les systèmes est surévaluée. En effet, elle comprend à la fois le SiO₂ amorphe de la structure de la CA, et le Si de la nontronite. Toutefois l'« Expérience intégrale » montre que ces rapports sont propices à l'obtention de la nontronite bien cristallisée, comme le confirment les observations au MET¹⁷. A l'inverse, les rapports Si/Al et Fe/Al et Si/Fe des PC de ce même système varient de 30 à 80, 70 à 200 et 0,4 à 0,5 respectivement (Tableau 42). Puisque les rapports Si/Fe sont proches pour l'« Expérience intégrale » entre la CA et les PC, c'est plutôt la quantité d'Al contenue dans la nontronite qui influe sur la cristallinité, comme le suggère Farmer et al. (Farmer et al. 1994). Cette teneur en Al étant trop faible dans les PC, la nontronite est peu ordonnée ou amorphe. Dès lors nous pouvons émettre l'hypothèse que la nontronite de la CA des différents systèmes, aux rapports Si/Al et Fe/Al et Si/Fe variant de 1,7 à 5, 3 à 11 et 0,4 à 1,3 respectivement, aurait plutôt tendance à être mieux cristallisées.

¹⁷ A noter que le STXM ne permet donc pas de juger du caractère cristallin/amorphe ou peu ordonné de la nontronite, contrairement à la microscopie électronique à transmission.

Le fait que l'Al se retrouve préférentiellement dans la nontronite de la CA plutôt que dans celle des PC peut s'expliquer par la proximité de la source qui contient de l'Al, à savoir le verre, bien qu'il n'est pas exclu que l'argilite en contienne. En effet, lors de l'altération du verre, de l'Al et du Si sont relâchés en solution rendant disponible tout ou partie de l'Al pour la formation de nontronite dans la CA.

Tableau 42 : rapports Si/Fe, Si/Al et Fe/Al calculés dans la nontronite des PC et les CA des expériences

	Si /Fe	Si /Al	Fe /Al	Amorphe/cristallin
« Expérience intégrale »				
CA	0,5 à 0,7	2 à 5	3 à 11	Cristallin
PC	0,4 à 0,5	30 à 80	70 à 200	amorphe
« MVE » zone 2				
CA	1,3	5	3,9	?
PC	0,15	[Al] n.d.	[Al] n.d.	?
« MVE » zone 1				
CA	0,4 à 1	1,7 à 5	5	?
PC	0,3	2,5	10	PC de fer cristallisés, nontronite amorphe
«MCO-10E3»				
CA	0,9	28	33	?
PC	0,5	[Al] n.d.	[Al] n.d.	?

Les travaux de Farmer et al. (Farmer et al. 1994) suggèrent également que le calcium permet, à des températures inférieures à 100°C, de former de la nontronite alumineuse bien ordonnée. A contrario, l'utilisation de potassium ou sodium en remplacement du calcium forme des nontronites peu ordonnées. Dans les systèmes décrits, il apparait que la nontronite de la CA contient du Ca et est dépourvu de Na ou K¹⁸. Ainsi, d'après les conclusions de Farmer et al., cette nontronite s'est formée dans les conditions nécessaires permettant la bonne cristallisation.

A l'inverse, les nontronites des PC des systèmes « MVE », « 10E3 » contiennent du Na à la hauteur de 2% massique, tandis que celle de l' « Expérience intégrale » contient à la fois du Ca, du K et de l'Al mais en quantité inférieure à 1% massique. Ces cations mono et divalents sont essentiels pour

¹⁸ De plus, le précipité en externe de la CA de l' « Expérience intégrale » est riche en Ca et Al (jusqu'à 10% massique).

pouvoir former de la nontronite, mais l'absence d'Al et Ca (ou leur faible quantité) pourrait expliquer le caractère amorphe ou mal structuré de la nontronite des PC.

On notera là encore que la présence de calcium dans la nontronite de la CA plutôt que dans les PC est due à la proximité du verre, source principale de Ca, sans exclure la possibilité d'en retrouver dans l'argilite.

1.2.3 Simulation thermodynamique

Rappelons que la variation des teneurs en Si, Fe et Al a une influence sur la formation/stabilité des phases constituant les PC (sidérite) et de silicate de fer (nontronite). De plus, nous avons vu précédemment que la formation de nontronite faisait diminuer le pH de la solution, en consommant les groupes hydroxyle (Harder 1976) liés au fer ou les OH⁻. Afin de mieux cerner les conditions de prédominance thermodynamique des nontronites dans nos systèmes, une simulation thermodynamique simple a été effectuée. Les indices de solubilité sont calculés avec le logiciel PhreeqC et la base de données Minteq. Les constantes thermodynamiques de la nontronite (cf. annexe 16, Figure 146) proviennent du Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM). Les résultats sont présentés dans le Tableau 44. Le Tableau 43 rappelle la composition de la solution du CO_x, qui correspond aux conditions initiales avant le début de l'altération du verre et du fer.

Tableau 43 : composition, potentiel et pH de l'eau du site de Bure à 50°C

Element	Na	K	Ca	Mg	Sr	Si	Cl	SO₄	HCO₃	pH (50°C)	Eh (50°C)
Concentration (mg/L)	966	39	397	100	18	10	1453	1345	232	6.86	-140 mV/SHE

Tableau 44 : indices de solubilité (IS) de la sidérite et de la nontronite en fonction du pH et des concentrations en Si, Al et Fe

		pH	Fe	Al	Si	Sidérite	Ca-nontronite
			(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(IS)	(IS)
1	corrosion du fer	6,86	100	0	10	1,89	/
2		6,86	10	0	10	0,9	/
3		6,86	1	0	10	-0,09	/
4	Altération du verre	6,86	0,01	0,12	11	-2,12	6,48
5		6,5	0,1	0,12	11	-1,43	6,41
6		6,5	0,01	0,12	11	-2,43	4,41
7		6	0,01	0,12	11	-2,91	1,45
8		5,7	0,01	0,12	11	-3,2	-0,38
9		5	0,01	0,12	11	-3,89	-5,13
10		corrosion et altération du verre conjointe	6,86	10	0,24	12	0,88
11	6,86		10	0,61	15	0,87	13,22
12	6,86		10	1,23	20	0,86	13,78
13	6,86		10	4,94	50	0,8	15,46
14	6,86		10	12,36	100	0,63	16,75
15	6,86		1	0,24	12	-0,12	10,72
16	6,86		1	0,12	11	-0,12	10,48

Les trois premières lignes du Tableau 44 correspondent au début de l'altération des 2 matériaux par l'eau. Du côté métal, la corrosion commence à relâcher des ions fer en solution. Les concentrations d'Al et Si correspondent aux conditions initiales. Ainsi pour des concentrations en fer en solution de

10 et 100 mg/L, l'indice de solubilité de la sidérite est supérieur à 0,5 ce qui suggère que cette phase est thermodynamiquement stable. Pour une concentration en fer de 1 mg/L, l'IS ≈ 0 témoignant d'un équilibre entre les espèces liquides et solides. A noter qu'en absence d'Al et avec 10 mg/L de Si, correspondant aux conditions initiales de la solution, la nontronite n'est pas stable.

Les lignes 4 à 9 du tableau visent à simuler l'altération du verre, au début de l'hydrolyse, avec relâchement du silicium. Ainsi 1 mg/L de Si sont ajoutés à la concentration initiale de la solution. La quantité d'Al est associée au Si en suivant les proportions du verre (1/8) est de 0,12 mg/L. La ligne 4 du tableau suggère qu'à pH = 6,86, la présence de seulement 0,01 mg/L de fer autorise la précipitation de nontronite (comme l'indique l'IS de 6,5). Cette concentration en Fe est 10 fois moins élevée que la quantité de cet élément (0,1 mg/L de Fe) fournie par l'altération du verre qui relâcherait les 1 mg/l de Si ajoutés à la concentration de la solution. Avec de si faible quantité de fer en solution, la sidérite, elle, ne se forme pas.

Les lignes 5 à 9 du tableau mettent en avant l'importance de considérer la diminution du pH lorsque la nontronite se forme. Si, pour les mêmes concentrations, le pH est fixé à 6,86 (celui de la solution initiale), la nontronite a un IS < 1 (non présenté dans le tableau) et donc ne précipite pas. Pour que l'IS de la nontronite soit supérieur à 1 (valeurs présentées ici), il faut des valeurs de pH inférieures. La valeur de pH indiquée dans le tableau correspond donc au pH maximum pour que la nontronite se forme. Lorsque le fer est peu présent, c'est-à-dire pour des concentrations de 0,01 à 0,1 mol/L, la formation de nontronite acidifie la solution, en consommant les groupes hydroxyle OH⁻. Les concentrations en Al, Si et Fe sont fixes (excepté pour la ligne 5 où la concentration en fer est de 0,1 mg/L), et on remarque que, malgré la baisse des valeurs de pH, l'IS de la nontronite demeure inférieur à 0,5 jusqu'à pH = 6. A pH = 5,7 l'équilibre entre espèces liquides et solides est atteint comme le suggère l'IS de -0,4. Enfin pour un pH de 5, la nontronite n'est plus stable thermodynamiquement et ne se forme pas. A noter qu'avec de si faibles quantités de fer, et à des pH qui tendent vers des valeurs plus acides, la sidérite n'est pas stable.

Les lignes 10 à 16 visent à simuler les conditions que l'on peut rencontrer lors de l'altération conjointe du fer métallique et du verre. Ainsi les concentrations en fer considérées (de 1 et 10 mg/l) ne peuvent être atteintes que suite à la corrosion du métal. Afin de simuler l'altération du verre, les quantités de Si considérées sont également plus élevées (de 11 à 100 mg/L). Les lignes 10 à 14 du tableau suggèrent qu'avec 10 mg/L de fer et des valeurs de 12, 15, 20, 50 et 100 mg/L de Si, la nontronite et la sidérite peuvent se former à pH = 6,86. Enfin les lignes 15 et 16 montrent qu'avec 1

mg/L de fer et avec des concentrations en Si supérieures de 1 et 2 mg/l par rapport à la concentration en solution, la nontronite est stable.

En résumé, la formation de nontronite en présence de quantités faibles de fer tend à faire diminuer le pH, vraisemblablement par consommation des groupements hydroxyle (Harder 1976) de la solution. La formation de nontronite consomme du fer qui se trouve sous forme Fe^{2+} (Harder 1976) et/ou en utilisant une structure trioctaédrique intermédiaire $\text{Fe(II)Al}_2\text{OH}$ (Farmer et al. 1994), faisant diminuer progressivement le pH localement jusqu'à des valeurs trop acides pour lesquelles la nontronite n'est plus stable. La reprise de l'altération du verre aura pour effet d'augmenter localement le pH (Arena 2017; Ribet et al. 2004) qui, associée à la disponibilité du fer, entrainera à nouveau la formation de nontronite. Si ce cas n'est pas envisageable au voisinage du métal où les quantités de fer sont élevées, il peut l'être du côté de la CA du verre. Cette simulation thermodynamique simple confirme qu'un faible apport en Si, Fe et Al en solution est suffisant pour causer la précipitation de la nontronite. Une fois que l'hydrolyse du verre débute, l'ensemble des conditions est donc réuni pour former cette phase, et ce dès le relâchement de 1 mg/L de Si dans la solution.

Toutefois cette simulation thermodynamique ne tient pas compte de la cinétique d'altération du verre pour le relargage de silicium en solution en concurrence avec le rééquilibrage de la solution avec le CO_2 , vraisemblablement grâce à la dissolution du quartz et/ou la déstabilisation des illites smectites. La vitesse à laquelle la nontronite se forme n'est également pas incluse dans la simulation. Cependant certains auteurs (Harder, Farmer 1994) affirment que quelques jours à quelques semaines suffisent pour former des nontronites en consommant 40 à 90% du Si, Fe et Al introduits dans la solution initiale.

Nous avons vu dans ce chapitre, consacré à l'interaction fer/silicium, que l'absence de smectite trioctaédrique riche en fer (saponite) était probablement due à l'absence de Mg en quantité suffisante ainsi qu'à un pH de la solution trop faible. Nous nous sommes intéressés aux conditions géochimiques (température, pression, potentiel et pH de la solution) de formation de la nontronite, seule phase de silicate identifiée dans les systèmes étudiés. Il apparaît que les conditions expérimentales sont propices à la formation de cette phase. La nontronite présente dans les systèmes à 50°C est cristallisée dans la CA tandis qu'elle semble peu ordonnée (ou amorphe) dans les PC du fer. La présence d'Al et de Ca dans la nontronite jouerait en faveur de cette cristallinité. Bien que les systèmes soient altérés en conditions réductrices, la valence du fer des nontronites est en Fe^{III} à plus de 80%. Plusieurs hypothèses pour l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} ont été proposées, à savoir la réduction de l'eau en parallèle de l'oxydation du fer, un transfert de charge après que Fe^{II} a été adsorbé et incorporé dans la structure de l'argile, et/ou la compensation des charges lors de l'oxydation du fer causant le départ de cations métalliques du silicate. Pour finir, une simulation thermodynamique suggère qu'il faut seulement 12 à 15 ppm de Si en solution, en présence d'une faible quantité de Fe et d'Al, pour former de la nontronite au pH de l'eau du COx. Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature. De plus, la formation de nontronite est dépendante du pH. En effet, lorsque le pH est inférieur à 5,5 environ, la nontronite ne se forme plus dans les conditions expérimentales imposées par l'eau du COx.

1.3 Impact de la précipitation de silicates de fer sur les vitesses d'altération du verre

1.3.1 Vitesses d'altération mesurées sur les systèmes étudiés

Afin d'évaluer les vitesses d'altération du verre, plusieurs approches sont possibles. La quantification du bore dans la solution après altération du verre est un des moyens couramment utilisés (Gin et al. 2001). Toutefois cette méthode n'est pas utilisable ici du fait que l'eau après altération n'a pas été conservée, et qu'aucun prélèvement de la solution n'a été effectué pendant l'altération. Corréler l'épaisseur de la CA du verre au temps d'altération est une seconde façon d'évaluer la vitesse d'altération du verre (Jollivet et al. 2012). Et enfin une troisième approche consiste à considérer les rapports Si/Zr. Les deux dernières approches sont considérées dans ce travail.

1.3.1.1 Vitesses évaluées à partir de l'épaisseur de la CA

Le Tableau 45 présente les vitesses moyennes d'altération du verre des différents systèmes calculées à partir de l'épaisseur de la CA selon la formule suivante :

$$V_{\text{altération}} = \frac{\text{épaisseur de la CA} \times \rho_{\text{verre sain}}}{\text{temps d'altération}}$$

Avec l'épaisseur de la CA en mètres,

la densité du verre $\rho_{\text{verre sain}} = 2,75 \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-3}$ (Gin 2000),

le temps en jours,

et $V_{\text{altération}}$ en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

Tableau 45 : calculs des vitesses moyennes d'altération du verre en fonction de l'épaisseur de la CA du verre

Système	Epaisseur CA Temps d'altération	Vitesses d'altération $\mu\text{m.an}^{-1}$	Vitesses d'altération $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	Vitesse vs. $V_{0\text{COx}}^{50^\circ\text{C}}$ ou $V_{0\text{COx}}^{90^\circ\text{C}}$ ¹⁹
« Expérience intégrale » zone A, 50°C	5 à 10 μm 31 mois	1,9 à 3,9	0,015 à 0,03	$V_0/6$ à $V_0/3$
« Expérience intégrale » zone B, 50°C	15 μm 31 mois	5,8	0,044	$V_0/2$
« MVE » zone 1, 50°C	5 à 15 μm 54 mois	1 à 3,3	0,008 à 0,025	$V_0/11$ à $V_0/3,6$
« MVE » zone 2, 50°C	7 à 10 μm 54 mois	1,5 à 2,2	0,012 à 0,017	$V_0/8$ à $V_0/5,5$
« MVE » zone 3, 50°C	10 à 50 μm 54 mois	2,2 à 11	0,017 à 0,085	$V_0/5,5$ à V_0
« EDF » V2 côté fer, 90°C	100 à 140 μm 28,5 mois	42 à 59	0,322 à 0,450	$V_0/5,3$ à $V_0/3,8$ avec $V_{0\text{COx}}^{90^\circ\text{C}}$
«MCO-10E3», 50°C	1 μm 24,5 mois	0,49	0,004	$V_0/25$

¹⁹ $V_{0\text{COx}}^{50^\circ\text{C}}$ et $V_{0\text{COx}}^{90^\circ\text{C}}$ signifiant vitesse d'altération initiale du verre dans l'eau du COx à 50°C et 90°C respectivement.

1.3.1.2 Vitesses évaluées à partir du rapport Si/Zr

Le rapport Si/Zr est une autre façon de définir la vitesse d'altération du verre. En effet comme mentionné précédemment, une partie du silicium est relâché dans la solution lors de l'altération, alors que le Zr est très peu soluble et par conséquent retenu dans la CA. Il est donc possible de relier le facteur de rétention du silicium ($f(\text{Si})$) dans la CA et la vitesse d'altération. Gin et al. (Delage 1992; Fillet 1987, et documents internes) ont proposé une courbe empirique reliant ce facteur de rétention du verre à la vitesse d'altération dans l'eau pure (Figure 111). Les vitesses d'altération des verres dans les systèmes à 50°C « Expérience intégrale » et « MVE » sont ainsi calculées en reportant le facteur de rétention (voir équation (1)) évalué à partir des rapports Si/Zr sur la Figure 111 (Tableau 46)²⁰.

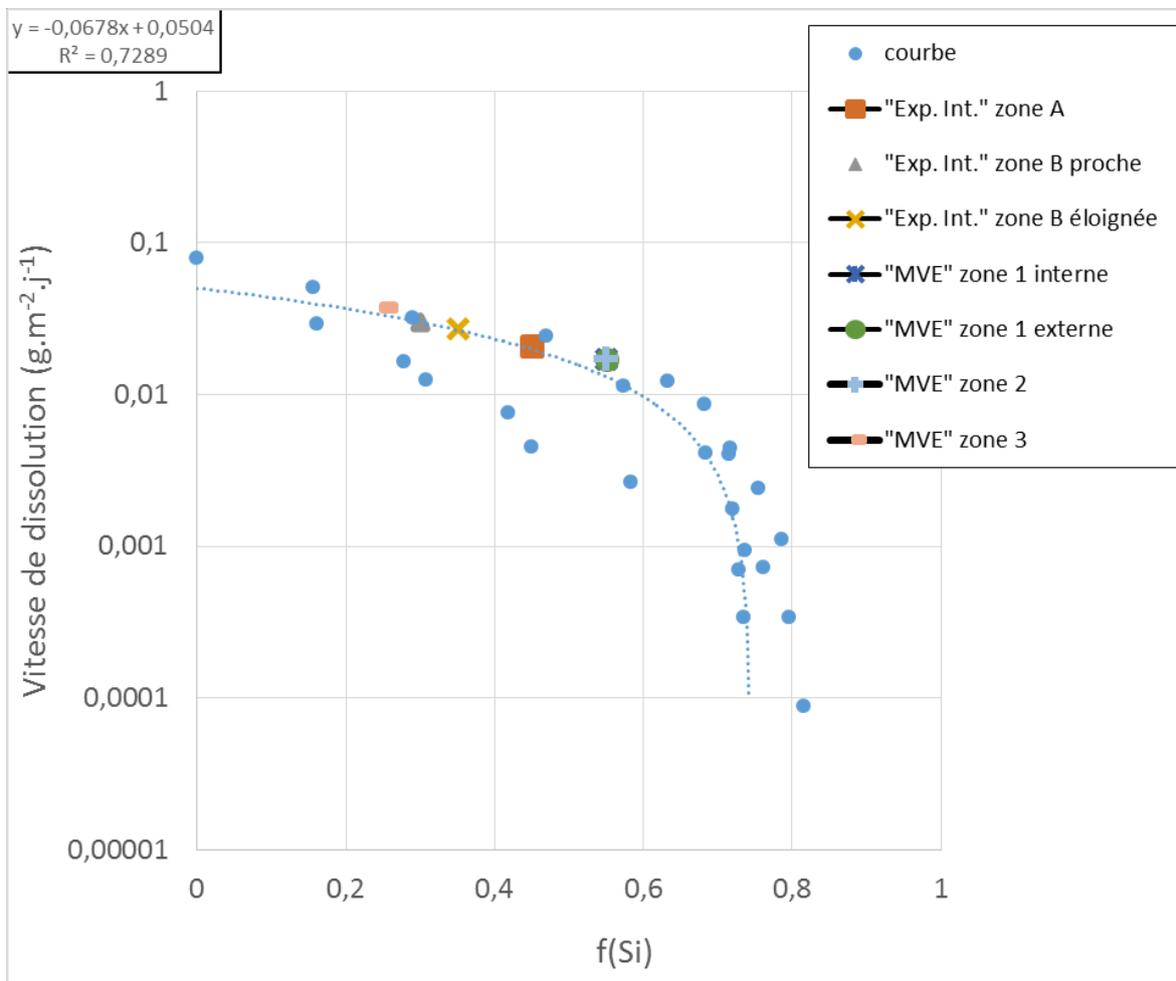


Figure 111 : vitesse de dissolution du verre en fonction du taux de rétention du silicium (noté $f(\text{Si})$) dans la CA du verre

²⁰ il n'a pas été possible de quantifier la quantité de Zr dans la CA du système «MCO-10E3» c'est pourquoi le rapport Si/Zr ne figure pas dans le Tableau 46. Quant au système « EDF », la courbe issue d'expériences à 50°C n'est pas appropriée.

Tableau 46 : vitesses d'altération du verre calculées à partir de la rétention de silicium dans la CA

Système	Rapport Si/Zr (à partir des données MEB)	Vitesse d'altération en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	Vitesse vs. $V_0^{50^\circ\text{C}}_{\text{CO}_x}$
« Expérience intégrale » zone A, 50°C	4,4	0,021	$V_0/4,5$
« Expérience intégrale » zone B, 50°C	3 dans la CA proche du verre 3,5 pour les CA éloignées	0,030 0,027	$V_0/3$ $V_0/3,5$
« MVE » zone 1, 50°C	CA interne 5 CA externe 3,5	0,017 0,027	$V_0/5,5$ $V_0/3,5$
« MVE » zone 2, 50°C	5	0,017	$V_0/5,5$
« MVE » zone 3, 50°C	2	0,037	$V_0/2,5$

Nous pouvons voir qu'avec un taux de rétention de Si dans la CA compris entre 0,2 et 0,5 (cf. Figure 111), l'ordre de grandeur des vitesses d'altération correspond à celui de la vitesse d'altération initiale dans l'eau à 50°C. Les vitesses d'altération varient de $2,1.10^{-2}$ à 3.10^{-2} $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour l'« Expérience intégrale » et de $1,7.10^{-2}$ à $3,7.10^{-2}$ $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour « MVE ». Ces valeurs sont proches ou comprises dans les intervalles des vitesses calculées à partir de l'épaisseur de CA, garantissant au passage l'utilisation de la courbe établie à partir d'expériences en eau pure pour mesurer nos vitesses d'altération. Il faudrait atteindre un $f(\text{Si})$ supérieur à 0,7 pour diminuer significativement la vitesse d'altération du verre et ainsi constituer un gel protecteur pour lequel au moins 70% du silicium hydrolysé resterait dans le gel.

La limite de cette approche est le risque de surévaluer le taux de rétention de Silicium. En effet nous avons vu que la CA était constituée du gel ainsi que de nontronite précipitée dans la porosité. En dosant le Si dans la CA, on mesure également le Si de la nontronite ce qui tend à faire diminuer la valeur de la vitesse d'altération du verre. De plus, la valeur du rapport Si/Zr peut être amenée à varier dès lors que la totalité du Zr n'est pas retenue dans la CA.

1.3.1.3 Synthèse

Jollivet et al. (Jollivet et al. 2012) ont mesuré la vitesse de dissolution initiale du verre dans l'eau du CO_x à 50°C et à 90°C à pH neutre. Ces vitesses, notées $V_0^{50^\circ\text{C}}_{\text{CO}_x}$ et $V_0^{90^\circ\text{C}}_{\text{CO}_x}$ respectivement, sont la vitesse maximale de dissolution du verre. Sa valeur est de $9,3.10^{-2}$ $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $1,7$ $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ respectivement. Elle correspond aux phénomènes simultanés d'interdiffusion et d'hydrolyse du verre relarguant les éléments formateurs et modificateurs du verre. Pour les systèmes étudiés ici, cette vitesse maximale n'est pas mesurée (excepté pour un faciès d'altération de la zone 3 du système « MVE », qui atteint ces valeurs de V_0 quand la vitesse est évaluée avec l'épaisseur de la CA). En

effet, les vitesses d'altération moyennes calculées en fonction des épaisseurs des CA ou des rapports Si/Zr varient entre $V_0/25$ et $V_0/2$, quel que soit le système. Toutefois il n'est pas exclu que les systèmes se soient altérés à un moment donné à cette vitesse, notamment dans les premiers jours du début de l'expérience.

Si on considère les systèmes altérés à 50°C, le système «MCO-10E3» possède la vitesse d'altération moyenne la plus faible ($0,004 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). Or la CA possède la même composition que celles des autres systèmes (rapport Fe/Si, Si/Al, valence du fer, présence de nontronite). Sa nature ne peut donc expliquer la différence de vitesse. Celle-ci pourrait s'expliquer par le dimensionnement du système ne laissant passer qu'un faible volume d'eau susceptible d'altérer le verre. Pour rappel, le microconteneur n'est percé que de 10 trous de 1 mm de diamètre au travers desquels l'eau peut entrer. Pour la même température d'altération, les systèmes « Expérience intégrale » et « MVE » sont significativement plus altérés. Les vitesses d'altération du verre sont de $0,015$ à $0,044 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $0,008$ à $0,085 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ respectivement, soient $V_0/6$ à $V_0/2$ et $V_0/11$ à V_0 respectivement.

Pour ces deux systèmes la vitesse résiduelle n'est cependant pas atteinte. En effet, d'après la littérature, cette dernière varie entre $3,8.10^{-5}$ et $6.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 50°C dans l'eau pure (Advocat et al. 2008 et Ribet et Godon 2014). Il y a donc 3 ordres de grandeur environ entre les vitesses d'altération calculées et V_r . Pour «MCO-10E3» l'écart se réduit à 2 ordres de grandeurs mais la quantité d'eau pour altérer le verre au cours du temps est faible sans pouvoir être mesurée. Pour les trois systèmes altérés à 50°C, on se rapproche davantage de $V_{0\text{COx}}^{50^\circ\text{C}}$ ($9,3.10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ obtenue dans l'eau du COx à pH neutre à 50°C (Jollivet et al. 2012) que de la vitesse résiduelle.

Le système « EDF » est le plus altéré de tous ($0,322$ à $0,450 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). Deux raisons peuvent expliquer cette différence de vitesse d'altération. La première concerne la température. En effet, à 90°C, la vitesse de dissolution du verre dans l'eau est plus importante qu'à 50°C (Jollivet et al. 2012; Ribet et Godon 2014) que ce soit dans l'eau du COx ou dans l'eau pure. Le rapport Surface réactive du verre / Volume de solution d'altération (S/V) peut également impacter les vitesses d'altération. Plus ce rapport est élevé, plus la vitesse d'altération du verre diminue (Ribet et Godon 2014). Ne connaissant pas les volumes de solution utilisés pour l'altération des systèmes verre/fer/argilite, il n'est pas possible de connaître son influence précise sur les vitesses d'altération des systèmes étudiés ici.

La vitesse résiduelle d'altération du verre dans l'eau pure à 90°C n'est pas définie de façon certaine par les auteurs mais varie entre $1,0$ et $2,4.10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (Frugier et al. 2008; Ribet et al. 2004). Elle correspond à l'atteinte de conditions quasi stationnaires de concentration en silicium (saturation en

silicium de la solution) (Ribet et Godon 2014). La vitesse d'altération du verre du système « EDF » à 90°C est cependant supérieure d'environ 4 ordres de grandeur supérieur à la vitesse résiduelle proposée par ces auteurs. Cette vitesse expérimentale se rapproche donc de la valeur de la vitesse d'altération initiale à 90°C dans l'eau du COx à pH neutre, de l'ordre de $V_{0\text{COx}}^{90^\circ\text{C}}/5$ à $V_{0\text{COx}}^{90^\circ\text{C}}/4$.

Au vu des vitesses d'altération moyennes calculées à partir de l'épaisseur de la CA, en bonne corrélation avec celles établies à partir du rapport Si/Zr, nous pouvons dire que la vitesse résiduelle n'est jamais atteinte pour les systèmes étudiés et que l'on est proche de la vitesse de dissolution initiale du verre. Cela suggère que les conditions de saturation en silicium de la solution ne sont jamais atteintes et que le verre ne se passive pas.

Si les vitesses d'altération des verres sont aussi importantes, c'est qu'entre autre la porosité de la CA est grande. En effet, on sait que la dissolution du verre décroît grâce au colmatage de la porosité de la CA après densification de la couche par la condensation du silicium hydrolysé (Cailleateau 2008; CEA 2008; Ledieu 2004). Un gel passivant est amorphe avec une faible porosité. Dans ce cas la densité de la CA peut alors augmenter jusqu'à dépasser celle d'un verre sain (Frugier et al. 2008; Jollivet et al. 2008). Dans nos systèmes à 50°C, il semble que le verre a été altéré selon les mécanismes d'interdiffusion et d'hydrolyse conduisant à la formation d'un gel poreux non protecteur par condensation partielle du Si hydrolysé comme en témoignent les vitesses d'altération.

1.3.2 Nature de la CA et vitesse de corrosion en présence de fer

1.3.2.1 Conditions de formation d'un gel stable et protecteur

Nombreux sont les auteurs qui suggèrent que le gel passivant et protecteur qui se forme lors de l'altération du verre conduit au ralentissement de l'altération. Pour ne citer qu'eux, Gin, Ferrand et al. Neeway et al., Icenhower et Steefel, Neill et al. et Gin et al. (Ferrand et al. 2006; Gin 2000; Gin et al. 2017; Icenhower et Steefel 2013; Neeway et al. 2011; Neill et al. 2017) proposent qu'en atteignant une certaine concentration en silicium dans la solution, la vitesse d'altération du verre diminue pour atteindre une valeur de l'ordre de 4 ordres de grandeur inférieure à la vitesse initiale. La Figure 112 montre ainsi la différence entre les vitesses initiales de dissolution du verre et les vitesses résiduelles mesurées après relargage et saturation du silicium en solution. Cette figure permet également de comparer les valeurs de vitesses d'altération du verre de la présente étude par rapport à la littérature. On voit qu'elles se situent entre les vitesses initiales et les valeurs de vitesse résiduelle, bien que les pH et températures d'altération entre les expériences de la littérature et celles réalisées ici ne correspondent pas forcément. Cette figure donne cependant un ordre de grandeur et

souligne le fait que les vitesses résiduelles ne sont pas atteintes pour nos systèmes, tout en étant inférieures à la vitesse initiale. Le passage de vitesse initiale à vitesse résiduelle se fait grâce à la formation d'un gel protecteur et dense qui se forme lors de la saturation de la solution en Si et qui constitue une barrière de diffusion. Le Si hydrolysé est alors retenu dans le gel avant de se condenser. C'est donc la compétition entre la formation d'un gel passivant et celle de nontronite au sein de la CA qui est développée par la suite, au travers de la présence de fer dans les systèmes qui semble gouverner les cinétiques d'altération du verre.

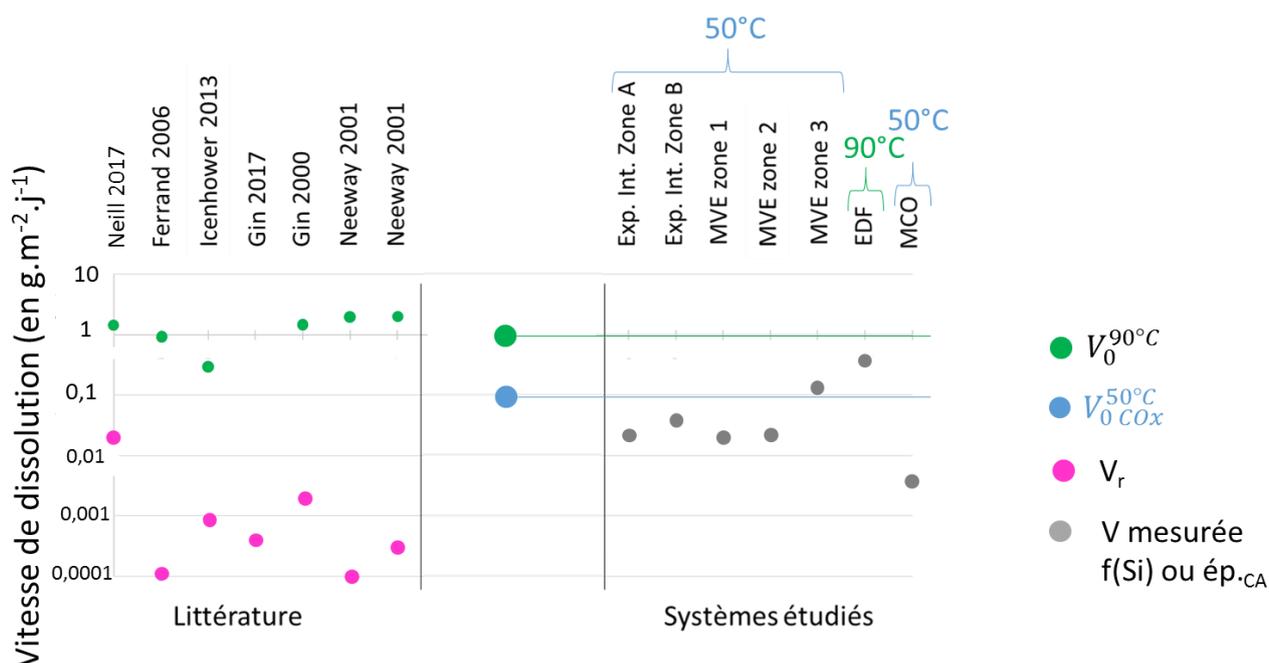


Figure 112 : à gauche, données de la littérature des vitesses de dissolution initiales du verre et vitesses résiduelles obtenues après saturation de la solution en silicium. A droite, vitesses d'altération du verre mesurées et moyennées (entre les valeurs issues des épaisseurs de CA et du facteur de rétention du Si) des 4 systèmes verre/fer

1.3.2.2 Compétition gel passivant/nontronite

Si l'on excepte «MCO-10E3» pour lequel la vitesse faible d'altération semble être due à la faible quantité d'eau, les vitesses d'altération évaluées sur les systèmes verre/fer/argilite dans le cadre de ce travail semblent exclure la formation d'un gel passivant à la surface du verre. Ceci est en accord avec les observations faites sur les CA des différents systèmes au travers des valeurs calculées à partir des rapports Si/Zr et d'épaisseur de CA. Par conséquent, si aucun gel passivant n'a été observé à la surface du verre, c'est que les conditions de saturation de la solution en silicium, nécessaires à sa formation (de 50 à 80 ppm de Si) ne sont jamais atteintes. En effet nous avons vu précédemment au travers de la simulation thermodynamique, en bon accord avec les synthèses de Harder 1976, qu'en conditions réductrices, même avec 1 ppm de Fe en solution, une quinzaine de ppm de Si en solution

suffisent à former de la nontronite cristallisée (avec 0,3 ppm d'Al). Par conséquent, c'est la nontronite qui se forme préférentiellement dans les systèmes étudiés, du fait de sa limite de solubilité basse (12 à 15 ppm de Si en solution), empêchant ainsi d'atteindre les conditions quasi stationnaires de 50 à 80 ppm de Si en solution pour la formation d'un gel stable et protecteur vis-à-vis de l'altération du verre. Un bilan de matière a été effectué pour l' « Expérience intégrale » (cf. annexe 17). Bien qu'il possède certaines limites, il appuie cette hypothèse quant à l'utilisation d'une quantité de silicium correspondant presque à la totalité disponible et rédhibitoire à la formation du gel pour former de la nontronite.

Cette proposition est par conséquent valable tant qu'il restera du fer métal et/ou des ions fer en solution qui permettront la formation de la nontronite en empêchant ainsi les conditions de formation d'un gel stable et protecteur.

La compétition entre formation d'un gel ou formation de nontronite peut être influencée par le phénomène cyclique préalablement détaillé dans le processus de formation des CA ainsi que dans la partie simulation thermodynamique. En effet nous avons vu que la formation de nontronite est fortement dépendante du pH et consomme des OH⁻. Ainsi un pH trop acide, inférieur à 5,7, ne permet plus de former de la nontronite. Le pH remonte alors, grâce à l'arrivée des OH⁻ et à l'altération du verre, pour permettre à la nontronite de précipiter. Ferrand et al. (Ferrand et al. 2006) ont montré qu'un gel protecteur, conduisant à une vitesse d'altération résiduelle, était capable de se former à un pH de 4,8 à 50°C. Par conséquence, lorsqu'il y a appauvrissement en OH⁻ à proximité du verre, un gel pourrait commencer à croître à la surface du verre, phénomène qui s'arrêterait sitôt l'arrivée de très faibles quantités de fer.

Une interrogation demeure pour le verre du système « MVE » qui, à 90°C, n'est pas protégé par un gel compte tenu de son épaisseur d'altération importante, et qui semble dépourvu de silicate de fer au sein de la CA, alors que les conditions de formation de serpentines sont atteintes²¹. Nous pouvons nous interroger sur ce qu'il adviendrait si les systèmes étaient altérés à 90°C dans un premier temps, puis à 50°C après une diminution de température, dans un second temps. Est-ce que les serpentines pourraient coexister avec les nontronites ?

²¹ Ce type de phase a par ailleurs été identifié dans les PC de ce système

A 50°C, la compétition entre gel passivant et formation de nontronite tourne en faveur de la formation de nontronite. Cela s'explique par la limite de solubilité de la nontronite qui est basse (12 à 15 ppm de Si en solution en présence de fer) empêchant ainsi d'atteindre les conditions de saturation en Si en solution de l'ordre de 50 à 80 ppm, voire plus. En effet, la saturation en Si de la solution est indispensable pour former un gel passivant à la surface du verre en créant une barrière de diffusion du Si en solution. Par conséquent, la formation continue de nontronite impose une faible concentration de Si en solution. La compétition entre ces 2 phénomènes à 90°C nécessite des études plus approfondies.

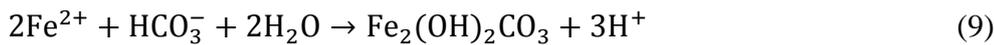
2. Mécanisme d'altération du verre en présence de fer

Le mécanisme proposé ici s'appuie principalement sur les observations de l'« Expérience intégrale ». Toutefois, compte tenu des similitudes de ce système avec « MVE » et « MCO-10E3 » altérés à 50°C, le mécanisme d'altération du verre en présence de fer pourrait être identique quel que soit le système étudié.

2.1 Etape 1 : altération du verre et corrosion du fer (Figure 113)

Le processus débute par la corrosion du fer et l'altération du verre en eau du CO_x, a priori simultanées. La corrosion se fait au détriment du métal et libère des ions Fe²⁺ en solution par réaction anodique (équation 2) pendant que l'eau se réduit (équation 3). L'acide carbonique, (formé par la réaction 4) peut également se réduire (réactions 5 et 6, Heuer et Stubbins 1999). Les ions fer peuvent alors réagir avec les groupes hydroxyle (réaction 7) ou avec les ions carbonates et ainsi former la sidérite (réaction 8) et la chukanovite (réaction 9, Lee et Wilkin 2010), ou les réactions suggérées par (Azoulay et al. 2012).





De son côté, le verre s'altère selon les processus d'interdiffusion et d'hydrolyse. La dissolution apparaît comme congruente (Frugier et al. 2008) et relargue du Si, B, Na, Al, Ca. Toutefois une couche amorphe, assimilée à un gel, se forme à la surface du verre par recondensation du silicium hydrolysé. Nous pouvons nous interroger, à ce stade, sur la porosité du gel puisque le fer n'est pas encore parvenu jusqu'au verre par diffusion.

Etape 1 : altération du verre et corrosion du fer

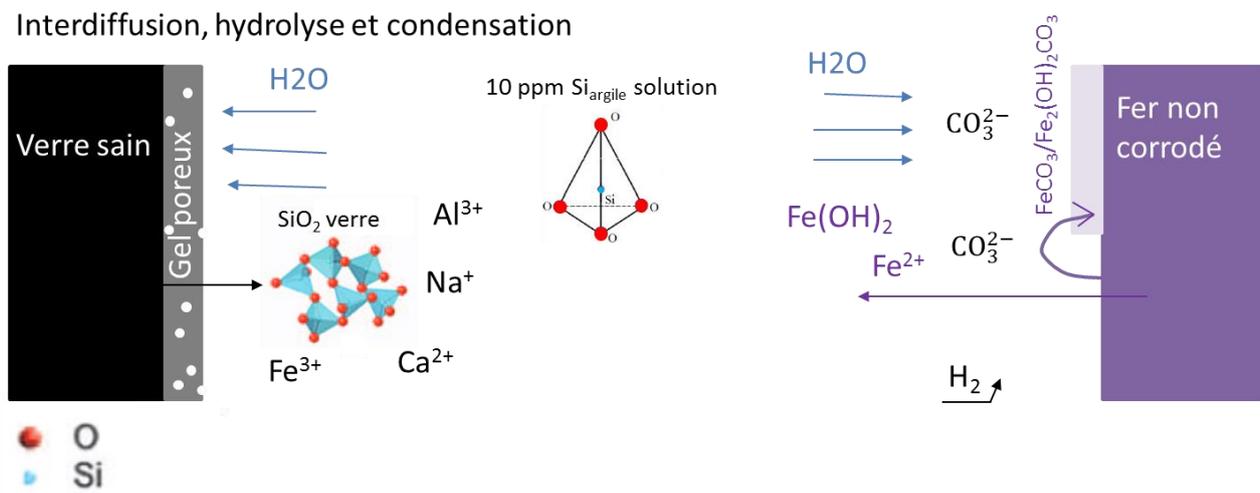


Figure 113 : schéma de synthèse représentant l'étape 1 de l'altération du verre en présence de fer

2.2 Etape 2 : interaction fer/silicium (Figure 114)

Assez rapidement, dû aux phénomènes de diffusion, les ions Fe^{2+} parviennent jusqu'au gel initialement formé sur le verre et pénètrent dans les pores. Avec l'augmentation locale de la concentration en fer, la limite de solubilité de la nontronite est atteinte. En effet, celle-ci nécessite une concentration en Si bien inférieure (12 à 15ppm) à celle de formation d'un gel (80 à 100 ppm). Parallèlement, l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} peut s'expliquer par la réduction de l'eau en H_2 (réaction de Schikorr). La structure de la nontronite se met en place en utilisant les tétraèdres de SiO_2 , et les cations nécessaires (Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+} etc...). La solution qui reste en équilibre avec l'argilite du CO_x , fournit elle aussi des groupements moléculaires constitués de tétraèdres de silicium (appelés $\text{Si}_{\text{argile}}$ solution) permettant la précipitation de nontronite.

Suite aux processus de diffusion, les composés générés par l'altération du verre (l'acide orthosilicique, H_4SiO_4 , le Ca, le Na et l'Al en faible quantité) parviennent au métal. Il y alors

compétition entre la formation de carbonate de fer et celle de nontronite peu cristallisée justifiée par la faible quantité d'Al. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la valence du fer dans les PC est mixte, autour de 50% de Fe^{II} et 50% de Fe^{III} . Compte tenu du fait que la nontronite est constituée de Fe^{III} à 80%, et que les carbonates de Fe sont constitués de Fe^{II} , une valence mixte 50% de Fe^{II} et 50% de Fe^{III} met en évidence cette coexistence silicate/carbonate à l'échelle des analyses.

2ème étape : interaction fer/silicium

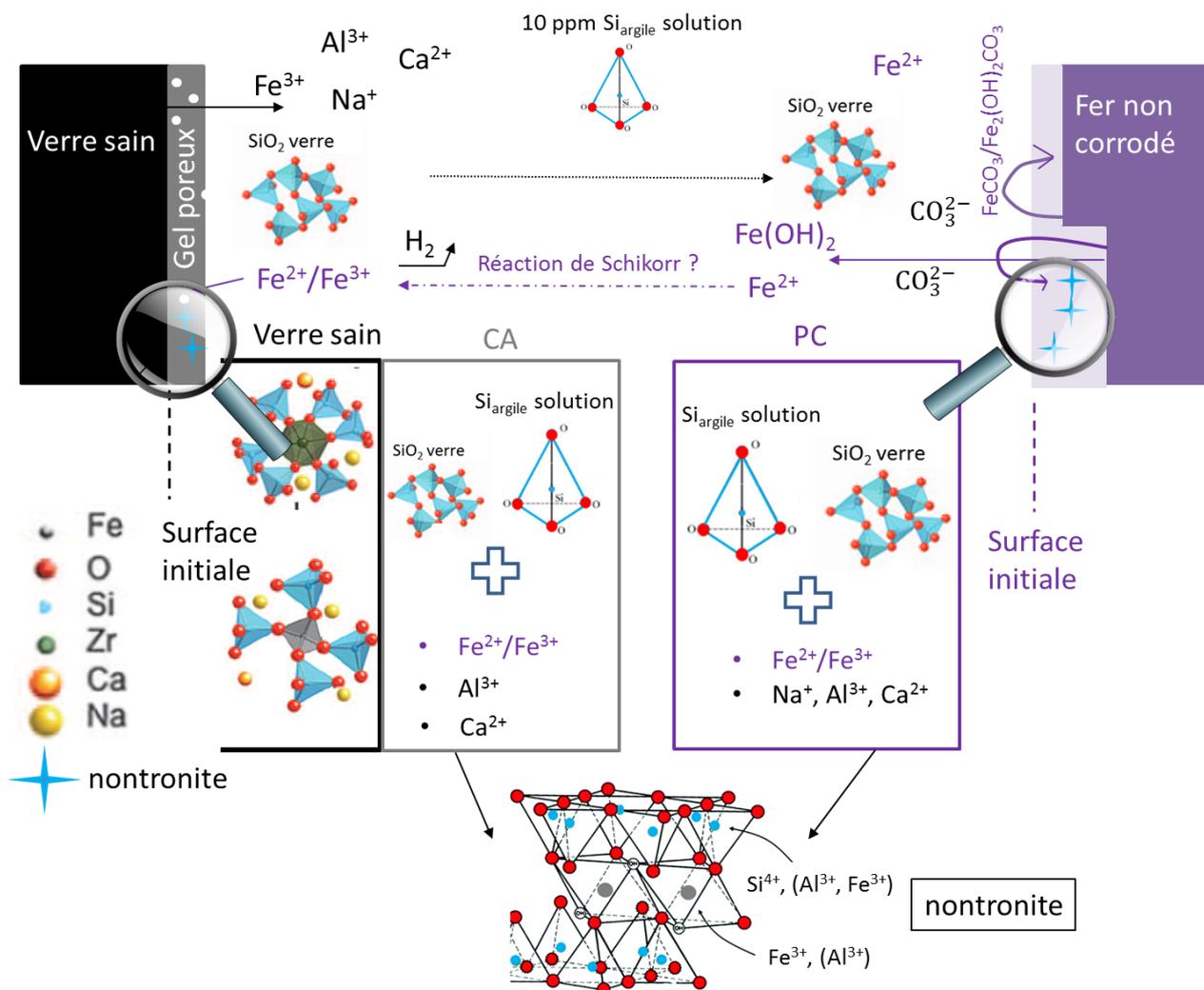


Figure 114 : étape 2 de l'interaction fer/silicium et formation des interfaces d'altération sur le verre et sur le fer (schéma de la nontronite tiré de (Bailey et al. 2015), schémas du « SiO_2 gel », et de la structure atomique dans le verre sain tiré de (Calas et al. 2015))

2.3 Etape 3 : compétition gel/nontronite (Figure 115)

Au niveau du verre, la formation de nontronite se poursuit tant que les éléments disponibles et le pH le permettent. Rappelons en effet que les processus d'altération du verre (interdiffusion et hydrolyse) tendent à augmenter le pH alors que la consommation des OH^- lors des phénomènes de précipitation

de la nontronite (éventuellement par le passage par des groupes hydroxyle ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ et/ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et/ou $\text{Fe}(\text{II})\text{Al}_2\text{OH}$) en provoque la baisse. Si l'apport en Fe est moins rapide que la consommation des OH^- , ce qui pourrait s'expliquer par une faible vitesse de corrosion du métal par exemple, le pH peut diminuer et les conditions de formation de la nontronite ne sont plus vérifiées. Dès lors, un nouveau gel pourrait commencer à se former à la surface du verre. Ce phénomène pourrait être à l'origine de la CA lamellaire de la zone B de l' « Expérience intégrale ». Toutefois dans tous les autres cas la CA semble monolithique, ce qui suggère que le pH pourrait être stable et l'apport de Fe suffisamment rapide. Ainsi, l'altération du verre et la formation de nontronite au sein de la CA ont lieu simultanément.

La précipitation de la nontronite provoque la consommation du silicium. Ainsi, la vitesse de dissolution du verre est proche de la vitesse de dissolution initiale car la solution ne se sature pas en silicium. La recondensation du silicium en quantité importante dans le gel n'est pas possible. Du fait de ces processus, la couche d'altération formée sur le verre n'est ni dense ni protectrice. Toutefois il n'est pas exclu qu'à terme la vitesse d'altération pourrait baisser si la porosité du gel était colmatée par les précipités de nontronite au sein de la CA, ou bien après complète dissolution du fer.

3ème étape : compétition gel/nontronite

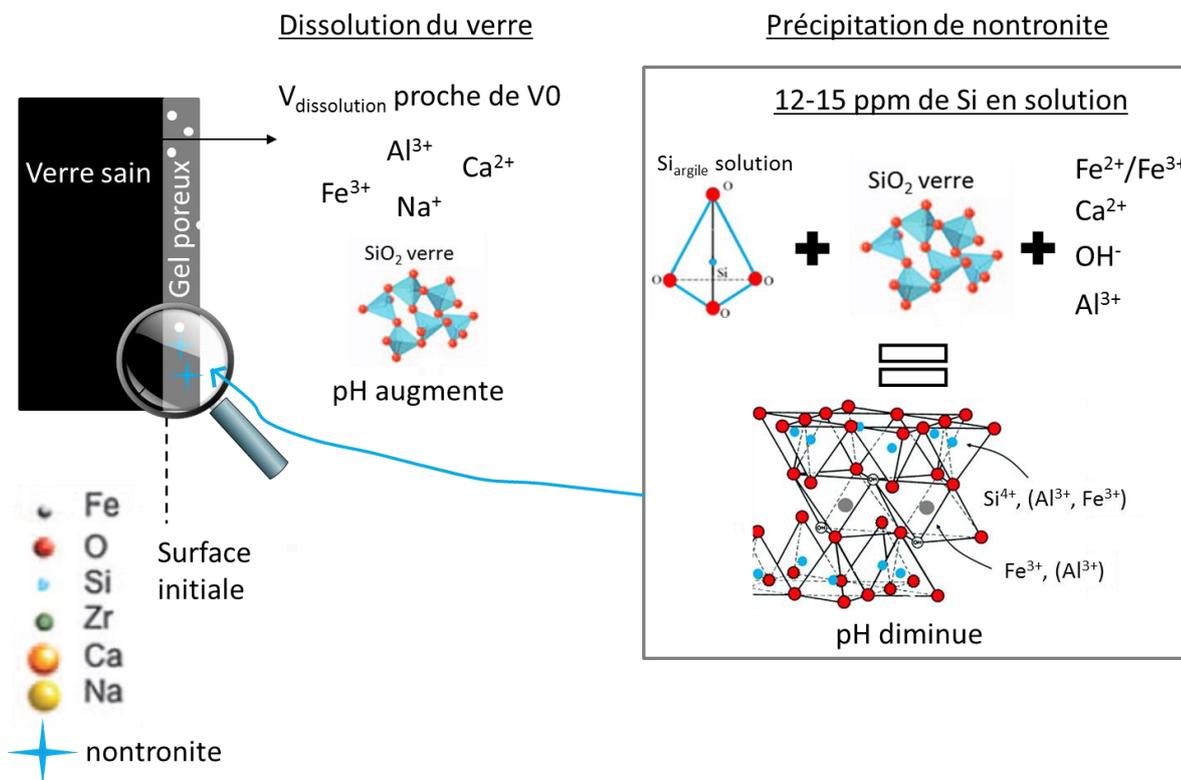


Figure 115 : compétition gel passivant/nontronite

Conclusion et perspectives

Les travaux de cette thèse portent sur l'étude des interactions entre le verre nucléaire SON68 et une source de fer issue de la corrosion du métal afin de caractériser les phases qui en résultent. Pour ce faire, quatre systèmes verre/fer/argilite ont été altérés par l'eau du COx (synthétique ou eau de site) dans les conditions les moins favorables que pourrait rencontrer le colis de déchet, c'est-à-dire lors de l'altération conjointe et simultanée du verre et du fer. Une approche multiéchelle-multitechnique permettait d'étudier l'état d'altération des deux matériaux, au travers de caractérisations *post mortem*.

Il en ressort que tous les systèmes verre/fer/argilite ont été significativement altérés après plusieurs mois de traitement, aussi bien pour les systèmes à 50°C que celui à 90°C. En effet, une couche d'altération a été observée à la surface du verre sain tout comme la présence de produits de corrosion du fer à proximité du métal. Ces produits de corrosion sont constitués principalement de phases de carbonates de Fe^{II}, avec parfois la présence d'oxydes de fer tels que la magnétite, conformément à la littérature²². Les PC des quatre systèmes contiennent tous du silicium, dans des proportions variant d'un rapport Fe/Si de 2 à 10. La présence de Si pour les expériences à 50°C est corrélée à celle de smectites dioctaédriques riches en Fe^{III} (assimilées à de la nontronite) peu ordonnées, la valence de Fe^{III} des PC étant exclusivement due à la nontronite. Le système « EDF » altéré à 90°C contient dans ses PC uniquement des serpentines ferrifères (greenalite et berthierine) bien cristallisées. La différence entre les groupes de phyllosilicates, à savoir serpentine pour l'expérience à 90°C et smectite dioctaédrique riche en Fe^{III} pour les autres à 50°C, s'expliquent par l'effet de la température, conformément à la littérature. Ainsi une coexistence silicate/carbonate au sein des PC est démontrée.

La couche d'altération des verres des quatre systèmes ne contient pas de Na, et est appauvrie en Si comme le suggère le facteur de rétention compris entre 0,2 et 0,5 tandis que celui du verre sain est égal à 1. Cette absence de Na et l'appauvrissement en Si témoignent des phénomènes d'hydratation et d'hydrolyse du verre respectivement. La CA formée résulte alors d'une faible quantité de Si hydrolysé recondensé. De plus, ces CA étaient enrichies en fer par rapport au verre sain, avec un rapport Fe/Si proche de 2 pour les expériences à 50°C, et de 0,2 pour « EDF » altéré à 90°C. De la nontronite bien cristallisée, comme le suggère l'« Expérience intégrale », est présente au sein de la porosité de la CA pour les systèmes à 50°C. La valence du Fe dans la CA est supérieure à 80% de Fe^{III}. La différence entre la nontronite cristallisée (dans la CA) et la nontronite peu ordonnée (dans les PC) s'explique par la présence de cations aluminium et calcium dans la nontronite cristallisée. A

²² A noter que la présence d'oxyhydroxyde de Fe^{III} dans les PC de «MCO-10E3» était causée non seulement par la présence de nontronite, mais également par l'évolution de phases initialement en Fe^{II} ayant réagi au contact de l'air.

l'inverse, aucune phase s'apparentant à des silicates de fer n'est détectée dans la CA de l'expérience à 90°C, ce qui s'explique par la faible teneur en Fe. Rappelons que l'absence de phases de saponite (smectites trioctaédriques riches en fer) s'explique par l'absence et/ou la faible quantité de Mg dans le système et/ou un pH trop bas.

L'« Expérience intégrale » qui porte sur un verre SON68 dopé en ^{29}Si et ^{57}Fe , permet de suivre la migration de ces éléments lors de l'altération du verre. Ainsi il a été démontré que la nontronite contenue dans les PC ou la CA utilise seulement un tiers du Si provenant de l'altération du verre pour se former, les deux autres tiers provenant du Si en solution en équilibre avec l'argile. De plus, cette expérience rend compte des premiers stades de la formation d'un gel dont la formation de nontronite au sein de la porosité du gel n'en est qu'à ses débuts. L'importante quantité de Fe^{II} (autour de 50%) par rapport à celle de Fe^{III} d'une nontronite, associée à une importante quantité de phase amorphe (SiO_2 et nontronite confondue) corrélée à une structure peu ordonnée de cette phase permet d'en rendre compte. Enfin l'« Expérience intégrale » démontre, avec l'aide de simulations thermodynamiques, l'interdépendance entre précipitation de nontronite et valeur de pH. Ainsi la succession de CA lamellaires est causée par une diminution trop importante du pH due à la consommation des groupements hydroxyle, associée à une faible arrivée de fer provenant de la corrosion.

Les quatre systèmes, altérés sans renouvellement de la solution, présentent des vitesses de dissolution du verre légèrement inférieures à l'ordre de grandeur de V_0 ; vitesses calculées selon l'épaisseur de la CA et la rétention du Si dans la CA. La vitesse d'altération du verre du système «MCO-10E3» est cependant plus faible que les autres compte tenu de la présence du microconteneur percé, minimisant la quantité et le débit d'eau parvenue jusqu'au verre. L'absence de formation de gel protecteur à la surface du verre est alors mise en évidence au travers de ces cinétiques de dissolutions élevées. En effet, selon la littérature, il convient qu'un gel protecteur susceptible de faire baisser de 4 ou 5 ordres de grandeur la vitesse de dissolution du verre était obtenu lorsque la solution était saturée en Si, autour de 80 ppm de Si. Si ces conditions de saturation ne sont pas atteintes, c'est que la formation de nontronite dans le système ne nécessite que 10 à 15 ppm de Si en solution. La compétition entre formation d'un gel protecteur, capable de constituer une barrière de diffusion à l'interface verre/solution, et la précipitation de nontronite vont en faveur de la précipitation de nontronite, celle-ci étant à l'origine de la désaturation en Si de la solution.

Ainsi toutes ces considérations doivent permettre d'apporter de nouveaux paramètres cruciaux pour la modélisation du comportement du colis de déchets radioactif sur le long terme. En effet, la nature

des phases silicatées susceptibles de se former en présence de fer a été précisée. Leur influence sur les cinétiques d'altération du verre a été décrite et semble constituer un paramètre aggravant.

Si la stabilité des nontronites a été démontrée pour les expériences à 50°C, il conviendra par la suite de préciser si elles peuvent également se former pendant le refroidissement de 90°C à 50°C du colis de déchets. En effet, l'objectif est de savoir si les serpentines qui se forment à 90°C restent stables lorsque la température diminue privilégiant ainsi la formation des nontronites. Ainsi une expérience d'altération d'un système verre/fer/argilite débutant à 90°C et refroidissant progressivement avant de se stabiliser à 50°C pourrait être lancée afin d'affiner la transition entre ces phases.

Par ailleurs, nous sommes en mesure de nous demander si la nontronite, à force de précipiter dans la porosité de la CA, finit par en obstruer les pores, conduisant à une nouvelle chute de la vitesse d'altération. Pour cela, un système verre/fer/argilite préalablement altéré pourrait être remis en altération dans une eau marquée (D₂O par exemple). L'étude de la migration de cette eau marquée par des techniques analytiques appropriées pourrait mettre en évidence le caractère bloquant, ou non, des silicates de fer vis-à-vis de l'arrivée d'eau jusqu'au verre.

Il conviendra également de lever le doute quant à l'influence de la quantité de fer et de la température dans la CA du verre altéré en contact du fer à 90°C. Bien qu'aucune phase ferro-silicatée n'ait été identifiée dans la CA du système « EDF », la littérature tout comme les expériences à 50°C laissent à penser que des serpentines pourraient être présentes. Les données thermodynamiques de la précipitation de serpentine plutôt que de nontronite devront être étudiées pour connaître l'impact sur la formation du gel.

Par ailleurs, si l'influence de la corrosion du fer sur les cinétiques d'altération du verre apparaît évidente, nous sommes en mesure de nous demander si l'altération du verre influence les cinétiques de corrosion du fer. En effet, l'« Expérience intégrale » a révélé des silicates de fer dans les PC d'épaisseur supérieure à 100 µm alors que les PC de faible épaisseur, de 5 à 10 µm traduisant des cinétiques de corrosion plus faibles, en sont dépourvus.

Le STXM au seuil K du fer a permis, entre autre, l'identification des silicates de fer présents dans les systèmes grâce à une base de données préalablement constituée de phases de référence. L'identification est donc tributaire de cette base de données. Par conséquent, il conviendra par la suite d'accroître la base de données pour la rendre la plus exhaustive possible. De plus, les spectres de référence ont été acquis sur des phases non déshydratées, tandis que les silicates de fer contenus dans les systèmes verre/fer le sont. Il serait donc opportun d'étudier l'impact d'une déshydratation

des phases de référence sur le signal STXM au seuil K du silicium pour être comparé à ceux déjà collectés.

D'autres paramètres tels que la configuration des systèmes verre/fer/argilite et les durées d'altération pourraient être étudiées afin d'en identifier les conséquences. De plus, si la migration des éléments Si et Fe constitutifs du verre a été mise en évidence, il pourrait être opportun de suivre celle des éléments entrant dans la composition de la nontronite tels que le Ca, l'Al et le Na par exemple. En effet cela pourrait permettre de confirmer l'impact de ces éléments sur le degré de cristallinité de la nontronite, avant de s'intéresser au comportement propre d'une nontronite bien cristallisée par rapport à une phase peu ordonnée. Enfin l'influence de l'argilite devra être prise en compte lors de l'altération conjointe du verre et du fer.

Ces perspectives pourraient ainsi renforcer davantage la pertinence des modélisations en incluant des paramètres qui s'avèrent être fondamentaux pour la prédiction de l'évolution du comportement du colis de déchet nucléaire en condition de stockage géologique.

Table bibliographique

- Aagaard, P., Jahren, J., Harstad, A., Nilsen, O., & Ramm, M. (2000). Formation of grain-coating chlorite in sandstones. Laboratory synthesized vs. natural occurrences. *Clay Minerals*, 35(1), 261–261.
- Advocat, T., Dussossoy, J.-L., & Petitjean, V. (2008). Vitrification des déchets radioactifs. Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : combustibles usés et déchets radioactifs, base documentaire : TIB457DUO.(ref. article : bn3664).
- Advocat, T., Jollivet, P., Crovisier, J., & Del Nero, M. (2001). Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass. *Journal of Nuclear Materials*, 298(1), 55–62.
- Andra. (2005). Dossier 2005, Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, Résultats et perspectives.
- Apchain, E. (2017). Protection de la statuaire en bronze : comparaison de techniques classiques et d'approches par carboxylates. Thèse de l'Université de Cergy-Pontoise.
- Arena, H. (2016). Effets cumulatifs et compétitifs des éléments chimiques sur l'altération des verres nucléaires. Thèse de l'Université de Montpellier.
- Azoulay, I., Rémazeilles, C., & Refait, P. (2012). Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. *Corrosion Science*, 58, 229–236.
- Bailey, L., Lekkerkerker, H. N. W., & Maitland, G. C. (2015). Smectite clay - inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology. *Soft Matter*, 11(2), 222–236.
- Bataillon, C., Musy, C., & Roy, M. (2001). Corrosion des surconteneurs de déchets, cas d'un surconteneur en acier faiblement allié. *Le Journal de Physique IV*, 11(PR1), Pr1–267.
- Boslough, M. B., Weldon, R. J., & Ahrens, T. J. (1980). Impact-induced water loss from serpentine, nontronite and kernite. In *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* (Vol. 11).
- Bourdelle, F. (2011). Thermobarométrie des phyllosilicates dans les séries naturelles : conditions de la diagénèse et du métamorphisme de bas degré. Thèse de l'Université de Paris-Sud 11.
- Bourdelle, F., Benzerara, K., Beyssac, O., Cosmidis, J., Neuville, D. R., Brown, G. E., & Paineau, E. (2013). Quantification of the ferric/ferrous iron ratio in silicates by scanning transmission X-ray microscopy at the Fe L_{2,3} edges. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166(2), 423–434.

- Bunker, B. C., Arnold, G. W., Day, D. E., & Bray, P. J. (1986). The effect of molecular structure on borosilicate glass leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87(1-2), 226–253.
- Burger, E., Rebiscoul, D., Bruguier, F., Jublot, M., Lartigue, J. E., & Gin, S. (2013). Impact of iron on nuclear glass alteration in geological repository conditions: A multiscale approach. *Applied Geochemistry*, 31, 159-170.
- Cabaret, D., Le Grand, M., Ramos, A., Flank, A.-M., Rossano, S., Galois, L., ... Ghaleb, D. (2001). Medium range structure of borosilicate glasses from Si K-edge XANES: a combined approach based on multiple scattering and molecular dynamics calculations. *Journal of non-crystalline solids*, 289(1), 1–8.
- Cabaret, D., Saintavit, P., Ildefonse, P., & Flank, A.-M. (1998). Full multiple scattering calculations of the X-ray absorption near edge structure at the magnesium K-edge in pyroxene. *American Mineralogist*, 83(3-4), 300–304.
- Cailleteau, C. (2008). *Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres borosilicatés: rôle du calcium et du zirconium*. Ecole Polytechnique X.
- Calas, G., McMillan, P. F., & Bernier-Latmani, R. (2015). Environmental Mineralogy: New Challenges, New Materials. *Elements*, 11(4), 247–252.
- Caner, L. (2011). Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification. HDR de l'Université de Poitiers.
- Caurel, J., Vemaz, E., & Beaufort, D. (1989). Hydrothermal leaching of R7-T7 borosilicate glass. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 176.
- CEA. (2008). Les verres, un conditionnement des déchets pour la longue durée.
- Changela, H., & Bridges, J. (2010). Alteration assemblages in the nakhlites: Variation with depth on Mars. *Meteoritics & Planetary Science*, 45(12), 1847–1867.
- Chave, T. (2007). Etude des mécanismes d'altération par l'eau du verre R7T7 en milieu confiné: compréhension et modélisation de la cinétique résiduelle. Thèse de l'Université de Montpellier 2.
- Chevrier, V., Poulet, F., & Bibring, J.-P. (2007). Early geochemical environment of Mars as determined from thermodynamics of phyllosilicates. *Nature*, 448(7149), 60.
- Chivot, J., Mendoza, L., Mansour, C., Pauporté, T., & Cassir, M. (2008). New insight in the behaviour of Co–H₂O system at 25–150 C, based on revised Pourbaix diagrams. *Corrosion Science*, 50(1), 62–69.

- Cockell, C., Changela, H., Bryce, C., & Brearley, A. (2014). SEM-TEM Study of Icelandic Palagonite: Application to Hydrated Silicate gel Interfaces in the Nakhlite Meteorites and Secondary Processes on Mars. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 45, p. 2890).
- Crovisier, J.-L., Advocat, T., & Dussossoy, J.-L. (2003). Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses). *Journal of Nuclear Materials*, 321(1), 91-109.
- De Combarieu, G. de. (2007). Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique. Thèse de l'Université de Paris 11.
- De Combarieu, G., Schlegel, M. L., Neff, D., Foy, E., Vantelon, D., Barboux, P., & Gin, S. (2011a). Glass-iron-clay interactions in a radioactive waste geological disposal: an integrated laboratory-scale experiment. *Applied Geochemistry*, 26(1), 65-79.
- Debure, M. (2012). Effects of magnesium minerals representative of the Callovian-Oxfordian claystone on borosilicate glass alteration. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Delage, F. (1992). Etude de la fonction cinétique de dissolution d'un verre nucléaire. Thèse de l'Université de Montpellier II.
- Dillmann, P. (2005). Corrosion des objets archéologiques ferreux. *Techniques de l'ingénieur*.
- Dillmann, P., Gin, S., Neff, D., Gentaz, L., & Rebiscoul, D. (2016). Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 172, 287-305.
- Donzel, N., Gin, S., Augereau, F., & Ramonda, M. (2003). Study of gel development during SON68 glass alteration using atomic force microscopy. Comparison with two simplified glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 317(1), 83-92.
- Dynes, J. J., Tylliszczak, T., Araki, T., Lawrence, J. R., Swerhone, G. D. W., Leppard, G. G., & Hitchcock, A. P. (2006). Speciation and Quantitative Mapping of Metal Species in Microbial Biofilms Using Scanning Transmission X-ray Microscopy. *Environmental Science & Technology*, 40(5), 1556-1565.
- Eberhart, J.-P. (1989). *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod. 614 pages.
- Eggleton, R. A. (1975). Nontronite topotaxial after hedenbergite. *American Mineralogist*, 60, 1063-1068.

- Farmer, V., Krishnamurti, G., HtJang, P. (1991). Synthetic allophane and layer-silicate formation in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$ systems at 23°C and 89°C in a calcareous environment. *Clays and Clay Minerals*, 39(6), 561–570.
- Farmer, V., McHardy, W., Elsass, F., & Robert, M. (1994). hk-Ordering in Aluminous Nontronite and Saponite Synthesized Near 90 C: Effects of Synthesis Conditions on Nontronite Composition and Ordering. *Clays and Clay Minerals*, 42, 180–180.
- Ferrand, K., Abdelouas, A., & Grambow, B. (2006). Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 355(1), 54–67.
- Fillet, S. (1987). *Mécanismes de corrosion et comportement des actinides dans le verre nucléaire* « R7T7 ». Thèse de l'Université de Montpellier II.
- Fontaine, A. (1989). Spectroscopie d'absorption X (EXAFS et XANES) Application du rayonnement synchrotron. *Techniques de l'ingénieur*.
- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., ... Santarini, G. (2008). SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials*, 380(1), 8-21.
- Frugier, P., Martin, C., Ribet, I., Advocat, T., & Gin, S. (2005). The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ. *Journal of Nuclear Materials*, 346(2), 194–207.
- Gaucher, E. C., Tournassat, C., Pearson, F. J., Blanc, P., Crouzet, C., Lerouge, C., & Altmann, S. (2009). A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(21), 6470-6487.
- Giannuzzi, L. A., Geurts, R., & Ringnalda, J. (2005). 2 keV Ga^+ FIB milling for reducing amorphous damage in silicon. *Microscopy and Microanalysis*, 11(S02), 828.
- Gin, S. (2000). Protective effect of the alteration gel: a key mechanism in the long-term behavior of nuclear waste glass. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 663.
- Gin, S., & Mestre, J. (2001). SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. *Journal of Nuclear Materials*, 295(1), 83–96.
- Gin, S., Ribet, I., & Couillard, M. (2001). Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 298(1), 1-10.

- Gin, S., Guittonneau, C., Godon, N., Neff, D., Rebiscoul, D., Cabié, M., & Mostefaoui, S. (2011). Nuclear Glass Durability: New Insight into Alteration Layer Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(38), 18696-18706.
- Grambow, B., & Müller, R. (2001). First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials*, *298*(1), 112-124.
- Grambow, Bernd. (2006). Nuclear waste glasses-How durable? *Elements*, *2*(6), 357-364.
- Grousset, S. (2016). Détermination de la composition isotopique du soufre pour l'étude de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer en corrosion anoxique. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie.
- Guillaume, D., Neaman, A., Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R., Peiffert, C., Abdelmoula, M., ... Michau, N. (2004). Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300°C in the presence of Fe oxides. *Clay Minerals*, *39*(1), 17-34.
- Harder, H. (1976). Nontronite synthesis at low temperatures. *Chemical Geology*, *18*(3), 169-180.
- Heuer, J. K., & Stubbins, J. F. (1999). An XPS characterization of FeCO₃ films from CO₂ corrosion. *Corrosion Science*, *41*(7), 1231-1243.
- Hillier, S., & Velde, B. (1992). Chlorite interstratified with a 7 mineral: an example from offshore Norway and possible implications for the interpretation of the composition of diagenetic chlorites. *Clay Minerals*, *27*, 475-475.
- Hillier, S., & Velde, B. (1991). Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. *Clay Minerals*, *26*, 149-168.
- Holzlechner, G., Kubicek, M., Hutter, H., & Fleig, J. (2013). A novel ToF-SIMS operation mode for improved accuracy and lateral resolution of oxygen isotope measurements on oxides. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *28*(7), 1080-1089.
- Icenhower, J. P., & Steefel, C. I. (2013). Experimentally determined dissolution kinetics of SON68 glass at 90 C over a silica saturation interval: Evidence against a linear rate law. *Journal of Nuclear Materials*, *439*(1), 137-147.
- Icenhower, J. P., & Steefel, C. I. (2015). Dissolution rate of borosilicate glass SON68: A method of quantification based upon interferometry and implications for experimental and natural weathering rates of glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *157*, 147-163.
- Iler, K. R. (1979). The chemistry of silica. *Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley-Blackwell. 896 pages.

- Inoue, A., Meunier, A., Patrier-Mas, P., Rigault, C., Beaufort, D., & Vieillard, P. (2009). Application of chemical geothermometry to low-temperature trioctahedral chlorites. *Clays and Clay Minerals*, 57(3), 371–382.
- Jollivet, P., Gin, S., & Schumacher, S. (2012). Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. *Chemical Geology*, 330, 207–217.
- Jollivet, P., Angeli, F., Cailleateau, C., Devreux, F., Frugier, P., & Gin, S. (2008). Investigation of gel porosity clogging during glass leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(45), 4952–4958.
- Jollivet, P., Mestre, J.-P., & Rebiscoul, D. (2012). *Caractérisation MEB de l'échantillon MVE 1201* (Note technique No. DEN/MAR/DTCD/SECM/NT/2012-33). CEA Marcoule.
- Jollivet, P., Minet, Y., Nicolas, M., & Vernaz, É. (2000). Simulated alteration tests on non-radioactive SON 68 nuclear glass in the presence of corrosion products and environmental materials. *Journal of Nuclear Materials*, 281(2), 231–243.
- King, F. (2008). *Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay*. National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste. Nagra Technical Report 08-12. Nagra, Wettingen, Switzerland.
- Kloprogge, J. T., Komarneni, S., & Amonette, J. E. (1999). Synthesis of smectite clay minerals: a critical review. *Clays and Clay Minerals*, 47(5), 529–554.
- Lantenois, S., Lanson, B., Muller, F., Bauer, A., Jullien, M., & Plançon, A. (2005). Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization. *Clays and Clay Minerals*, 53(6), 597–612.
- Ledieu, A. (2004). *Altération par l'eau des verres borosilicates*. Thèse doctorat l'Ecole polytechnique Sciences des Matériaux.
- Lee, T. R., & Wilkin, R. T. (2010). Iron hydroxy carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: Characterization and evaluation of phase stability. *Journal of Contaminant Hydrology*, 116(1), 47–57.
- Leon, Y., Saheb, M., Drouet, E., Neff, D., Foy, E., Leroy, E., ... Dillmann, P. (2014). Interfacial layer on archaeological mild steel corroded in carbonated anoxic environments studied with coupled micro and nano probes. *Corrosion Science*, 88, 23–35.
- Leon, Y., Dillmann, P., Neff, D., Schlegel, M. L., Foy, E., & Dynes, J. J. (2017). Interfacial layers at a nanometre scale on iron corroded in carbonated anoxic environments. *RSC Adv.*, 7(33), 20101–20115.

- Levelut, C., Cabaret, D., Benoit, M., Jund, P., & Flank, A.-M. (2001). Multiple scattering calculations of the XANES Si K-edge in amorphous silica. *Journal of non-crystalline solids*, 293, 100–104.
- Li, D., Bancroft, G. M., Fleet, M. E., & Feng, X. H. (1995). Silicon K-edge XANES spectra of silicate minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22(2), 115–122.
- Lide, D. R. (2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2005). 2712 pages.
- Linard, Y., Martin, C., Schlegel, M., Jollivet, P. (2015). MVE – « Rate Drop » experiment: progress report on an in situ glass dissolution test at the Andra's URL. Session Poster Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement, Bruxelles.
- Manceau, A., Chateigner, D., & Gates, W. (1998). Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modeling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(5), 347–365.
- Manceau, A., Lanson, B., Drits, V., Chateigner, D., Gates, W., Wu, J., ... Stucki, J. (2000). Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: I. Crystal chemistry of oxidized reference nontronites. *American Mineralogist*, 85(1), 133–152.
- Martin, F. A., Bataillon, C., & Schlegel, M. L. (2008). Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. *Journal of Nuclear Materials*, 379(1), 80–90.
- Merola, R. B., Fournier, E. D., & McGuire, M. M. (2007). Spectroscopic investigations of Fe²⁺ complexation on nontronite clay. *Langmuir*, 23(3), 1223–1226.
- Michelin, A., Burger, E., Rebiscoul, D., Neff, D., Bruguier, F., Drouet, E., ... Gin, S. (2012). Silicate glass alteration enhanced by iron: origin and long-term implications. *Environmental science & technology*, 47(2), 750–756.
- Michelin, A., Drouet, E., Foy, E., Dynes, J. J., Neff, D., & Dillmann, P. (2013). Investigation at the nanometer scale on the corrosion mechanisms of the archaeological ferrous artifacts by STXM. *J. Anal. At. Spectrom.*, 28, 59–66.
- Michelin, A. (2011). Altération pluriséculaire des systèmes verre/fer en milieu anoxique : apport des analogues archéologiques à la compréhension des mécanismes. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie.
- Michelin, A., Burger, E., Leroy, E., Foy, E., Neff, D., Benzerara, K., ... Gin, S. (2013). Effect of iron metal and siderite on the durability of simulated archeological glassy material. *Corrosion Science*, 76, 403–414.

- Moore, D., & Hower, J. (1986). Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite. *Clays and Clay Minerals*, 34(4), 379–384.
- Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Guillaume, D., Charpentier, D., Rousset, D., Barres, O., & Michau, N. (2010). Effects of temperature, pH, and iron/clay and liquid/clay ratios on experimental conversion of dioctahedral smectite to berthierine, chlorite, vermiculite, or saponite. *Clays and Clay Minerals*, 58(2), 280–291.
- Necib, S., Linard, Y., & Martin, C., E.Burger, P.Jollivet, S.Dewonck. (2015). Iron/clay/glass interaction in compacted clay at 50°C. Session poster, Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement, Bruxelles.
- Neeway, J., Abdelouas, A., Grambow, B., & Schumacher, S. (2011). Dissolution mechanism of the SON68 reference nuclear waste glass: new data in dynamic system in silica saturation conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 415(1), 31–37.
- Neff, D. (2003). Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols. Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne.
- Neill, L., Gin, S., Ducasse, T., Echave, T., Fournier, M., Jollivet, P., ... Wall, N. A. (2017). Various effects of magnetite on international simple glass (ISG) dissolution: implications for the long-term durability of nuclear glasses. *npj Materials Degradation*, 1(1), 1.
- Nogues, J.-L. (1984). Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission. Thèse de l'Université de Montpellier II.
- Odziemkowski, M. S., Schuhmacher, T. T., Gillham, R. W., & Reardon, E. J. (1998). Mechanism of oxide film formation on iron in simulating groundwater solutions: Raman spectroscopic studies. *Corrosion Science*, 40(2), 371–389.
- Perronnet, M., Jullien, M., Villiéras, F., Raynal, J., Bonnin, D., & Bruno, G. (2008). Evidence of a critical content in Fe (0) on FoCa7 bentonite reactivity at 80 C. *Applied Clay Science*, 38(3), 187–202.
- Pignatelli, I, Mugnaioli, E., Hybler, J., Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., & Michau, N. (2013). A multi-technique characterization of cronstedtite synthesized by iron–clay interaction in a step-by-step cooling procedure. *Clays and Clay Minerals*, 61(4), 277–289.
- Pignatelli, Isabella, Bourdelle, F., Bartier, D., Mosser-Ruck, R., Truche, L., Mugnaioli, E., & Michau, N. (2014). Iron–clay interactions: Detailed study of the mineralogical transformation of claystone with emphasis on the formation of iron-rich T–O phyllosilicates in a step-by-step cooling experiment from 90° C to 40° C. *Chemical Geology*, 387, 1–11.

- Rajsiri, S., Kempshall, B., Schwarz, S., & Giannuzzi, L. (2002). FIB damage in silicon: Amorphization or redeposition. *Microsc. Microanal.*, 8(Suppl 2).
- Rébiscoul, D., Burger, E., Bruguier, F., Godon, N., Chouchan, J.-L., Mestre, J.-P., ... Gin, S. (2013a). Glass-Iron-Clay interactions in a radioactive waste geological disposal: a multiscale approach. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1518, 185–190.
- Rémazeilles, C., Saheb, M., Neff, D., Guilminot, E., Tran, K., Bourdoiseau, J.-A., ... others. (2010). Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron (II) sulfides by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(11), 1425–1433.
- Ribet, I., & Godon, N. (2014). Altération par l'eau des verres borosilicatés Exemple des verres nucléaires. *Techniques de l'ingénieur Matériaux : résistance à la corrosion et au vieillissement, base documentaire : TIB373DUO*.(ref. article : cor450).
- Ribet, I., Godon, N., Gin, S., Minet, Y., Jollivet, P., Frugier, P., ... Petitjean, V. (2004). The V0-Vr operational model for the long-term behavior of vitrified R7T7 waste packages. *Advances for Future Nuclear Fuel Cycles Nimes, Atalante France*, 1.
- Ribet, S., & Gin, S. (2004). Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. *Journal of Nuclear Materials*, 324(2), 152-164.
- Rigault, C. (2010). Cristallographie du fer dans les chlorites de basse température: implications pour la géothermométrie et la détermination des paléoclimats redox dans les gisements d'uranium. Thèse de l'École nationale supérieure d'ingénieurs (Poitiers).
- Rivard, C., Montargès-Pelletier, E., Vantelon, D., Pelletier, M., Karunakaran, C., Michot, L. J., ... Michau, N. (2013). Combination of multi-scale and multi-edge X-ray spectroscopy for investigating the products obtained from the interaction between kaolinite and metallic iron in anoxic conditions at 90 °C. *Physics and Chemistry of Minerals*, 40(2), 115-132.
- Saheb, M., Neff, D., Bellot-Gurlet, L., & Dillmann, P. (2011). Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(5), 1100–1108.
- Saheb, M. (2009). Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique. Thèse de l'Université Paris-Est.
- Saheb, M., Berger, P., Raimbault, L., Neff, D., & Dillmann, P. (2012). Investigation of iron long-term corrosion mechanisms in anoxic media using deuterium tracing. *Journal of Nuclear Materials*, 423(1), 61–66.

- Saheb, M., Gallien, J.-P., Descostes, M., Raimbault, L., Perez, A., Neff, D., ... Dillmann, P. (2014). Influence of an aerated/anoxic transient phase on the long-term corrosion of iron. *Corrosion Science*, 86(0), 71-80.
- Saint-Gaudens, M., Aure, A., & Moncouyoux, J. (1990). Essai de lixiviation à l'eau de longue durée d'un bloc de verre technologique R7T7 (120kg) contenant de l'uranium. *Note technique du SCD*.
- Savitzky, A., & Golay, M. J. (1964). Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical chemistry*, 36(8), 1627-1639.
- Schikorr, G. (1933). Über Eisen (II)-hydroxyd und ein ferromagnetisches Eisen (III)-hydroxyd. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 212(1), 33-39.
- Schlegel, M. L., Bataillon, C., Benhamida, K., Blanc, C., Menut, D., & Lacour, J.-L. (2008). Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface: A microscopic-scale study. *Applied Geochemistry*, 23, 2619-2633.
- Schlegel, M. L., Bataillon, C., Brucker, F., Blanc, C., Prêt, D., Foy, E., & Chorro, M. (2014). Corrosion of metal iron in contact with anoxic clay at 90 C: characterization of the corrosion products after two years of interaction. *Applied geochemistry*, 51, 1-14.
- Vanbellinghen, Q. P., Elie, N., Eller, M. J., Della-Negra, S., Touboul, D., & Brunelle, A. (2015). Time-of-flight secondary ion mass spectrometry imaging of biological samples with delayed extraction for high mass and high spatial resolutions. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 29(13), 1187-1195.
- Velde, B., & Medhioub, M. (1988). Approach to chemical equilibrium in diagenetic chlorites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98(1), 122-127.
- Vernaz, É. Y. (2002). Estimating the lifetime of R7T7 glass in various media. *Comptes Rendus Physique*, 3(7), 813-825.
- Vidal, O., & Dubacq, B. (2009). Thermodynamic modelling of clay dehydration, stability and compositional evolution with temperature, pressure and H₂O activity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(21), 6544-6564.
- White, A. F., & Claassen, H. C. (1980). Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass. *Chemical Geology*, 28, 91-109.
- Wilson, J. C., Benbow, S., Sasamoto, H., Savage, D., & Watson, C. (2015). Thermodynamic and fully-coupled reactive transport models of a steel-bentonite interface. *Applied Geochemistry*, 61, 10-28.
- Worden, R. H., & Morad, S. (2003). *Clay mineral cements in sandstones*. Blackwell Pub. 53 pages.

Annexes

Annexe 1 : calcul des rapports isotopiques et mesure de l'erreur de la teneur isotopique en ToF-SIMS sur l' « Expérience intégrale »

Pour rappel, le verre sain de l' « Expérience intégrale » contient 100% de ^{57}Fe et 55% environ de ^{29}Si .

Le spectre ToF-SIMS présente l'intensité (notée I) des ions secondaires en fonction de leur masse. Dans un premier temps, les positions de chaque élément d'intérêt sont repérées. Ainsi l'attention est portée sur la quantification du nombre de coups des 3 isotopes du silicium (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si) et des 3 isotopes du fer (^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe).

La teneur isotopique R du silicium est alors calculée selon le rapport :

$$R_{29Si} = \left(\frac{I^{29Si}}{I^{28Si} + I^{29Si} + I^{30Si}} \right) \times 100$$

$$R_{28Si} = \left(\frac{I^{28Si}}{I^{28Si} + I^{29Si} + I^{30Si}} \right) \times 100$$

$$R_{30Si} = \left(\frac{I^{30Si}}{I^{28Si} + I^{29Si} + I^{30Si}} \right) \times 100$$

Une correction de Poisson est appliquée automatiquement aux intensités mesurées par le logiciel. Cette correction est liée au type de détecteur utilisé qui ne peut compter qu'un ion à la fois. L'arrivée de deux ions sur le détecteur doit être séparée d'au minimum 10 ns soit environ une différence de m/z de 0,08 entre les deux ions. Dans le cas où plusieurs ions arrivent sur le détecteur au même moment l'intensité mesurée par le détecteur sera inférieure à l'intensité réelle (Apchain 2018; Grousset 2016).

La première étape du calcul d'erreur permet d'évaluer les erreurs sur les intensités corrigées $I^{29}\text{Si}_{\text{corr}}$, $I^{28}\text{Si}_{\text{corr}}$ et $I^{30}\text{Si}_{\text{corr}}$ d'après la formule de Poisson :

$$\text{err}(I^{29}\text{Si}_{\text{corr}}) = \sqrt{\left(\frac{N \times I^{29Si}}{N - I^{29Si}} \right)}$$

$$\text{err}(I^{28}\text{Si}_{\text{corr}}) = \sqrt{\left(\frac{N \times I^{28Si}}{N - I^{28Si}} \right)}$$

$$\text{err}(I^{30}\text{Si}_{\text{corr}}) = \sqrt{\left(\frac{N \times I^{30}\text{Si}}{N - I^{30}\text{Si}}\right)}$$

avec N le nombre de coup incident total, $I^{28}\text{Si}_{\text{exp}}$, $I^{29}\text{Si}_{\text{exp}}$ et $I^{30}\text{Si}_{\text{exp}}$ les intensités expérimentales en silicium 28, silicium 29 et silicium 30.

Dans un second temps, l'erreur relative sur la mesure de la teneur isotopique s'exprime selon la formule :

$$\text{err}(R) = R \times \sqrt{\left(\left(\frac{\text{err}(I^{28}\text{Si})}{I^{28}\text{Si}}\right)^2 + \left(\frac{\text{err}(I^{29}\text{Si})}{I^{29}\text{Si}}\right)^2 + \left(\frac{\text{err}(I^{30}\text{Si})}{I^{30}\text{Si}}\right)^2\right)}$$

A titre d'exemple, le Tableau 47 présente le nombre de coups du ^{28}Si , ^{29}Si et ^{30}Si permettant de calculer les teneurs isotopiques et l'erreur associée du

Tableau 18 relatif à la CA de la zone A de l' « Expérience intégrale »

Tableau 47 : nombre de coups du ^{28}Si , ^{29}Si et ^{30}Si permettant de calculer les teneurs isotopiques et l'erreur associée du

Tableau 18 relatif à la CA de la zone A de l' « Expérience intégrale »

^{28}Si	$^{28}\text{Si}_{\text{corr}}$	^{29}Si	$^{29}\text{Si}_{\text{corr}}$	^{30}Si	$^{30}\text{Si}_{\text{corr}}$
4203 coups	4211 coups	1075 coups	1076 coups	116 coups	116 coups

Annexe 2 : diagrammes de diffraction des phyllosilicates

Serpentines-kaolinite

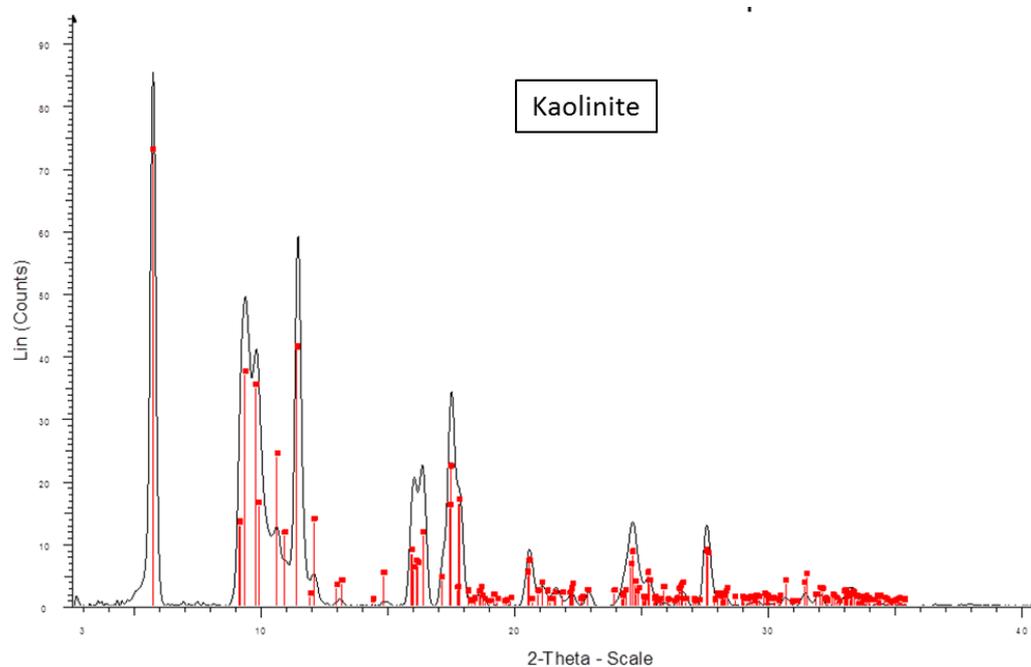


Figure 116 : diffractogramme de la kaolinite et identification avec la fiche JCPDS 01-089-6538 de la kaolinite

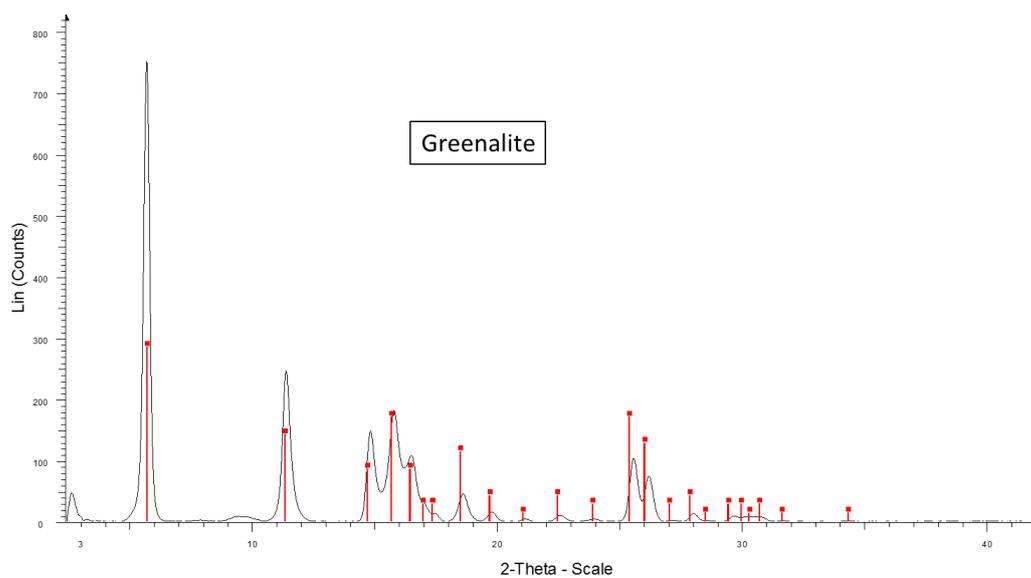


Figure 117 : diffractogramme de la greenalite et identification avec la fiche JCPDS 00-039-0348 de la greenalite

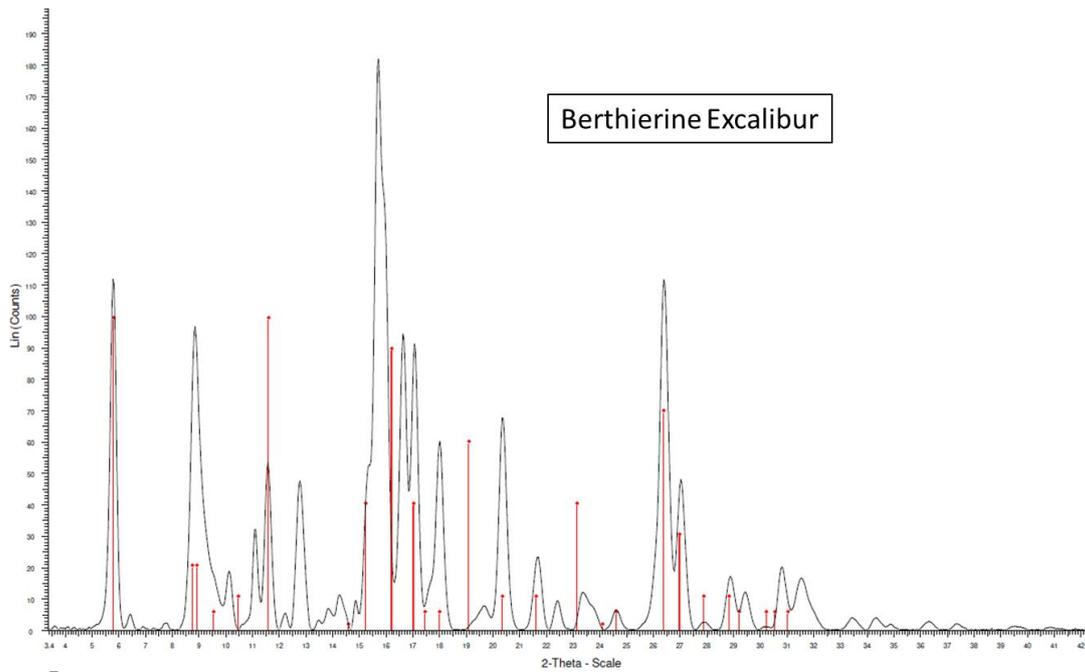


Figure 118 : diffractogramme de la berthierine Excalibur et identification avec la fiche JCPDS 00-007-0315 de la berthierine

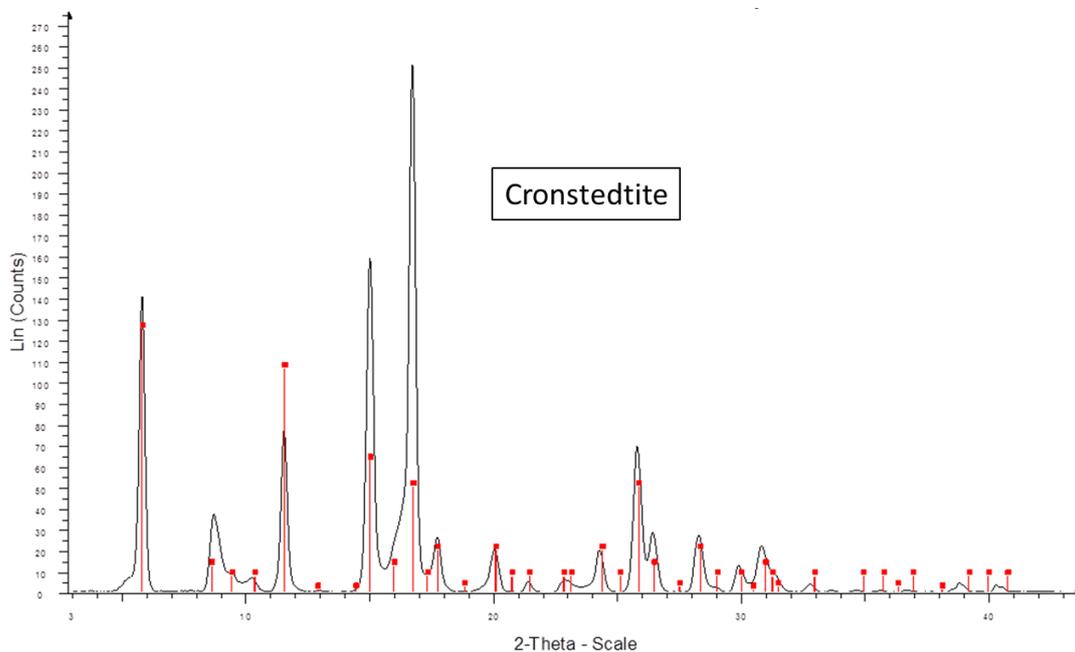


Figure 119 : diffractogramme de la cronstedtite et identification avec la fiche JCPDS 00-017-0470 de la cronstedtite

Smectites

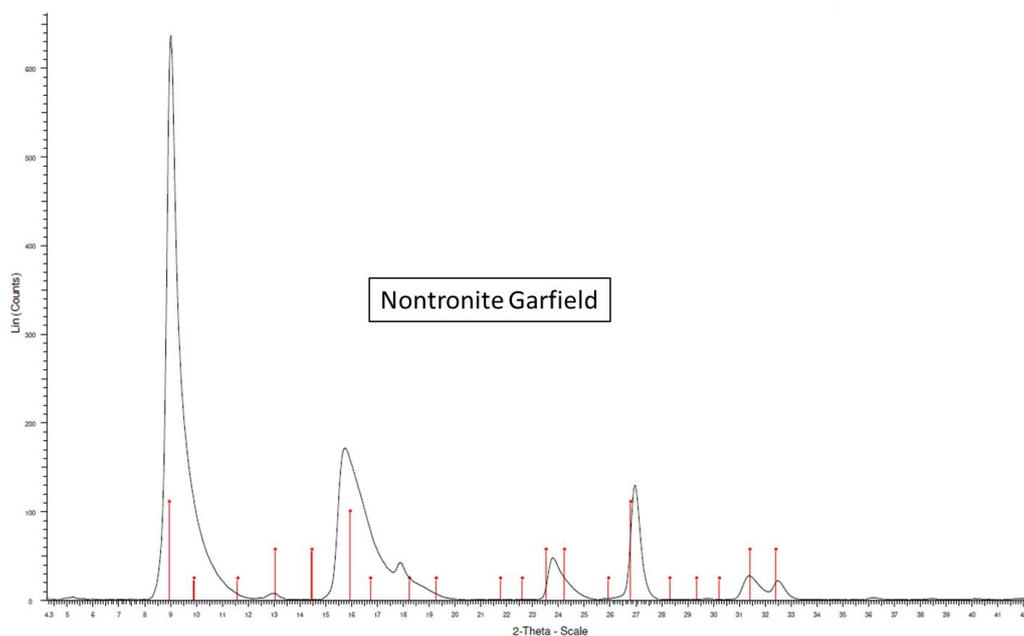


Figure 120 : diffractogramme de la nontronite Garfield et identification avec la fiche JCPDS 00-002-0211 d'une nontronite

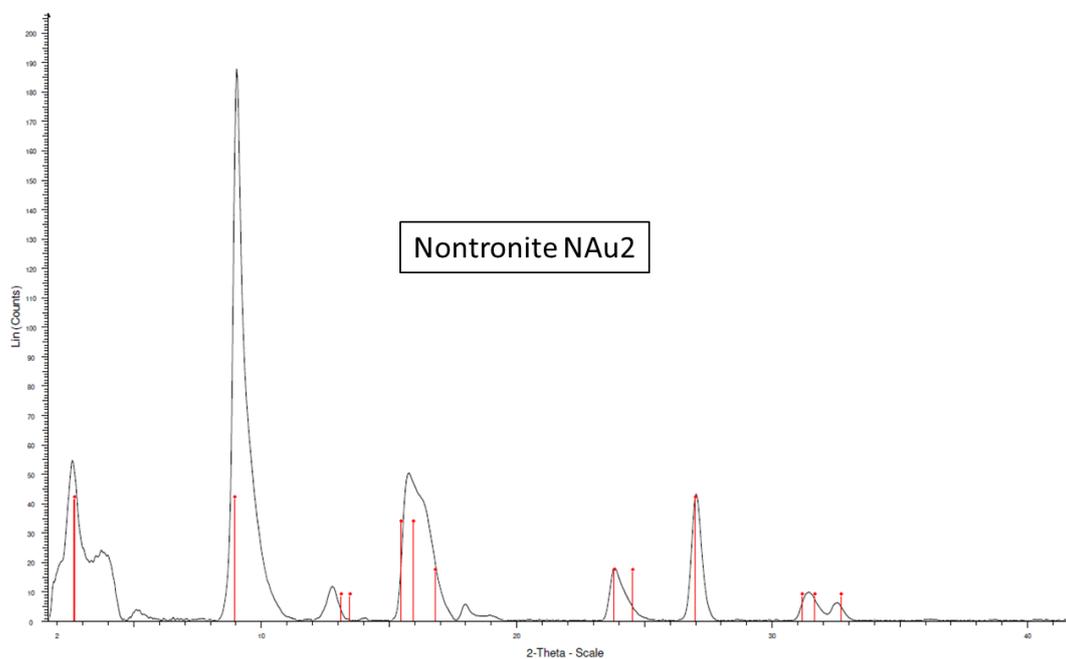


Figure 121 : diffractogramme de la nontronite NAu2 et identification avec la fiche JCPDS 00-002-0008 d'une nontronite

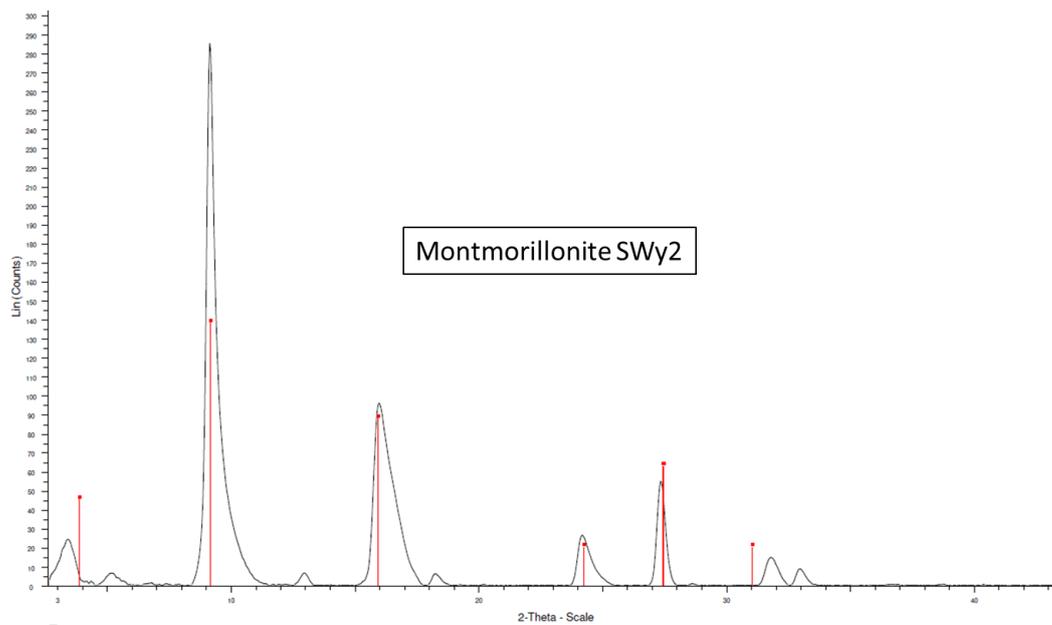


Figure 122 : diffractogramme de la montmorillonite SWy2 et identification avec la fiche JCPDS 00-029-1499 d'une montmorillonite

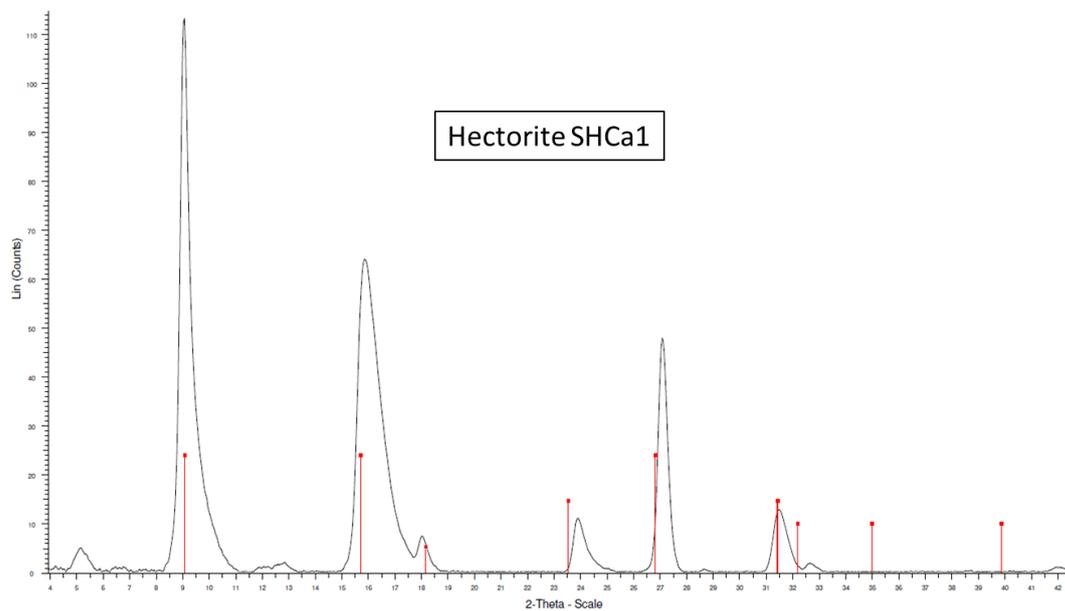


Figure 123 : diffractogramme de l'hectorite SHCa1 et identification avec la fiche JCPDS 00-025-1385 d'une hectorite

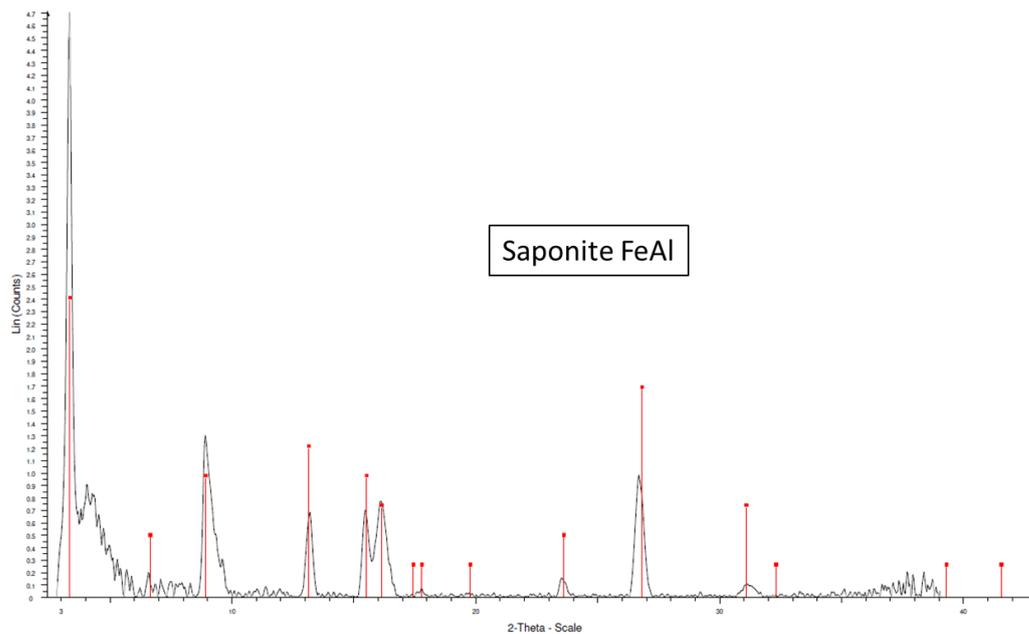


Figure 124 : diffractogramme de la saponite FeAl et identification avec la fiche JCPDS 00-012-0157 d'une saponite

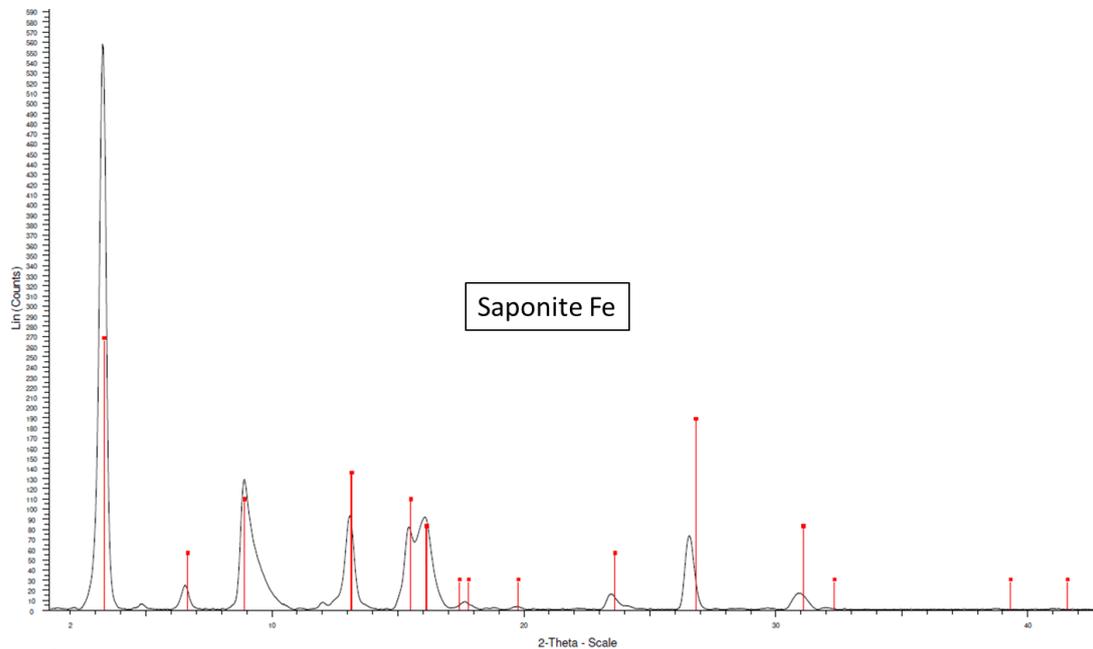


Figure 125 : diffractogramme de la saponite Fe et identification avec la fiche JCPDS 00-012-0157 d'une saponite

Chlorites

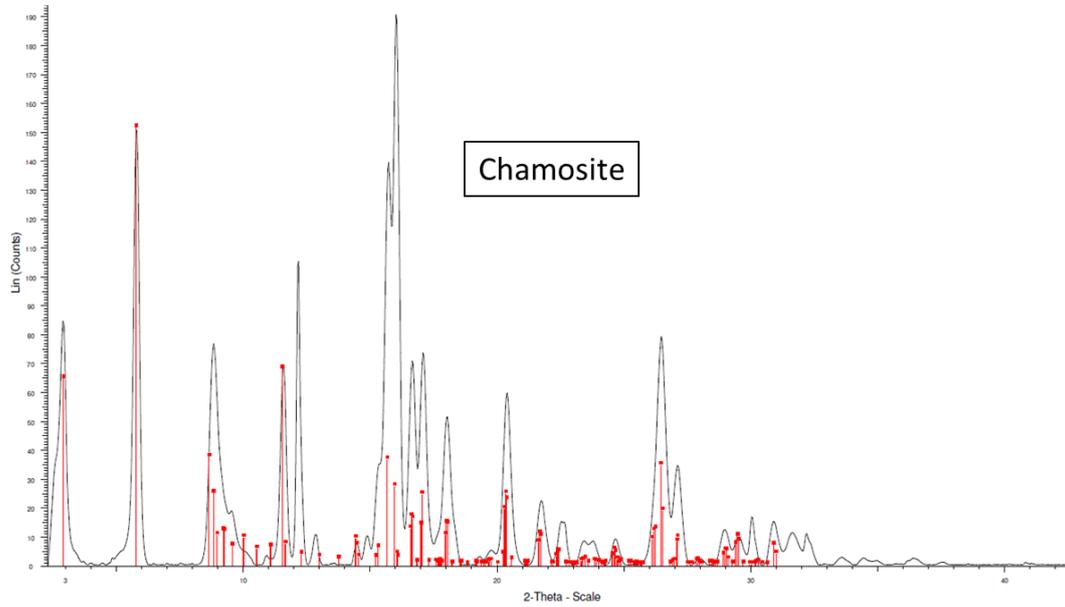


Figure 126 : diffractogramme de la chamosite et identification avec la fiche JCPDS 01-065-2163 d'une chamosite

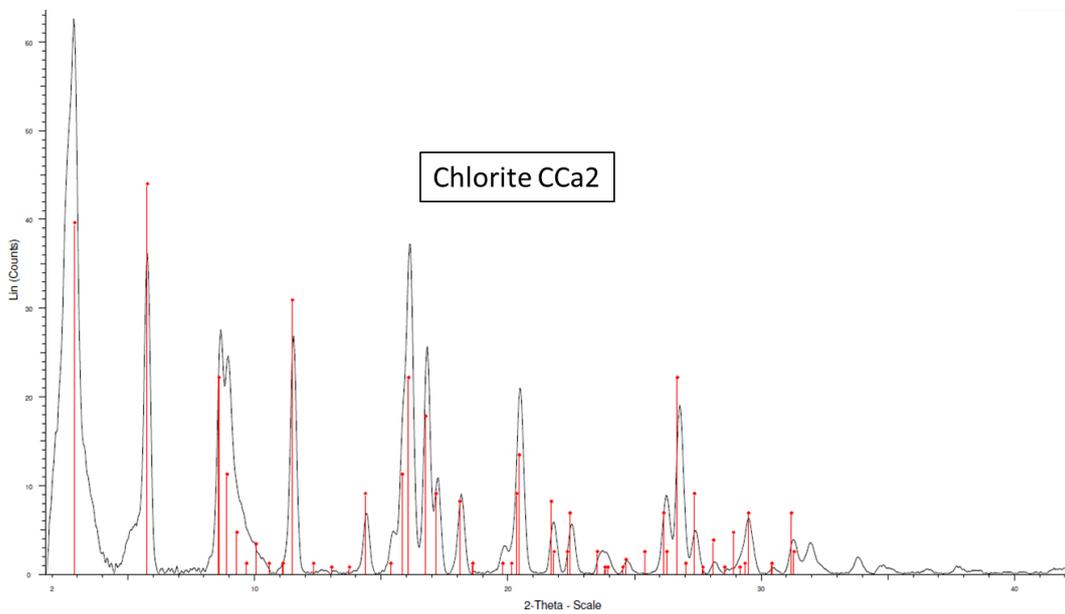


Figure 127 : diffractogramme de la chlorite CCa2 et identification avec la fiche JCPDS 00-046-1322 du clinochlore

Annexe 3 : spectres STXM au seuil du Si sur les phases de phyllosilicate de référence

Serpentines-kaolinite

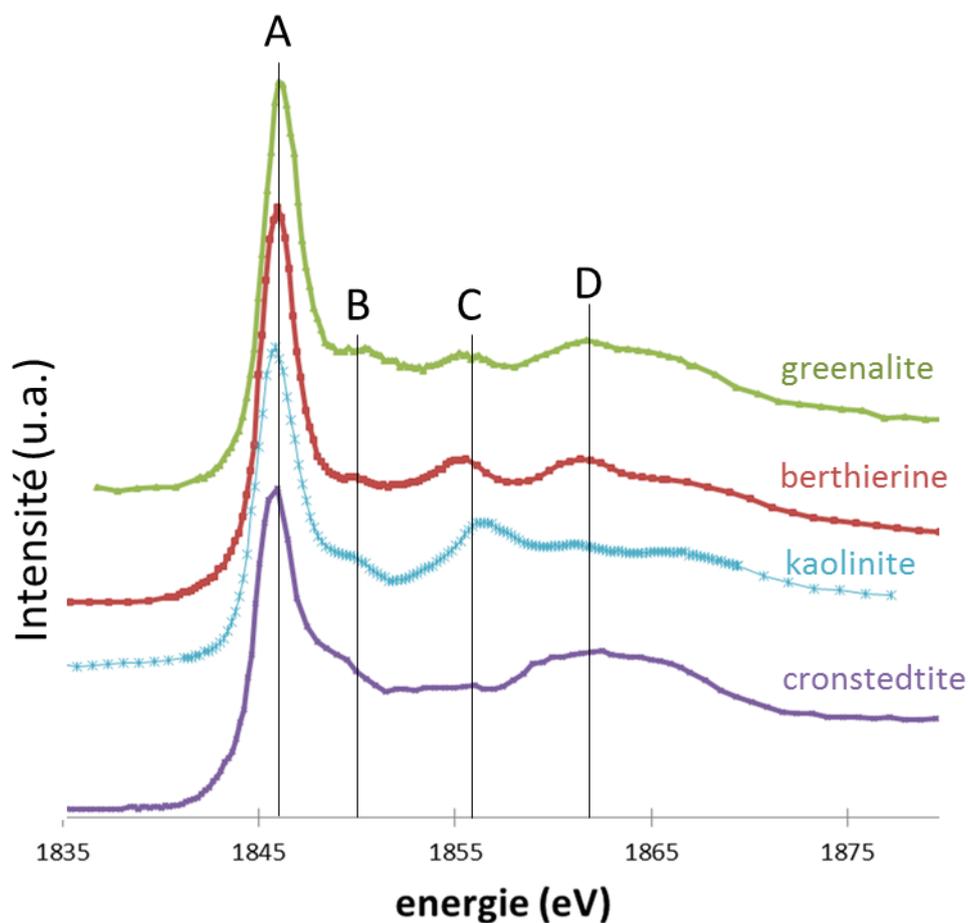


Figure 128 : spectres STXM au seuil du Si du groupe des serpentines-kaolinite

Smectites

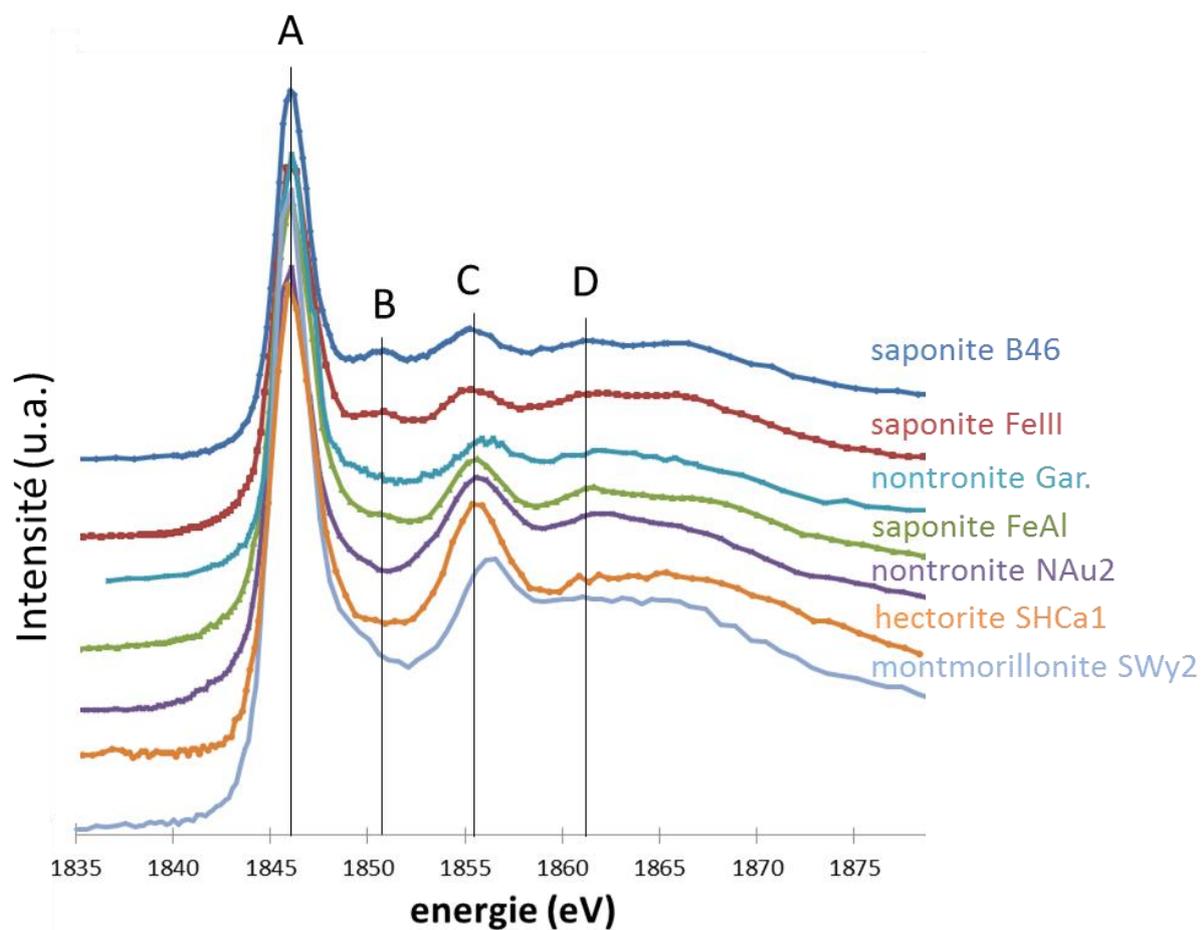


Figure 129 : spectres STXM au seuil du Si du groupe des smectites

Chlorites

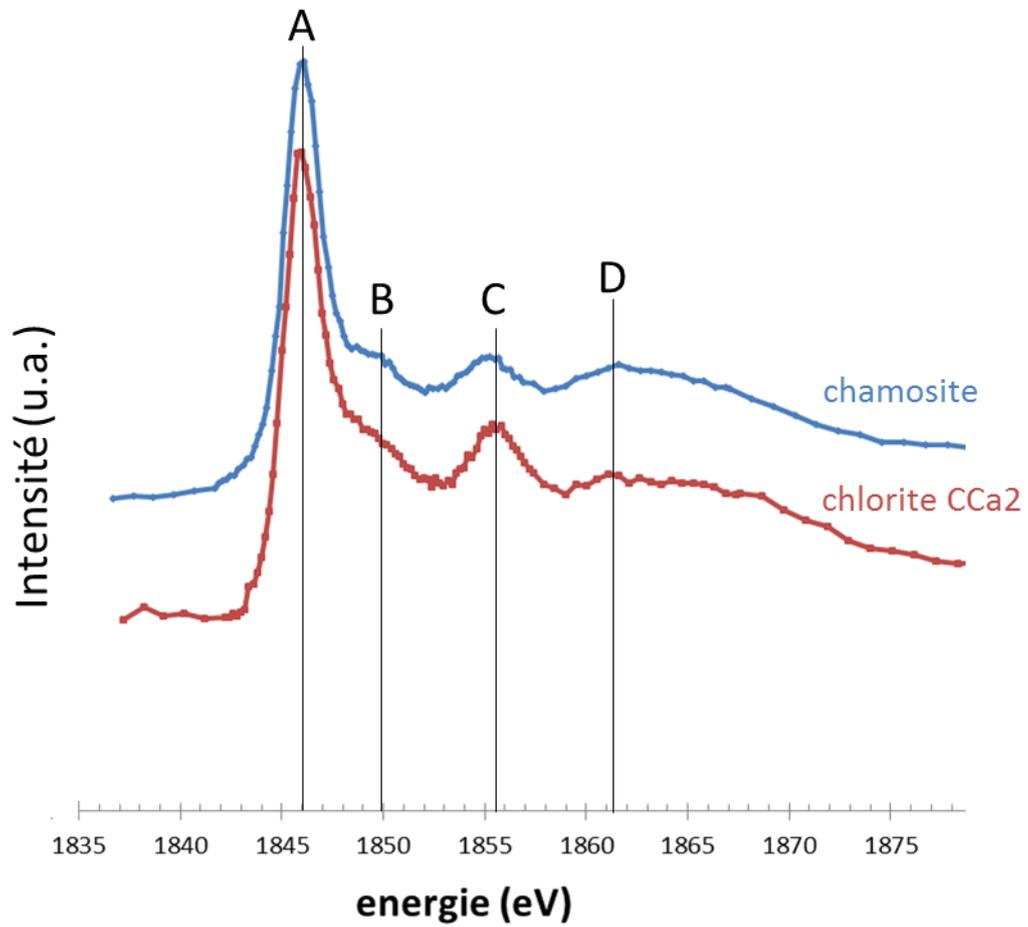


Figure 130 : spectres STXM au seuil du Si du groupe des chlorites

Verre sain SON68

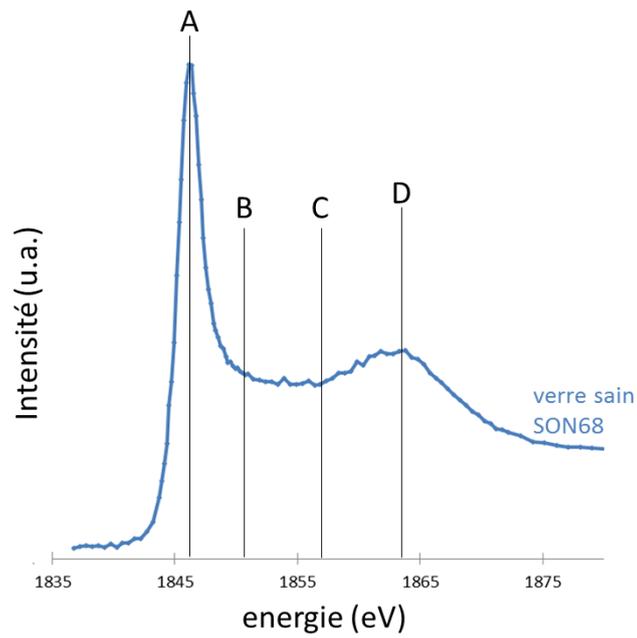


Figure 131 : spectre STXM au seuil du Si du verre sain SON68

Mica

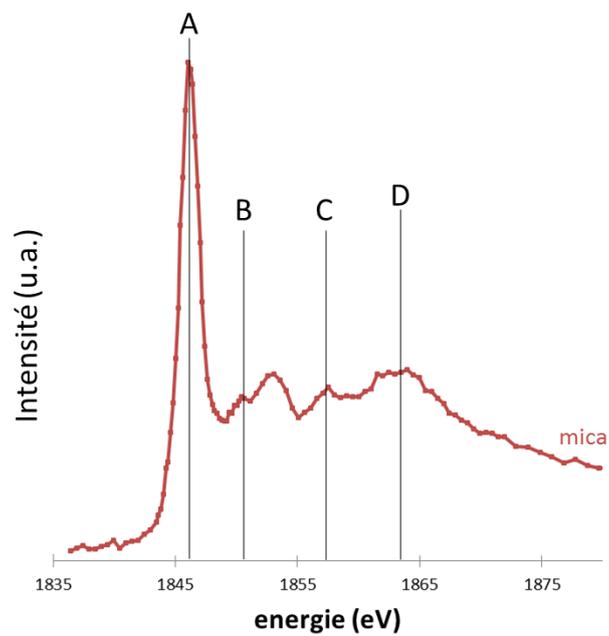


Figure 132 : spectre STXM au seuil du Si du mica

Tableau 48 : positions des pics caractéristiques des silicates de référence en STXM au seuil K du silicium

Phase de référence	Positions des pics caractéristiques (en eV)			
	A	B	C	D
kaolinite	1846,1	1850,0	1855,5	1861,4
greenalite	1846,0	1850,4	1855,3	1861,7
berthierine	1846,0	1849,8	1855,5	1862,2
cronstedtite	1845,8	1849,4	absent	1862,5
chlorite CCA2	1846,1	1850,0 (épaulement)	1855,7	1861,3
chamosite	1846,0	1849,9 (épaulement)	1855,2	1861,6
saponite B46	1846,1	1850,6	1855,3	1861,6
saponite FeIII	1846,0	1850,8	1855,2	1862,0
saponite FeAl	1846,1	1850,8	1855,6	1861,6
nontronite NAu2	1846,0	absent	1855,6	1862,0
nontronite Garfield	1846,1	absent	1855,7	1862,0
hectorite SHCa1	1846,1	absent	1855,6	/
montmorillonite SWy2	1846,0	absent	1856,3	/
mica	1846,2	1850,4 et 1853,1	1857,6	1863,9

Annexe 4 : spectres STXM au seuil du Fe de la sidérite et de la maghémite pour la mesure de la valence du fer

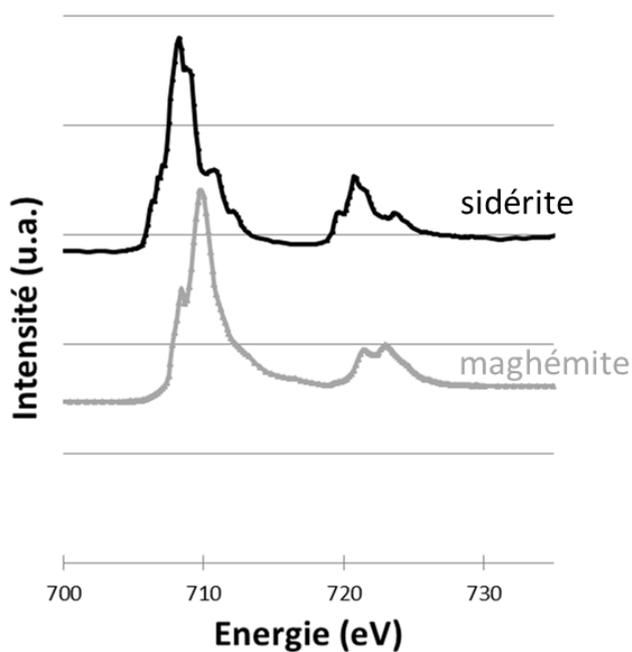


Figure 133 : spectres STXM au seuil du Fe de la sidérite et de la maghémite pour la mesure de la valence du fer

Annexe 5 : spectre STXM au seuil du fer de la nontronite Garfield et mesure de la valence

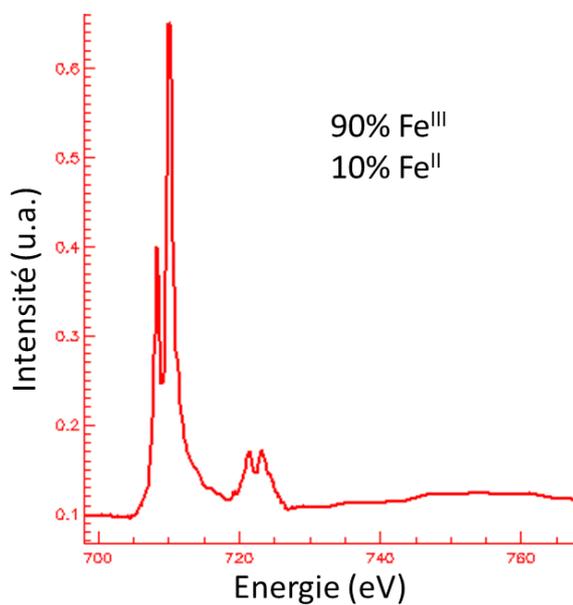


Figure 134 : valence du fer de la nontronite Garfield déterminée en STXM

Annexe 6 : mesure de la distance inter-réticulaire entre les feuillets dans la CA de la zone A de l' « Expérience intégrale »

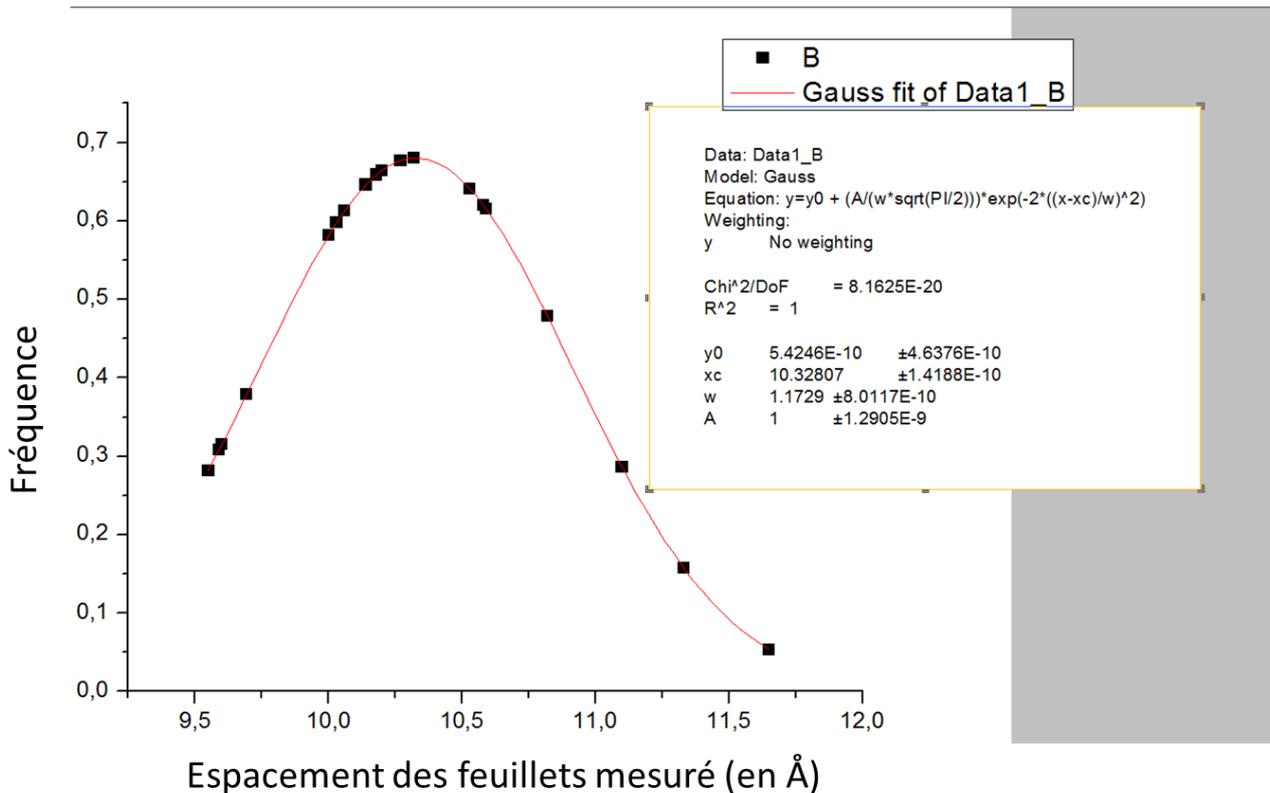


Figure 135 : répartition des mesures de la distance inter réticulaire mesurée selon une distribution gaussienne. L'équation de la courbe est indiquée sur la figure

Annexe 7 : mesure de la distance inter réticulaire des feuillets dans le précipité sur la couche d'altération du verre de la zone A de l' « Expérience intégrale »

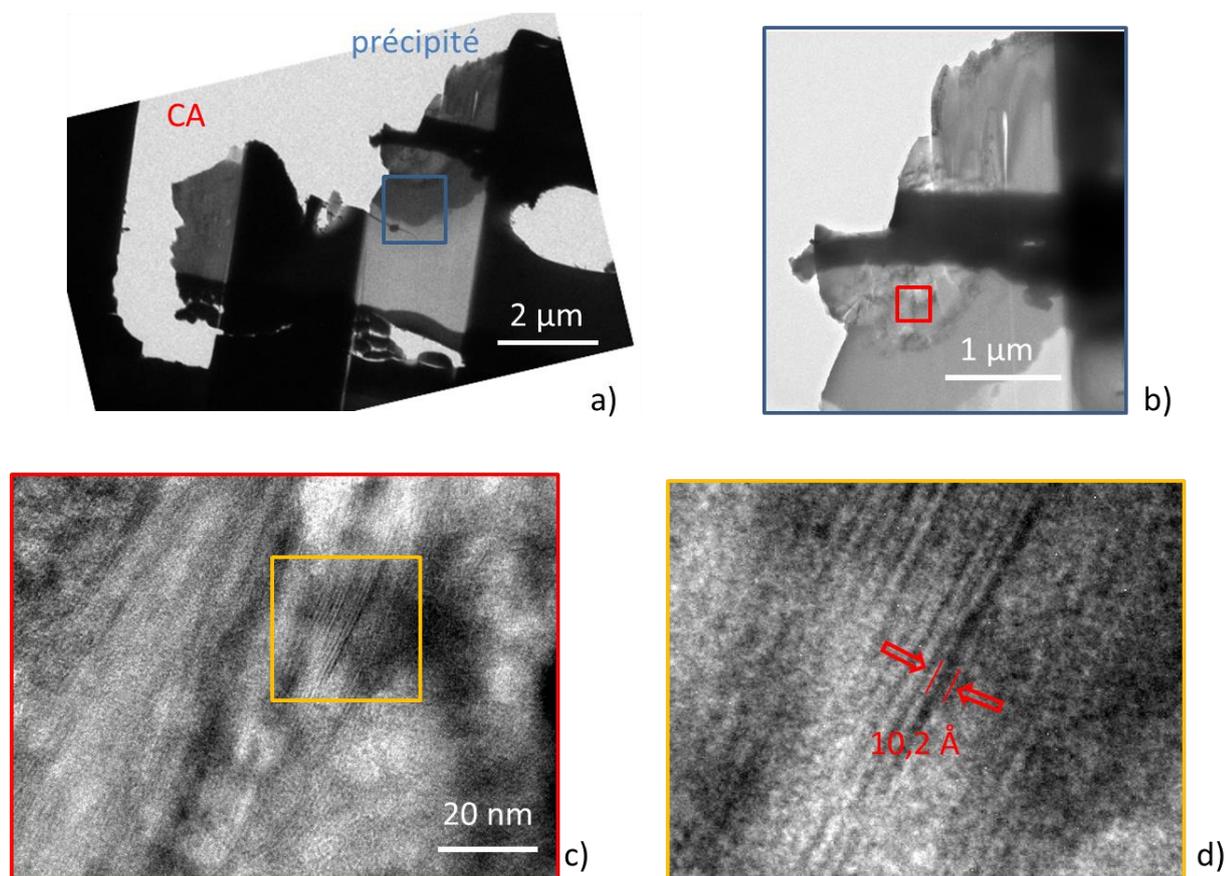


Figure 136 : (a et b) micrographies de la lame FIB de la CA de la zone A et lieu des observations MET (rectangle rouge). (c et d) images haute résolution MET dans la CA mettant en évidence la présence de phases cristallines dont la distance inter-réticulaire mesure 10,2 Å

Annexe 8 : Résultats STXM au seuil du Si dans les PC de la lame 2 de la zone A de l' « Expérience intégrale » et identification de la nontronite

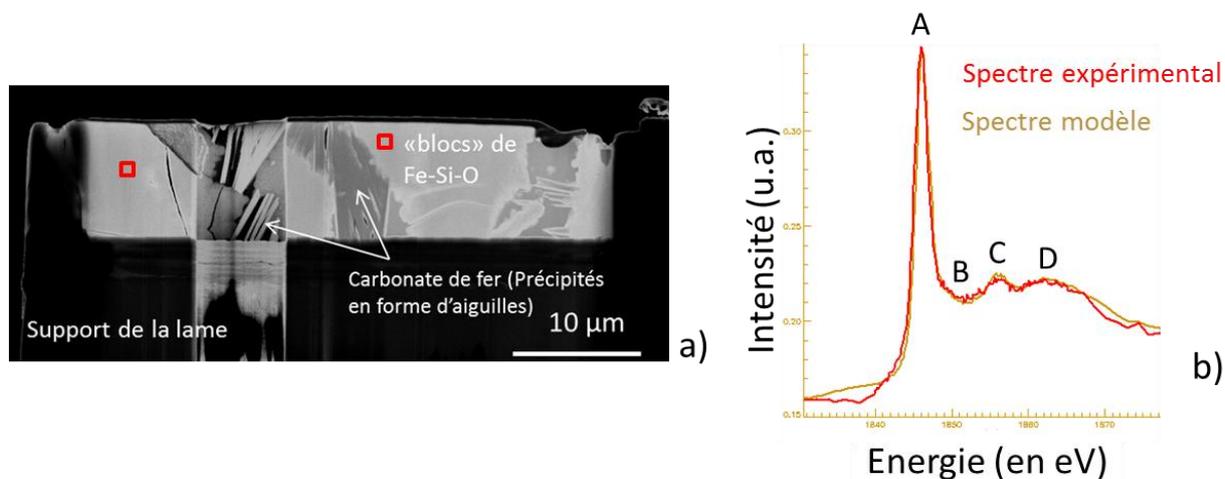


Figure 137 : Résultats STXM au seuil du Si dans les PC de la lame 2 de la zone A de l' « Expérience intégrale ». (a) lame FIB numéro 2 et lieu des analyses (rectangles rouges). (b) superposition du spectre expérimental (rouge) et du spectre modèle (marron)

Tableau 49 : résultats de la décomposition du spectre expérimental (Figure 137) des PC de la lame numéro 2 des PC de la zone A de l' « Expérience intégrale »

	régression linéaire	épaisseur totale	chi ²	R ²
PC	96 % nontronite Gar. + 4 % SiO ₂ amorphe	300 nm	0,006	0,99

Annexe 9 : Altération du verre non dopé en regard du fer

Le verre non dopé et le verre dopé sont éloignés de 2,1 cm (Figure 138) et séparés par une couche d'argilite de plus de 1 cm. Quand on examine le verre non dopé, la cartographie élémentaire du Na (Figure 139) permet de différencier nettement le verre sain de la CA. Cette dernière mesure 5 μm d'épaisseur. La cartographie du Si présente une intensité plus faible dans la CA que dans le verre sain. Le rapport Si/Zr est égal à 2,8 ce qui confirme la baisse de concentration en Si dans la CA par rapport au verre. La cartographie du Fe, associée au rapport Fe/Si de 2,5, montre un net enrichissement en Fe de la CA.

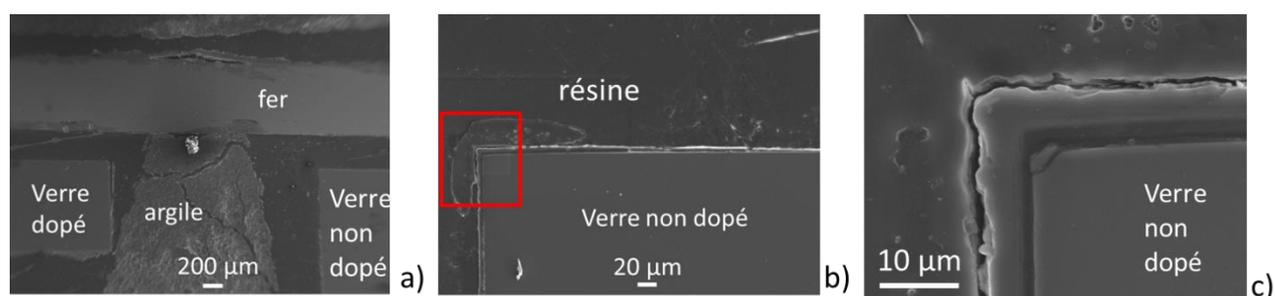


Figure 138 : micrographies MEB-FEG du verre non dopé de l'« Expérience intégrale ». (a) visualisation de l'emplacement du verre non dopé. (b) image zoomée dans le coin supérieur gauche du verre non dopé, à l'interface avec le fer. (c) zoom dans le coin supérieur gauche du verre non dopé

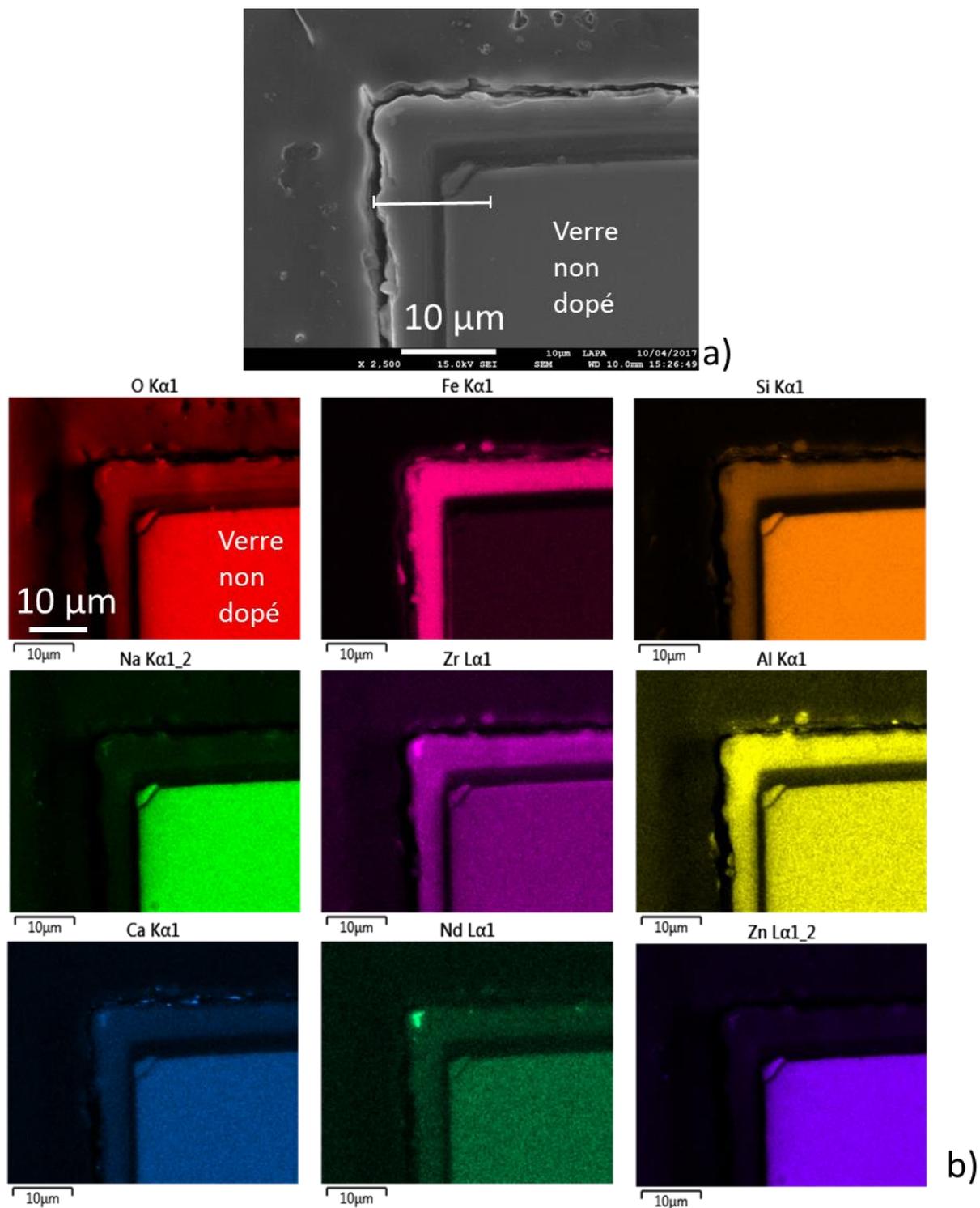


Figure 139 : MEB-EDS du coin gauche de la CA du verre non dopé de l'« Expérience intégrale ». (a) zone cartographiée avec repérage de la ligne de profil pour la Figure 140. (b) cartographies élémentaires composition EDS obtenue à partir de la ligne de profil

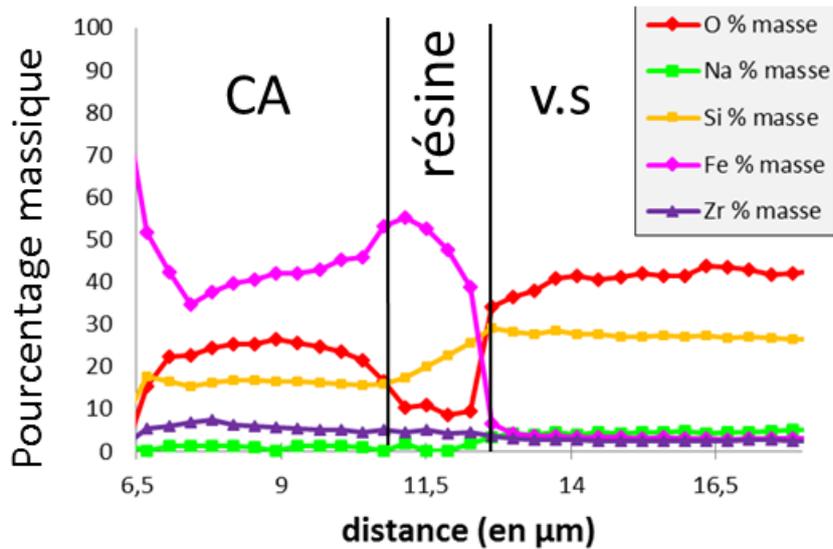


Figure 140 : profil obtenu dans le verre sain et la CA du verre non dopé de l « Expérience intégrale » selon l’axe blanc de Figure 139-a

Tableau 50 : compositions moyennées (en %_{massique}) dans la CA et dans le verre sain (v.s)

Elément	O	Na	Al	Si	Ca	Zn	Fe	Zr	Mo+Cs+Ba+ La+Ce+Pr+Nd	total
CA	24	<1	5,2	16,3	1,7	n.d.	41	5,9	1,7	95,8
v.s	41	4,5	3,2	27	3,5	2,7	3,3	2,6	10,8	98,6

Le verre non dopé, en regard du fer, est altéré. La CA mesure 5 µm d’épaisseur. Elle est dépourvue de Na et appauvrie en Si, avec un rapport Si/Zr proche de 3. A l’inverse elle est enrichie en Fe, avec un rapport Fe/Si = 2,5. Ces observations sont en tout point similaires avec la CA du verre dopé, ce qui suggère que l’altération du verre dopé est la même que celle du verre non dopé. Cependant cette CA n’est pas enrichie en ²⁹Si, les mesures ToF-SIMS indiquant une teneur proche de l’abondance naturelle à savoir 4,5% < ²⁹Si < 5%.

Annexe 10 : Corrosion du fer en regard du verre non dopé de l' « Expérience intégrale »

Les observations MEB-EDS (Figure 141, Tableau 51) permettent de distinguer 2 zones. Une où l'épaisseur des PC varie entre 5 et 10 μm (Figure 141-c), et une seconde avec des PC qui se sont visiblement détachés et qui mesurent 20 à 30 μm d'épaisseur (Figure 141-b et d). Comme pour l'analyse des PC à l'interface avec le verre dopé, les PC plus épais contiennent du Si, à raison d'un rapport Fe/Si = 2,3 tandis que les plus fins ne contiennent que du Fe, O et Ca. Le fer présente par conséquent, et ce le long de toute sa surface en regard du verre (dopé et non dopé), des alternances entre PC épais contenant du Si et PC plus fins dépourvus de Si.

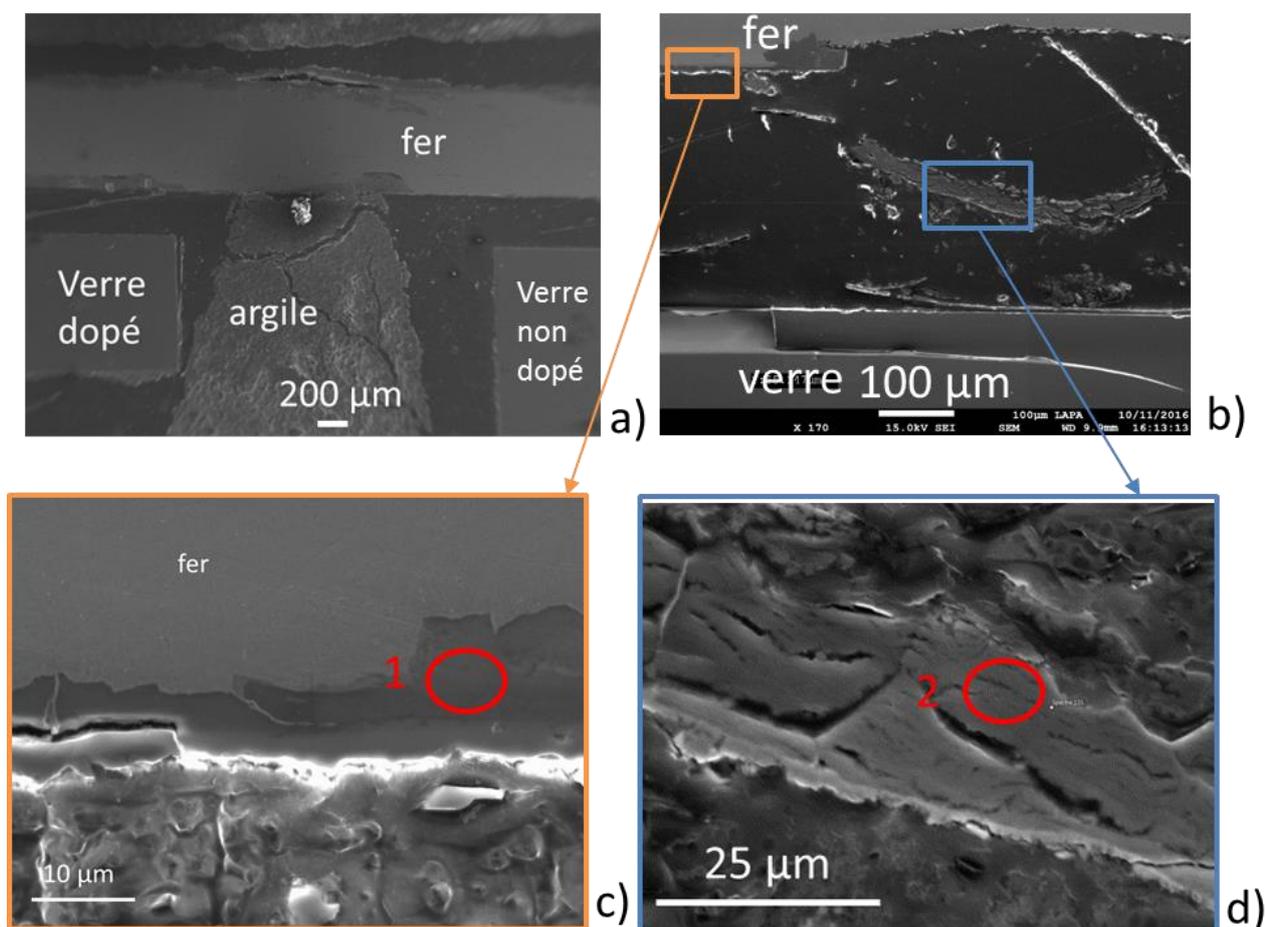


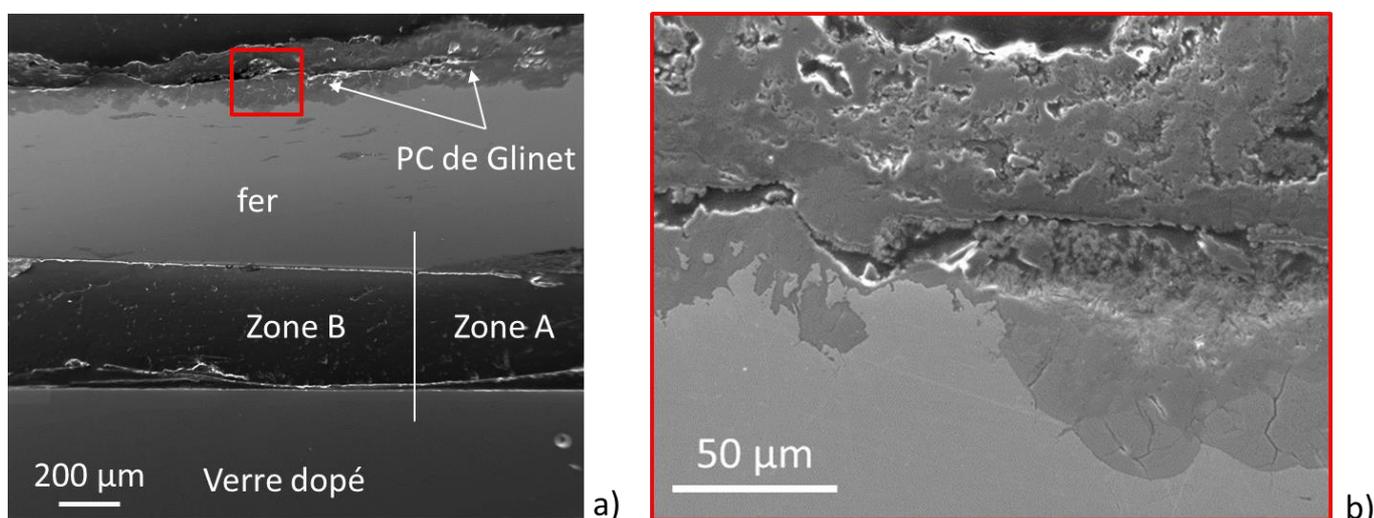
Figure 141 : micrographies MEB-FEG des PC du fer au regard du verre non dopé de l' « Expérience intégrale »

Tableau 51 : analyses chimiques (en %_{massique}) des régions encadrées rouges 1 et 2 de la Figure 141

PC	O	Al	Si	Ca	Fe	S	Σ
1	43	n.d.	n.d.	13	42	n.d.	98
2	20	1,1	19	1,5	44	8	93,6

Annexe 11 : Corrosion du fer dans les PC anciens de Glinet de l' « Expérience intégrale »

Les PC anciens, formés initialement sur le site archéologique de Glinet et situés à l'opposé du verre (Figure 22) sont observés en MEB (Figure 142). Leur épaisseur varie de 50 à 200 μm . Elle semble être constituée de 2 sous-parties, une couche de produits denses (CPD) proche du métal, et une autre, située externe et contenant en plus des produits de corrosion, des composés du sol et appelée milieu transformé (MT). La CPD est majoritairement composée de Fe et O (pointés EDS 1 et 2 du Tableau 52), avec du Si et Ca épars en faible quantité comme le montrent la Figure 143 et Tableau 52. Il en est de même pour le MT, à la différence près que le Ca et le Si sont retrouvés plus fréquemment et dans des quantités plus importantes, avec un rapport Fe/Si pouvant atteindre 2,2. Les PC, et notamment la CPD, sont composés de sidérite comme l'attestent les analyses μRaman résumés avec le spectre de la Figure 144.



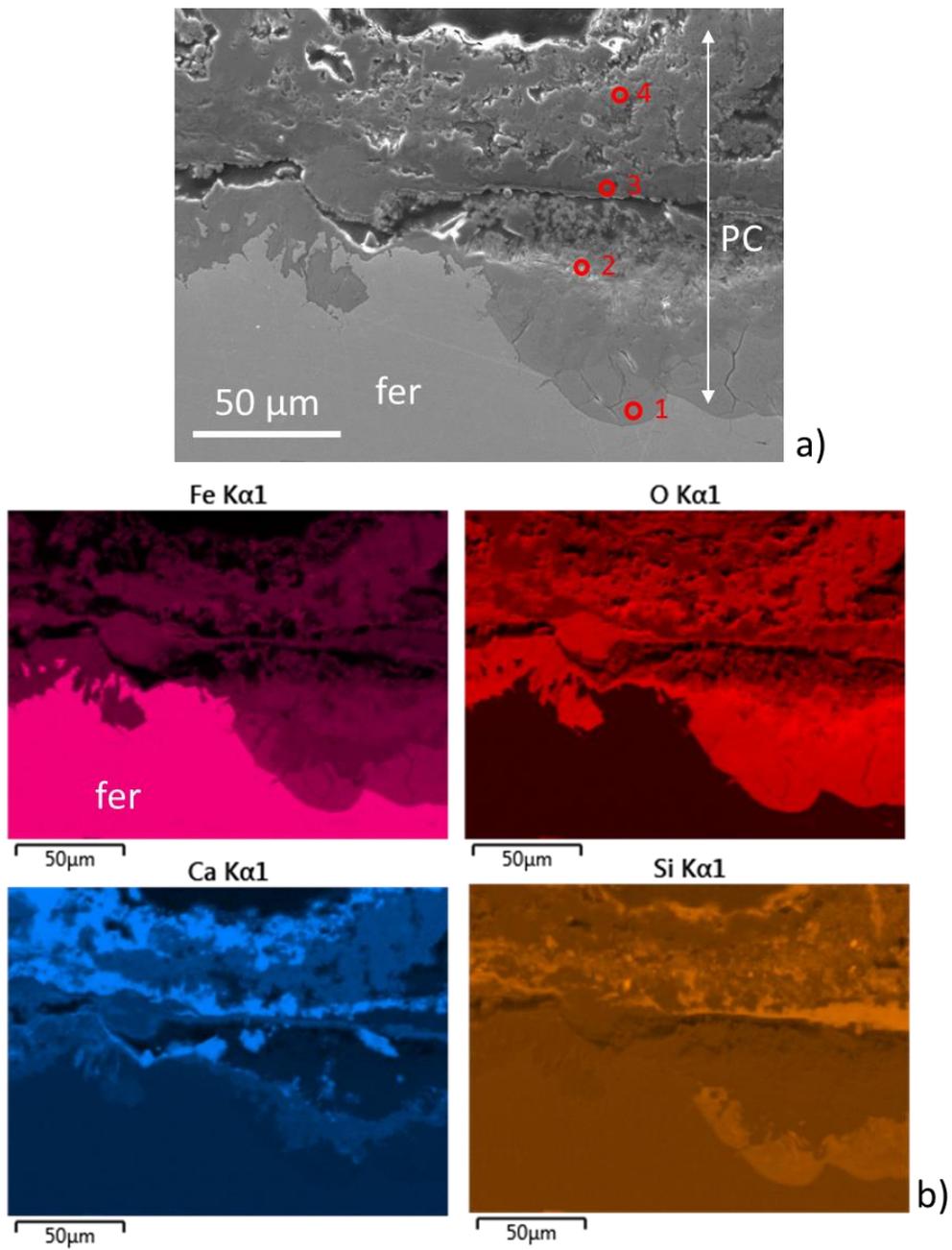


Figure 143 : cartographies élémentaires issues des PC de Glinet de l'« Expérience intégrale »

Tableau 52 : analyses chimiques (en %_{massique}) des emplacements matérialisés par des cercles rouges de la Figure 143

spectres	1	2	3	4
O	29	40	33	43
Na	1	n.d.	1	1
Al	n.d.	n.d.	2	1,5
Si	3	n.d.	19	5
S	0,5	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	0,3	n.d.	2	6
Fe	65	60	42	43
somme	98,8	100	99	99,5

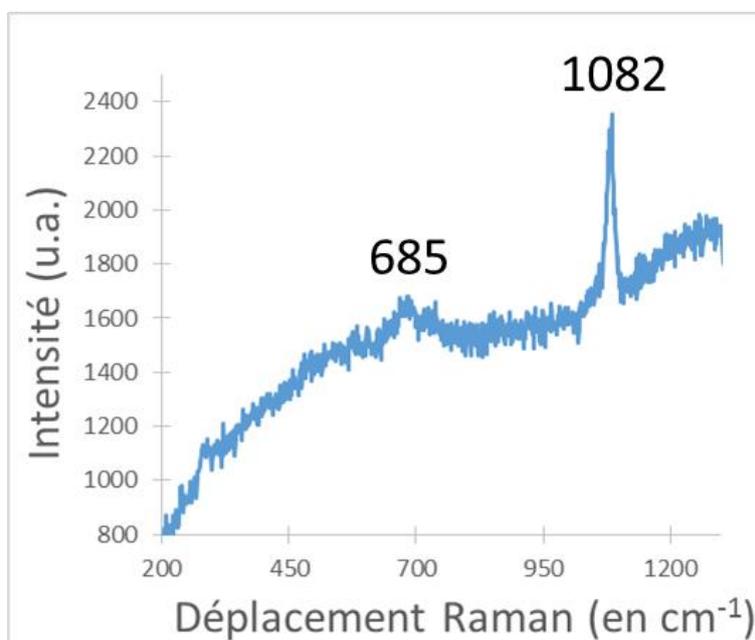


Figure 144 : spectre μRaman obtenus dans les PC anciens de Glinet

Annexe 12 : analyses AES sur lame FIB de la zone 1 du système « MVE »

La nanospectroscopie Auger a été menée sur la même lame, pour confirmer ou infirmer la présence de silicates de fer dans cette zone du système MVE, dans ou autour des PC du fer. Les WideScans sont présentés en Figure 145. Sur le pointé 1, acquis sur le carbonate, seuls les éléments Fe, O et C sont présents, sans pouvoir distinguer le C et le O de contamination ou appartenant au carbonate de fer. Le pointé 2, obtenu autour du carbonate de fer, contient Fe, O, C et Si. L'analyse étant seulement qualitative, il n'est pas possible de connaître la proportion de fer associée au silicium et celle associée à la magnétite.

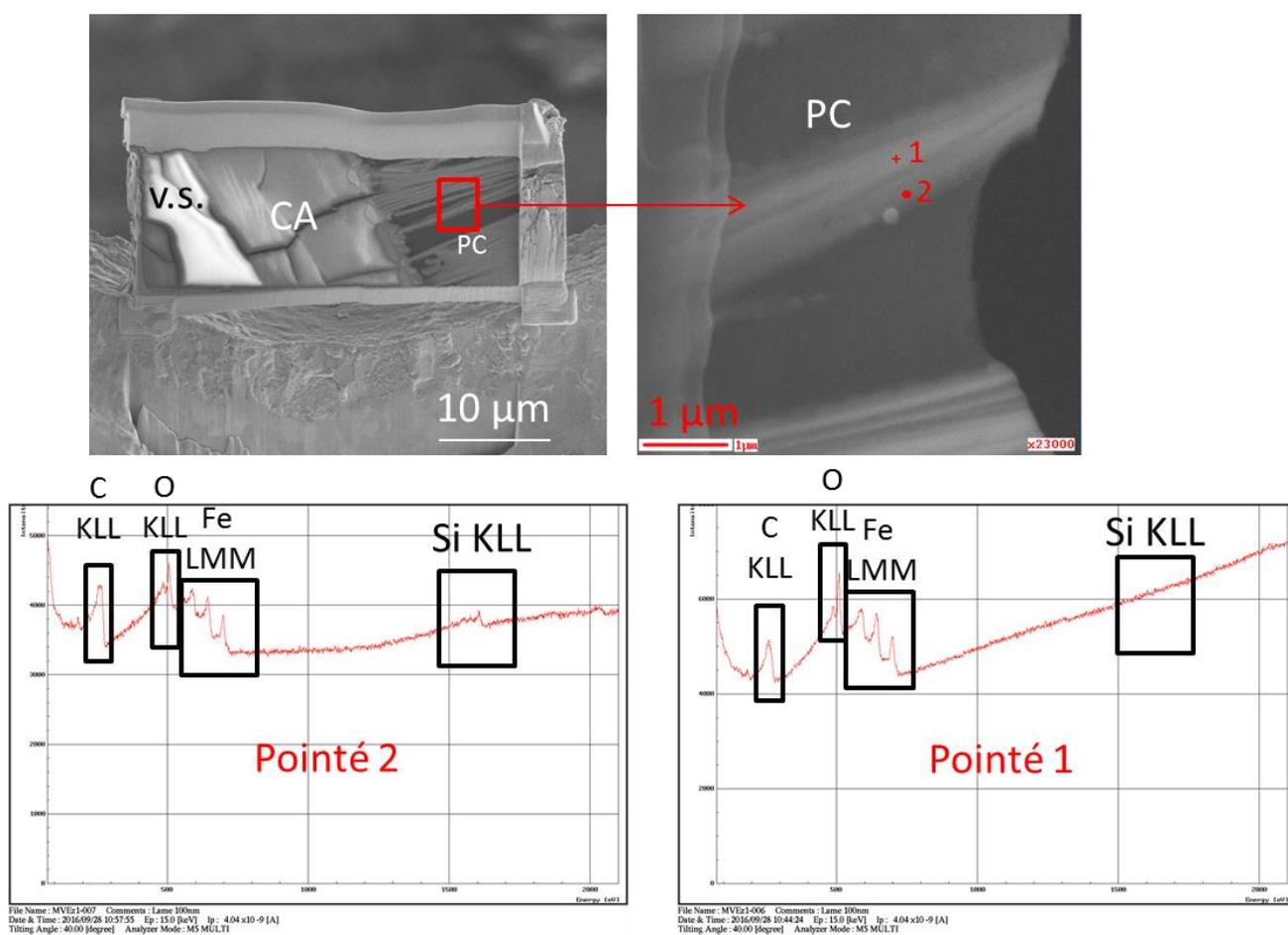


Figure 145 : image et WideScans Auger réalisés sur et autour du carbonate de fer de la zone 1 du système « MVE ». Le Si est uniquement présent sur le pourtour des précipités de carbonates de fer suggérant que la nontronite n'est présente qu'à cet endroit

Annexe 13 : publication New insights of the nanoAuger spectroscopy for the determination of the Fe-Si compounds in iron/glass corrosion systems

New insights of the nanoAuger spectroscopy for the determination of the Fe-Si compounds in iron/glass corrosion systems

Charly CARRIERE⁽¹⁾, Florence MERCIER⁽¹⁾, Muriel BOUTTEMY⁽²⁾, Eddy FOY⁽¹⁾,
Arnaud ETCHEBERRY⁽²⁾, Delphine NEFF⁽¹⁾, Philippe DILLMANN⁽¹⁾

(1) LAPA-IRAMAT, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette France

(2) ILV, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 78000 Versailles, France.

KEY-WORDS

Auger Electron Spectroscopy (AES), phyllosilicates, iron anoxic corrosion, nuclear waste storage, AES analysis of insulating surfaces.

ABSTRACT

Glass long term alteration and corrosion of metallic containers in the context of high-level radioactive wastes (HLW) storage leads to the formation of submicrometric phyllosilicate phases in the iron Corrosion Product Layer (CPL). The nature of these phases and their properties (porosity, electronic, passivation,...) must be identified to determine their exact role in the iron corrosion and to completely predict the long term alteration of nuclear wastes package. The excellent spatial resolution of nanoAuger spectroscopy has permitted to characterize these phyllosilicate phases. An experimental protocol devoted to the Auger analysis of these insulating surfaces was optimized. The SiKL₂₃L₂₃ Auger transition was followed in different types of phyllosilicates representative of those encountered in the CPL of the glass-iron systems and the Auger energy shift was interpreted in function of the structure of the phyllosilicates. Then this methodology was applied to the determination of the phyllosilicates formed in a “real” sample constituted of a glass altered in an anoxic reactor at 90°C during thirty months in contact with iron metal. The SiKL₂₃L₂ energy value is related to the structure of the phyllosilicate increases and varies according the following order: TOT

group < TOT:O group < TO group. This study brings a first data base on the Auger SiKL₂₃L₂ energy values of the phyllosilicates.

The application of this methodology to the glass/iron system altered in an anoxic reactor at 90°C in synthetic Callovo-Oxfordian (COx) clay-based groundwater solution shows the presence in the CPL of an unique phyllosilicate that is greenalite of the serpentines family.

1. INTRODUCTION

The strategy in France to manage high level radioactive wastes (HLW) is the disposal in anoxic medium in deep geological formation. The containment concept is based on multi-barriers with different kinds of materials, as vitrified wastes, metal containers (carbon steel, stainless steel) confined in a low permeability host rock (Callovo Oxfordian argillite) (*Andra, 2005*). The primary concern is to guarantee a low level of environmental and human contamination by radionuclides at short, intermediate and geological timescales. The assessment of the long-term behavior of the nuclear waste and the disposal materials is required in order to demonstrate the safety of this strategy and to assure the future geological disposal.

Particularly, the water coming from the deep geological medium could lead to the corrosion of the steel components. Furthermore, glass matrix may alter in presence of water and glass long term alteration in the context of high-level radioactive waste (HLW) storage is influenced by near-field materials and environmental context. As reported in previous studies (*Dillmann et al, 2016*), the extent of glass alteration increases with the presence of iron in the system, mainly provided by the steel overpack surrounding the HLW glass package.

This increase in the glass alteration in presence of iron was attributed to the precipitation of iron silicate species caused by the presence of ferrous ions released by the corrosion of iron metal and silicon ions induced by the glass dissolution. The formation of these neoformed phases modifies the chemical equilibria in the aqueous solution and acts as a “silicon pump” and then increases the glass alteration.

In the studies of *McVay and Buckwalter (1983)*, the few previous leaching tests of nuclear glass in the presence of Fe have reported the precipitation of Fe-silicates, either crystallized or in the form of amorphous nanocolloids. Depending on the alteration conditions, as for example pH and temperature, the Fe-silicate neoformed phases in the glass/iron or clay/iron systems can have various structures (*Bildstein et al. 2007; Pignatelli et al., 2013; 2014; Rivard et al. 2013; Mosser-Ruck et al. 2010; Dillmann et al., 2016; Carriere et al., 2017*).

Burger et al. (2013) have focused on the leaching at 50°C in anoxic conditions for two years of glass(SON68)-iron(Fe disks filled with Fe powder)-clay(COx claystone) stacks. The combination of a multiscale approach using SEM-EDS, TEM, μ Raman and STXM for the characterization of interfaces of stacks showed an increase in glass alteration with the Fe content and the proximity between the glass and Fe with alteration layers composed of an inner porous gel layer incorporating Fe and an outer layer made of nanocrystalline Fe-silicates.

According to the studies of *Dillmann et al. (2016)* on the alteration of glass/iron systems at 50°C in COx water under anoxic conditions in presence of either recent or archaeological corrosion products, the iron source has also a great influence on glass alteration with variations in the growth of the alteration layer, its morphology, and the precipitation of Si/Fe-bearing phases or crystallized iron-silicates. These authors showed a lesser effect of long-term corrosion products on the glass alteration than that of the more recent products or than pristine iron: archaeological corrosion products are responsible for a small flux of Fe whereas with recent corrosion products, Fe is easily dissolved and consequently increases glass alteration.

The presence of such neoformed phases in the glass alteration layer and in the iron corrosion product layer (CPL) conditions the degradation of the embedding materials of the nuclear waste package. They influence the glass alteration kinetics and have a role in the iron corrosion by forming a passivating layer or a barrier layer, by changing the electronic properties or porosity of the corrosion product layers...

The presence of these neoformed Fe-silicates are therefore to take into account when considering the long-term behavior of nuclear waste package in deep geological conditions. For this reason, crucial questions should be addressed: what is the nature of these Fe-silicates neoformed at the surface of glass and at that of iron metal when the glass is altered in the contact of iron metal? The determination of these phyllosilicates must have to be determined to have the exact properties of these phases and their role in the iron corrosion.

Neither only in the context of nuclear with the study of the alteration of metallic barriers embedding the vitrified wastes, the study of phyllosilicate phases in the iron corrosion product layers finds also applications in domains where iron or steel is in contact with silicon from soil (clays, silica,...) and can concern ferrous objects buried in deep anoxic media as it is the case of archaeological objects from the anoxic site of Glinet for whose Si was evidenced in the CPL (*Saheb et al., 2009*). The study of phyllosilicates finds also applications in Earth and Planetary Science, because the identification of the nature of these phases in meteorites permits to understand processes such as fluid-mediated alteration on their parent bodies. For example, *Lee et al (2003)* characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) two phyllosilicate-bearing Antarctic meteorites and

showed that Mg-rich aggregates are composed of lath-shaped serpentine crystals with ~0.73 nm basal spacing which is typical of the products of low temperature aqueous alteration within asteroidal parent bodies.

Actually, there are few structural data concerning the exact nature of these phyllosilicate phases.

In previous studies concerning the glass/iron or clay/iron systems, the presence of Fe-silicates is sometimes supposed from SEM-EDS analyses by the presence of Si but the ratio Fe/Si can give an indication of the nature of the phase (*Martin et al., 2008; Burger et al., 2013*) but different compounds can match with a same Fe/Si ratio and Fe can come from corrosion products which distorts its concentration. The crystalline nature of Fe-silicates is difficult to identify because of their high fluorescence yield in Raman spectroscopy and their characterization by X-Ray Diffraction is limited because of their submicron size.

In recent studies, iron silicates in glass/iron systems were evidenced at nanometer scale by Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM) at the Fe L- or Fe K- or Si K- edges (*Schlegel et al., 2008; de Combarieu et al., 2011; Michelin et al., 2012; Michelin et al., 2015; Dillmann et al., 2016; Carriere et al., 2017*) and Transmission Electron Microscopy (TEM) (*Rivard et al., 2013; Pignatelli et al., 2014; Michelin et al., 2015; Debure et al., 2016*). However these techniques are destructive as they need the sample preparation under FIB slides and with this specific preparation it can no more be characterized by other analytical techniques.

For the characterization of iron silicates and their identification, electron spectroscopies could offer a good compromise as the samples do not need to be prepared under FIB slides. Indeed, to the contrary to other chemical environment local techniques such as STXM, the Auger preparation of the samples is non-destructive which permits the characterization of the sample surfaces by other complementary techniques.

However, studies related to the investigation of phyllosilicates by electron spectroscopies are rather rare probably because of the charge-up under beam associated to these non-conductive materials makes their analysis difficult. By X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), some studies are reported. *Casanova et al. (2002)* presented a characterization performed by X-ray excited Auger spectra (XAES) together with XPS data of iron phyllosilicate catalysts. The detailed study of the O_{KLL} region shows that the oxygen atoms are bonded differently to silicon in phyllosilicate (Si₂O₅ basic structural unit) than in SiO₂. More recently, the studies of *Elmi et al. (2016)* reported a detailed review on the characterization of the surface chemistry of fresh-cleaved phyllosilicates using XPS with the interpretation of the chemical shift of the binding energies of the different XPS peaks which were described and used to obtain oxidation state, layer charge and chemical bonding information. The chemical shift of the Si_{2p} binding energy to lower values results from a negative charge increase

because of the Si^{4+} replacement by Al^{3+} and/or Fe^{3+} . It is also possible to distinguish Al in octahedral site from Al in tetrahedral site from the binding energy of Al_{2p} but it is difficult to discriminate the Al different coordination environments when it is present both in octahedral and tetrahedral sites.

Despite of the interest of these studies to the determination of the chemical environment of phyllosilicates, the large spatial resolution of XPS would not permit to characterize phyllosilicates phases of submicron size as it is the case in our study.

Concerning AES, the studies related to the investigation of phyllosilicates are still rarer than by XPS probably because the incident electron beam leads to an increase of the charge-up of the insulating materials. The only reported studies on this type of surfaces are only devoted to the determination of elementary ratios as Fe/Si and Mg/Si in submicron-sized presolar grains in chondrites in order to have an insight of their aqueous and thermal alteration history (*Vollmer et al., 2009; Floss et al., 2016*).

In this paper, Auger Electron Spectroscopy (AES) was used to: (1) obtain spectral fingerprints of different phyllosilicates representative of the neoformed phases reported in the alteration of glass/iron systems and consequently constitute an Auger data basis for the iron phyllosilicates; and (2) identify what are the phyllosilicates formed in a “real” sample constituted of an iron/glass system altered in an anoxic reactor at 90°C during thirty months.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Two types of samples were analyzed: reference phases of phyllosilicates for the determination of their Auger spectral fingerprints and the constitution of a data basis for this type of compounds and the “real” sample constituted of a glass/iron system altered in representative conditions of the future nuclear waste disposal and for which was researched the nature of the iron silicate phases present in the corrosion product layer.

- Reference phyllosilicates phases

Phyllosilicates are composed of a pile-up of tetrahedral and octahedral layers.

Concerning the tetrahedral layer, the basic structure of the phyllosilicates is based on interconnected six member rings of SiO_4^{4-} tetrahedron that extend outward in infinite sheets. In tetrahedron, the cation is in major part Si^{4+} (SiO_4)⁴⁻, frequently Al^{3+} and more rarely Fe^{3+} which induces a negative charge in the network. Three of the four oxygens (basal oxygens) from each tetrahedron are shared with other tetrahedrons: this leads to a basic structural unit of $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. The

fourth oxygen that is free is named apical oxygen. Most phyllosilicates contain hydroxyl ion, OH^- , with the OH located at the center of the 6 membered rings (Figure 1), as shown here. Thus, the group becomes $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})^{3-}$.

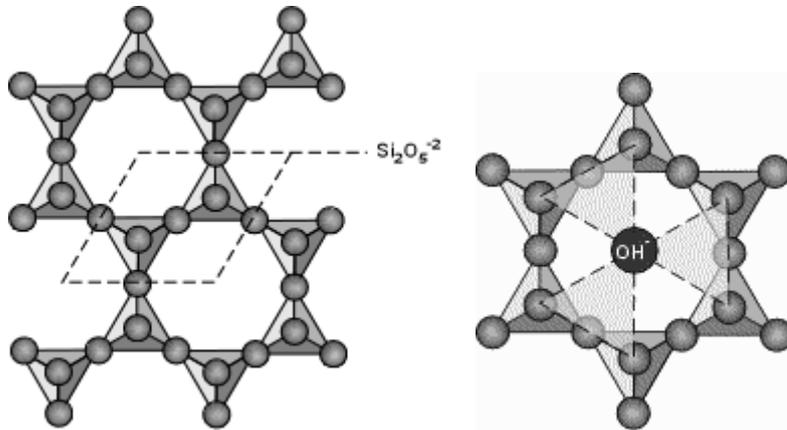


Figure 1: basic structural unit of a phyllosilicate.

The association between tetrahedral and octahedral layers to form the phyllosilicate sheet occurs via the sharing of the apical oxygens of the tetrahedra (figure 2). The cations occurring in octahedral coordination with the O and OH ions of the tetrahedral layer are usually Fe^{2+} , Mg^{2+} or Al^{3+} .

The octahedral layer can be trioctahedral or dioctahedral according to the valency of cations in the center of the octahedra. In the trioctahedral sheet silicates, each O or OH ion of the octahedron is surrounded by 3 divalent cations, like Mg^{2+} or Fe^{2+} . In the dioctahedral sheet silicates, each O or OH ion is surrounded by 2 trivalent cations, usually Al^{3+} .

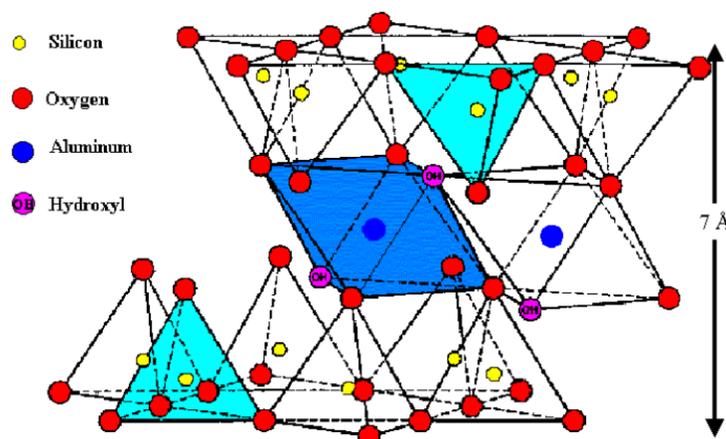
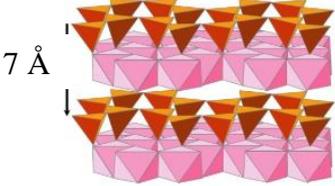
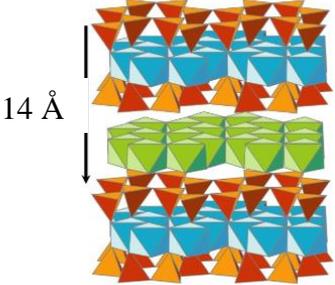
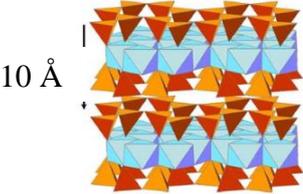


Figure 2: Representation of a tetrahedral layer bonded to an octahedral layer in a phyllosilicate of the TOT and TOT:O groups.

Phyllosilicates are distinguished in function of their type of sheet (table 1).

- *Phyllosilicates TO or 1 : 1* (serpentine group) with one tetrahedral layer + one octahedral layer with a sheet thickness of around 7 Å when the sheet is dehydrated;
- *Phyllosilicates TOT or 2 : 1* (smectite group) with two tetrahedral layers in the two sides of an octahedral layer, with a sheet thickness of around 10 Å when the sheet is dehydrated;
- *Phyllosilicates TOT:O or 2 : 1 : 1* (chlorite group) with two tetrahedral layers in the two sides of an octahedral layer and another octahedral layer that is isolated, with a sheet thickness of around 14 Å when the sheet is dehydrated.

Table 1 - Structure of the phyllosilicates according to their group (TO, TOT and TOT:O).

Phyllosilicate group	Structure and sheet thickness
TO	
TOT:O	
TOT	

Therefore phyllosilicates are classed in function of their type of sheet which characterizes their group (TO, TOT or TOT:O) and inside each group, some subgroups are evidenced in function of the nature of the octahedral layer (di octahedral or tri octahedral).

In our study, the phyllosilicate phases were chosen to be representative of those evidenced from the studies issued from the literature on glass/iron or clay/iron systems systems (*Schlegel et al.*,

2008; de Combarieu *et al.*, 2011; Michelin *et al.*, 2012; Rivard *et al.*, 2013; Pignatelli *et al.*, 2014; Michelin *et al.*, 2015; Debure *et al.*, 2016; Dillmann *et al.*, 2016; Carriere *et al.*, 2017) and are reported in the Table 2 with their silicate group, their formula and their origin. The three groups of phyllosilicate are represented: TO group with the family of serpentines (berthierine and greenalite), TOT group with the family of smectites (nontronite and saponite), and TOT:O group with the family of chlorite (chamosite and chlorite).

Table 2 - Phyllosilicates chosen for the Auger experiments (silicate group, formula, origin and analytical technique carried out for their characterization).

Silicate group	Formula, (theoretical or experimental)	Origin
Berthierine Serpentine (TO) trioctahedral	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3}(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Theoretical formula	Provided by Excalibur
Greenalite Serpentine (TO) trioctahedral	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Theoretical formula	La Union, Murcia, Spain (provided by Excalibur)
Nontronite Garfield Smectite (TOT) with dioctahedral interlayer cation	$\text{Na}_{0,4}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Experimental formula	Garfield, Washington, USA
Saponite B46 Smectite (TOT) with trioctahedral interlayer cation	$\text{Ca}_{0,3}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ Theoretical formula	Late Variscan Saar-Nahe Basin, SW Germany
Chamosite, Chlorite (TOT:O) trioctahedral	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH};\text{O})_8$ Theoretical formula	Provided by Excalibur
Chlorite CCa2 Chlorite (TOT:O) trioctahedral	$\text{Mg}_{4,29}\text{Fe}^{3+}_{0,09}\text{Al}_{1,41}(\text{Si}_{2,92}\text{Al}_{1,08})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ Experimental formula	Flagstaff Hill, El Dorado County, California, USA

The “real” sample corresponds to a sandwich of four foils of same dimensions (about 1 cm × 1 cm with a thickness of 1 mm): 309S stainless steel /SON68 glass/SON68/carbon steel (figure 3). The pile-up is put into a stainless steel cell containing Bure argillite and is altered in an anoxic reactor during 28.5 months at 90°C and 8 bars in synthetic Callovo-Oxfordian (COx) clay-based groundwater solution. The solution was prepared from the groundwater composition calculated at

equilibrium with COx claystone at 50°C (Table 2) (Gaucher *et al.*, 2009). The composition of the SON 68 glass is given in Table 4.

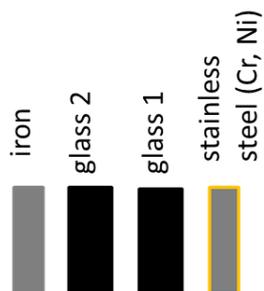


Figure 3 - Schematic representation of the “real sample” composed of the stacking of four different centimeter sheets, two iron sheets and 2 glass sheets for the corrosion experiment.

Table 3 - Theoretical chemical composition of COx groundwater at 50°C (Gaucher *et al.*, 2009).

Element	Concentration (mg/L)
Na	966
K	39
Ca	397
Mg	100
Sr	18
Si	10
Cl	1453
SO ₄	1345
HCO ₃	232
pH (50°C)	6.86
Eh (50°C)	-140 mV/SHE

Table 4 - SON 68 glass composition in weight percent of oxides.

Oxides	SON68	Oxides	SON68
SiO ₂	45.82	Ce ₂ O ₃	0.93
B ₂ O ₃	14.02	La ₂ O ₃	0.90
Na ₂ O	9.86	NiO	0.74
Al ₂ O ₃	4.91	MnO ₂	0.72
CaO	4.04	BaO	0.60
Fe ₂ O ₃	2.91	Cr ₂ O ₃	0.51
ZrO ₂	2.65	Pr ₂ O ₃	0.44
ZnO	2.50	SrO	0.33
Li ₂ O	1.98	P ₂ O ₅	0.28
MoO ₃	1.7	TeO ₂	0.23
Nd ₂ O ₃	1.59	Y ₂ O ₃	0.20
Cs ₂ O	1.42	Other	0.08

2.2. Analytical techniques

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

Backscattered Electron (BSE) imaging and compositional analysis of the CPL by Energy Dispersive Spectrometry (EDS) were obtained on a Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) JEOL JSM-7001F. The incident acceleration voltage of 15 kV and a beam current of 12 nA were chosen. The samples were prepared as transverse sections. A carbon-coating layer of 15 nm was applied on the sample surface before their analysis.

μRaman Spectroscopy (μRS)

μRS measurements were carried out via an Invia Reflex® spectrometer with an excitation wavelength of 532 nm. The laser power was filtered down to 0.1 mW and the spectra were recorded with a resolution of 2 cm⁻¹. The beam diameter was about 1 μm and the probed depth was about 1 μm. The spectrometer calibration was obtained from a silicon wafer which the main peak is at 520.5 cm⁻¹. Acquisition and treatment of the spectra were obtained with the software Wire 3.4®. The spectra are presented without smoothing or line fitting.

X-Ray Diffraction (XRD)

A rotating Molybdenum anode source (K_{α} radiation: 17.45 kV - $\lambda = 0.70932 \text{ \AA}$) was used and diffraction patterns were collected in reflection mode by a 2D image plate detector and scanned with a Storm 820 (GE Healthcare). Classical $I=f(2\theta)$ powder XRD patterns were obtained after circular integration using the FIT2D program. The identification of the phyllosilicates was obtained from the comparison of the XRD patterns with the PDF files using EVA-DiffracPlus program (Bruker).

nano Auger Electron Spectroscopy (nanoAES)

The characterization of phyllosilicates is a challenging field of investigation for Auger Electron Spectroscopy as such compounds are insulating and require not only adapted experimental settings strategy but also a specific preparation to enable their analysis.

Indeed, the electron induced Auger process by nature is more favorable for metals and semi-conductors materials analysis (*Pruton 2006; Tsutsumi et al. 2010*). On one hand, since the exciting energy is provided by charged particles (electrons) irradiation, it favors charge accumulation at the surface of insulators, and so the surface potential modification. The sample surface is then no more at the earth electric potential and an electrically isolated state is created in the vicinity of irradiated area. A positive or negative surface potential is generated leading to peaks shifts, broadening or even ghost features appearance on the widescan spectrum depending on the over or under potential value, stability of the surface charge spatially and in time. In addition, this surface electric field also modifies the initial trajectory of Auger electrons escaped, preventing the detection of low energy Auger electrons by deflecting them out of the solid angle collection. The low energy transitions are then not accessible. This also impacts the secondary electrons imaging and consequently the positioning of the analysis area by generating intensity fluctuations (image drift, strong contrast...). Finally, in extreme cases, the charge is so high that the incident beam cannot penetrate into the sample and so, Auger process cannot occur. Those phenomenon are also intensified by the focalization of the electron beam, with ultimate spot size of 8-10 μm currently reported for the new generation Auger nano-probes and brightness superior to $10^8 \text{ A.cm}^{-2}.\text{sr}^{-1}$ for Schottky field emitters.

Nevertheless, these considerations does not signify that Auger analyses on insulating sample cannot be achieved but are argument explaining why Auger is not at first sight the predilection method for phyllosilicates chemical characterization.

Concerning the Auger characterization of insulating surfaces, mainly, two possibilities are classically employed, one consisting to use of a charge compensation gun and the other one to

increase the specimen tilt angle in order to get the condition of glancing incidence of the primary beam.

In this work, to obtain signal on iron silicates, which are non-conductive, a thorough method was optimized for the Auger characterization of the surfaces. Firstly separate pellets were created with few milligrams of silicate. Diameter of each compact pellet measured 5 mm, and compaction load is about 2 tons, with a SPECAC[®] press. Then each pellet was embedded in conductive resin (PolyFast containing graphite powder) which polymerizes at 180°C. The six embedded phyllosilicate references were polished in ethanol to grade 4000 with SiC paper, and to 1 µm roughness with MD-nap disk. Gold coating (15 nm as for SEM experiments) was applied on samples to avoid problems of charge accumulation. Then an abraded surface of 1 mm² of the sample was created by the Ar⁺ ionic bombardment and Auger analyses were carried out in this zone but near the conductive resin to avoid the charge accumulation.

For the “real” sample, all the steps were the same except there was no preparation of the sample under pellet.

Auger characterizations were performed with a JEOL JAMP 9500F nano-probe equipped with a patented "in-lens" Schottky field emission gun and a hemi-spherical analyzer (HAS). The ultimate resolutions specified of this equipment are 3 nm (25kV, 10pA) for SEM and 8nm (25 kV, 1nA) for AES.

Experiments were carried out at 15 kV, 4-9 nA, tilt 40° and defocused spots to limit charging effect and increase the signal-to-noise ratio (geometry of the collection angle). No charge compensation leading to peaks enlargement and energy shifts was used in experiments. The energy resolution is of 0.05 eV, the work distance of 25 mm, and the analyzed maximal depth of 5 nm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Reference phyllosilicates phases

The embedding of the samples in the conductive resin occurs at 180°C and the characterization of the samples before and after embedding was carried out to be sure that there is no modification of the phyllosilicate structure during the heating at this temperature. Figure 4 compares the Raman spectra of greenalite before and after embedding: no evolution of the phyllosilicate was observed (figure 4). The characterization of the sample by XRD (Figure 5) leads to the identification of greenalite (JCPDS file 39-0348). The shift observed in the diffraction rays for angle superior to 10° is due to the use of a 2D image-plate detector instead of a curve detector.

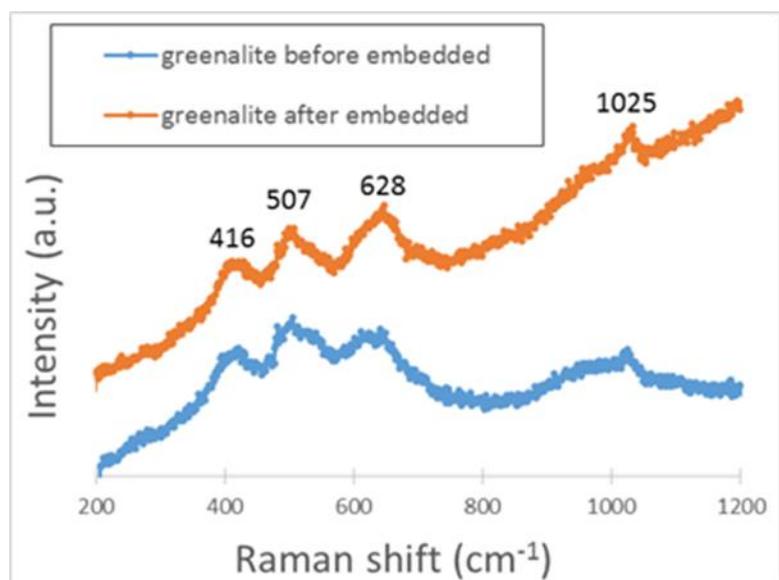


Figure 4: μ Raman spectra of greenalite before and after its embedding in the conductive resin occurs at 180°C.

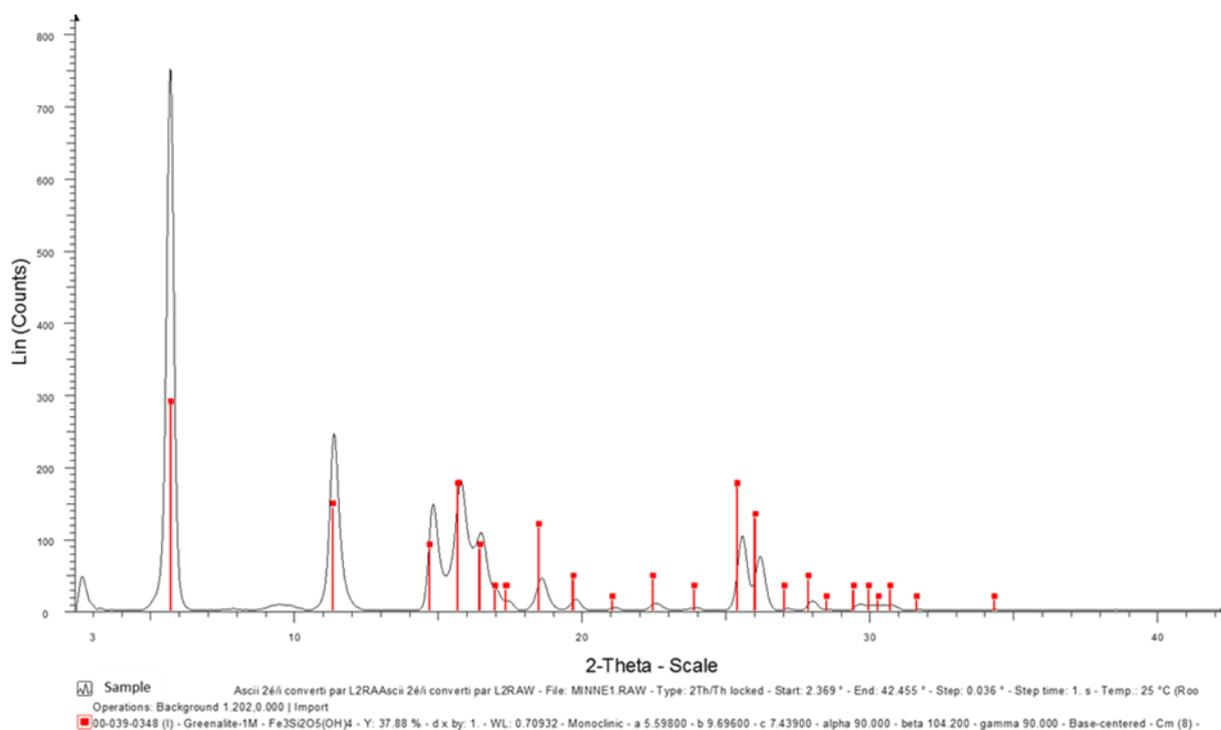


Figure 5: XRD pattern of greenalite.

In the aim to obtain Auger spectral fingerprints for phyllosilicates and consequently to constitute of data basis, the reproducibility of the analyses must be verified. The reproducibility of the Auger analyses was tested on the different phyllosilicates by analyzing comparing the SiKL₂₃L₂₃

spectra obtained from different spots on the sample surface. Figure 6 displays the different SiKL₂₃L₂₃ derived spectra obtained from two different spots on the chlorite CCa2 sample: no significant difference both in the signal shape but also in its position was observed between the two spectra, indicating a perfect reproducibility of the Auger analyses.

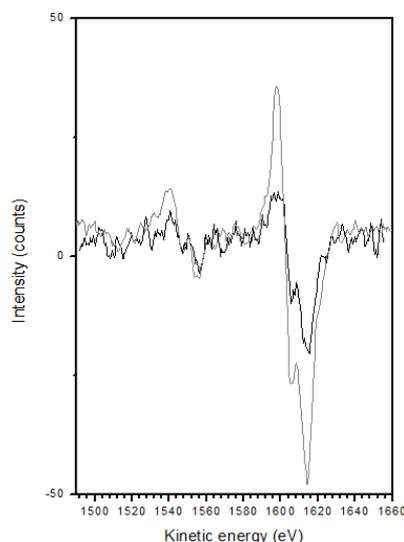


Figure 6: SiKL₂₃L₂₃ derived spectrum obtained from two different spots on chlorite CCa2.

Figure 7 displays the survey spectrum and the SiKL₂₃L₂₃ derived spectrum for each reference phyllosilicate phase. The composition in atomic % from the data of the survey spectrum and the position of the minimum of the SiKL₂₃L₂₃ derived signal is also given.

All the SiKL₂₃L₂ energy values are different and can be classed according to the group of the phyllosilicate: [1615.9 – 1616.2 eV] for the TO group (berthierine and greenalite), [1613.5 – 1614.2 eV] for the TOT:O group (chlorite and chamosite) and [1610.1 – 1613.3 eV] for the TOT group (nontronite and saponite). Consequently, the SiKL₂₃L₂ energy value increases according the following order:

$$\text{TOT group} < \text{TOT:O group} < \text{TO group.}$$

The results of the SiKL₂₃L₂ energy values for each phyllosilicate group and the associated structure are given in table 5.

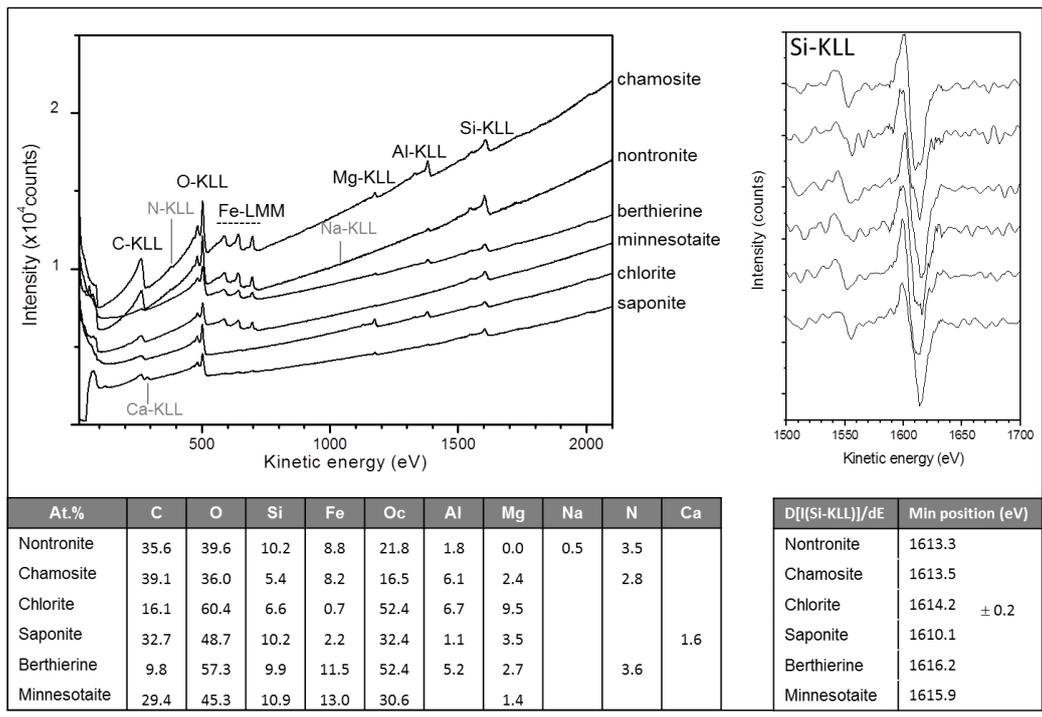
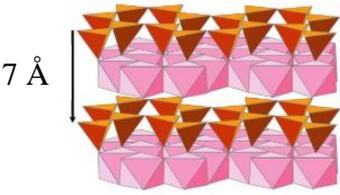
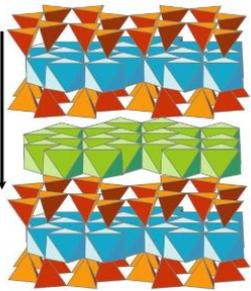
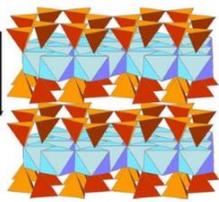


Figure 7: Survey spectrum (a), SiKL₂₃L₂₃ derived spectrum (b), elemental composition in at. % (from survey spectrum) (c) and position of the minimum of the SiKL₂₃L₂₃ derived signal (d) for each phyllosilicate.

Table 5 - SiKL₂₃L₂ energy values obtained for each phyllosilicate group

Phyllosilicate group	SiKL ₂₃ L ₂₃ energy (eV)	Structure
TO	[1615.9 – 1616.2] Berthierine Greenalite	7 Å 
TOT:O	[1613.5 – 1614.2] Chlorite Chamosite	14 Å 
TOT	[1610.1 – 1613.3] Nontronite saponite	10 Å 

The highest SiKL₂₃L₂ energy values are found for phyllosilicates of the serpentine group (berthierine and greenalite). The SiKL₂₃L₂ energy values of chamosite and nontronite are similar but the quantification of minor elements (as Na present in nontronite and absent in chamosite) permits to discriminate these two phyllosilicates.

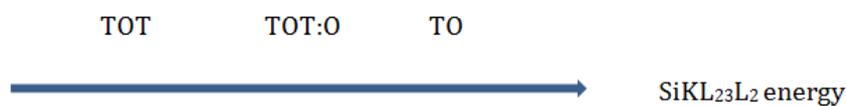
The studies of *Wagner et al. (1982)* are useful to explain the evolution of SiKL₂₃L₂ energy values in function of the group of the phyllosilicates. Indeed these authors reported SiKL₂₃L₂ energy value for Al-silicates with a variable replacement of Si by Al in tetrahedral site. These authors showed that SiKL₂₃L₂ energy value diminishes with the increase of the replacement of Si by Al.

They explained this evolution by the variation of the negative charge on the silica network: the more negative charge on the network is low, the more the SiKL₂₃L₂ energy is raised.

From the same manner, the evolution order of the SiKL₂₃L₂ energy value according the phyllosilicate group (TOT < TOT:O < TO group) can be explained by the variation of the negative charge on the silica network.

Let us consider a given thickness (for example 20 Å or more) containing a pile-up of phyllosilicate sheets. Among the three structures of the phyllosilicates (TO, TOT:O or TOT), this is the TOT structure that presents the highest number of silicate tetrahedra then the greatest number of Si by Al replacements. This observation explains the fact that the SiKL₂₃L₂ energy value is the lowest for TOT samples than for TO and TOT:O ones. To compare SiKL₂₃L₂ energy for the TO and TOT:O phyllosilicates, let us still consider a given thickness containing a pile-up of phyllosilicate sheets. The number of silicate tetrahedra is the same for TOT:O and TO structures and consequently it is not possible to explain the differences in the SiKL₂₃L₂ energy value for these two structures as for TOT relatively to TOT:O and TO groups. However the serpentines from the TO group as berthierine and greenalite are little substituted in silicate tetrahedra: this explains higher SiKL₂₃L₂ energy value for the TO samples than for TOT:O ones.

Therefore the following evolution of the SiKL₂₃L₂ energy value for the three groups of phyllosilicates:



can be explained by the evolution of the replacement of Si by Al in tetrahedral sites:



Case of the real sample

Figure 8 displays the SEM secondary electron images at different magnification of the Glass Alteration Layer (GAL) of the sample. The thickness of this layer is around 100-150 µm.

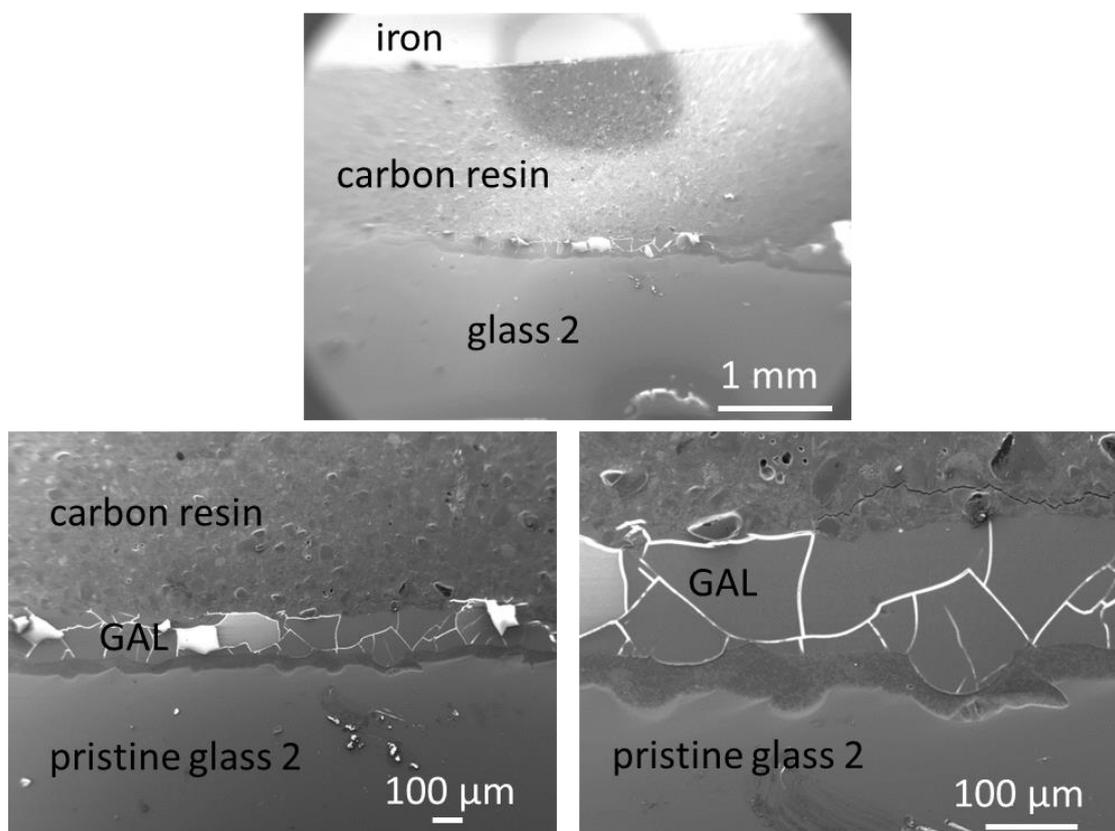


Figure 8: SEM images in secondary electron at different magnification of the GAL of the sample.

On Figure 9 are reported the EDS distributions of all the elements constituting the pristine glass and the GAL and on figure 10 is displayed the EDS concentration profile of O, Na, Si and Fe from the pristine glass to the external part of the GAL.

The decrease of Na in the GAL, relatively to the pristine glass, is observed both from its EDS distribution but also from EDS concentration profile. This is coherent with the fact that this element is known to migrate to the aqueous solution when the glass alteration occurs. On the contrary, the distribution of Zr is unchanged between the pristine glass and the GAL. This observation is in agreement with the fact that this very little soluble is stable during the glass alteration. The average elemental composition in the GAL is given in Table 6. The Si/Zr atomic ratio is of 2.7 for the GAL and of about 10 for the pristine glass, confirming the loss of Si from the solid and consequently the glass alteration.

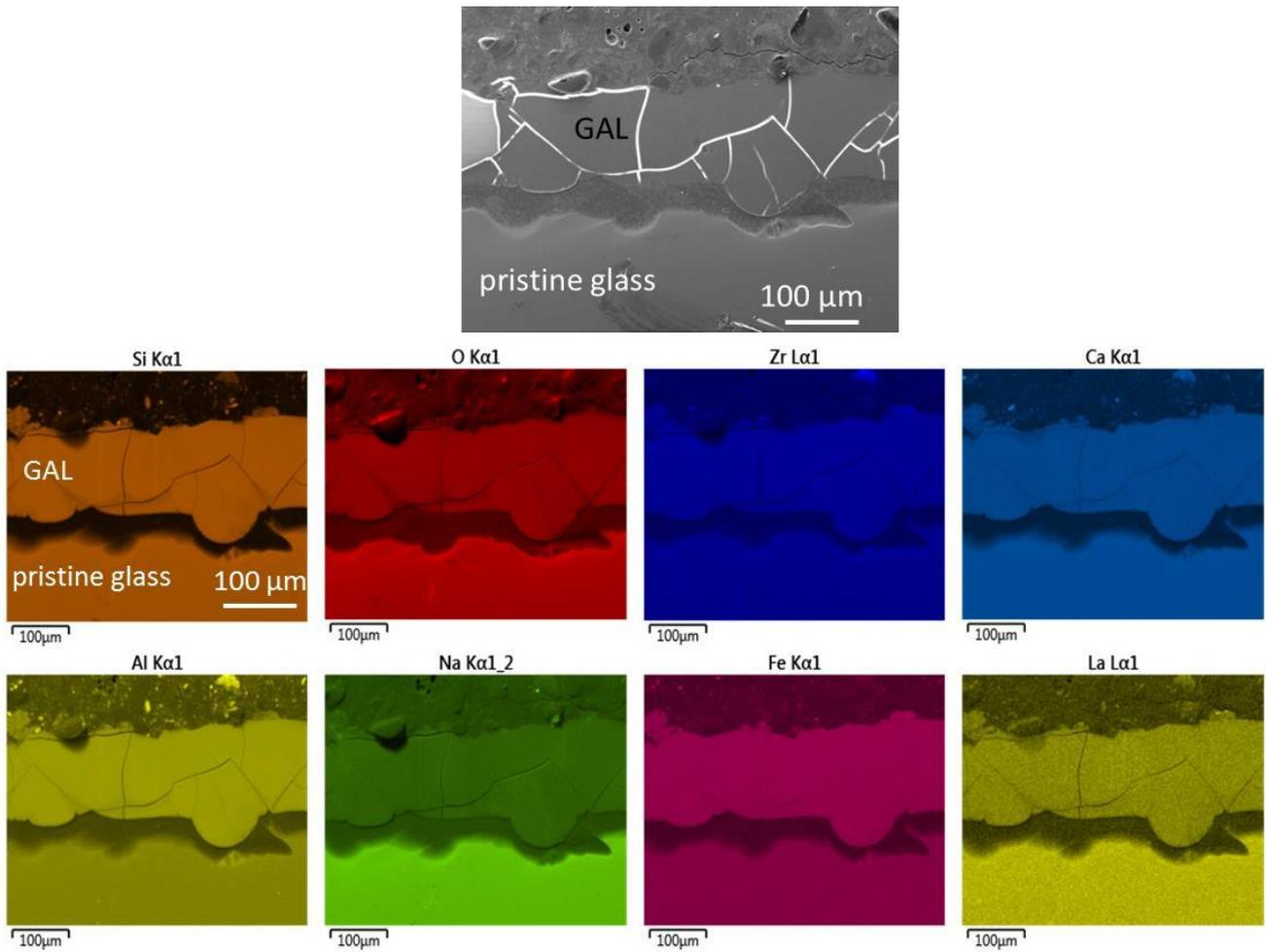


Figure 9: SEM image in secondary electron mode and EDS elemental distributions of the different layers (pristine glass and GAL) of the sample.

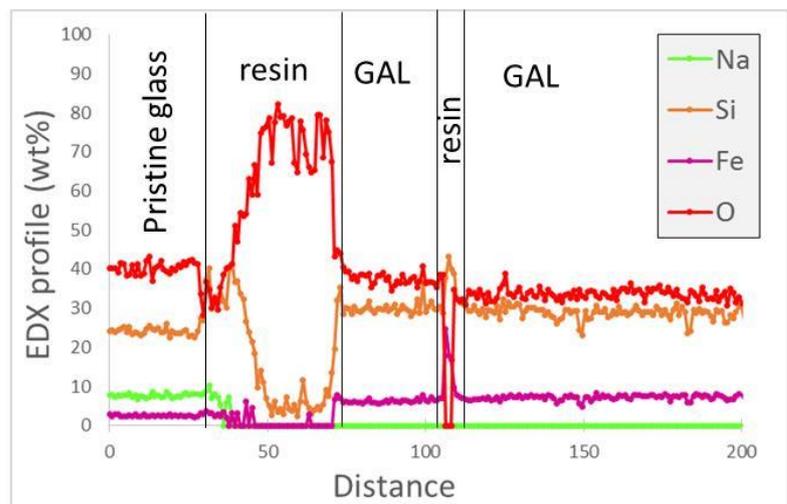
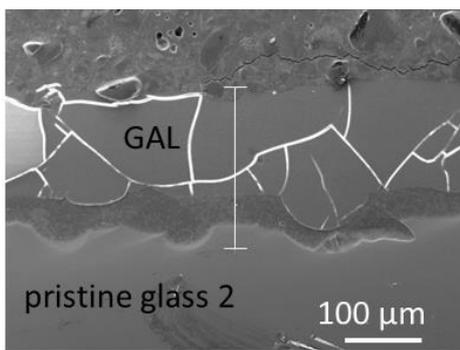


Figure 10: SEM image in secondary electron and EDS concentration profile of O, Na, Si and Fe from the pristine glass to the external part of the GAL. The profile line is indicated by the blank segment on the SEM image.

Table 6: average elemental composition (in at %) in the GAL obtained by SEM-EDS.

GAL	O	Fe	Si	Al	Ca	Zr	Nd	Σ	Si/Zr
average	34	7	30	6	3	11	3	94	2,7

SEM images and the EDS distribution of the different elements by EDS for the iron CPL are displayed on Figure 11. The average thickness of the CPL is around 10 μm. The CPL is constituted of different elements: O, Fe, S, Ca, Zn. Si is also evidenced and can come from the glass alteration or/and from the synthetic CO_x solution in equilibrium with the Bure argillite. Ca does not seem to be correlated with Si and S is rather located in the internal part of the CPL.

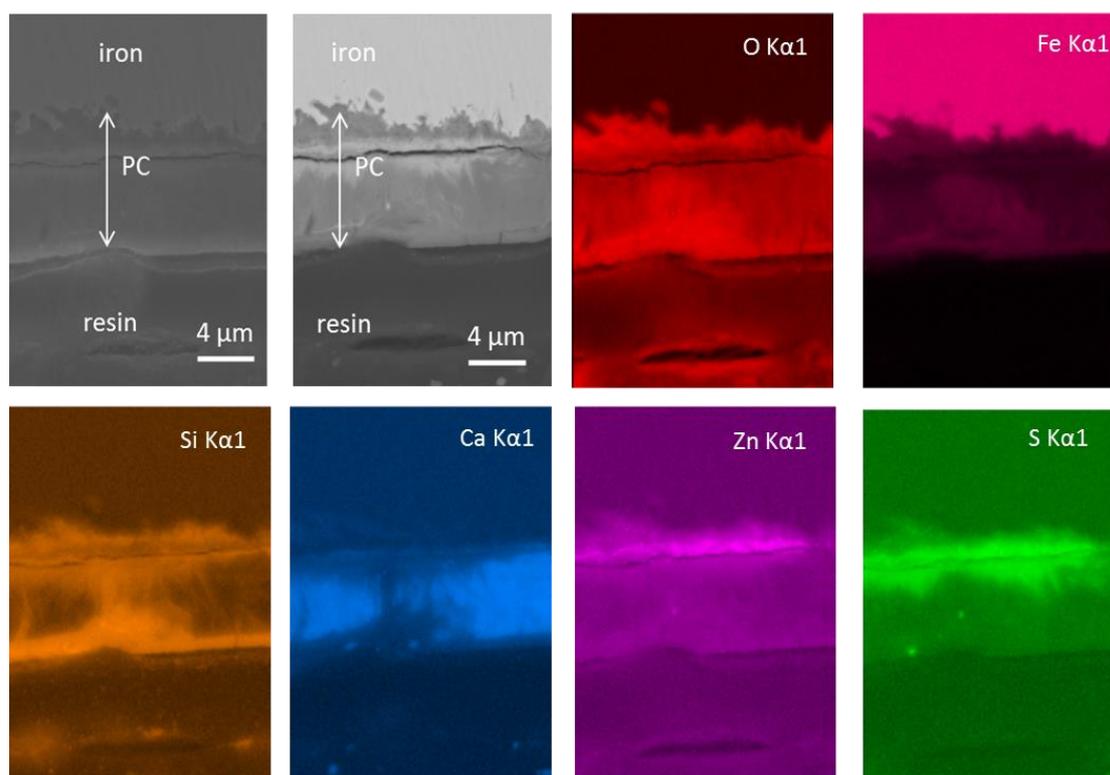


Figure 11: SEM image in secondary electron and EDS distributions of the different elements constituting the iron CPL of the sample.

The elemental composition of the CPL was determined (Figure 12). Differences were evidenced between the internal and external parts of the CPL. Concerning Si, its concentration is higher in the internal part (5.6 at. %) than in the external part of the CPL (2.5 at. %).

The Fe/Si ratio is 11.2 in the external part of the CPL and of 9.3 in the internal part. These values are largely higher than the ratio corresponding to all the phyllosilicates. This can be explained by the fact that, in the analyzed zone (some microns), phyllosilicates of probably submicron size are mixed with iron corrosion products and consequently the Fe content is overestimated.

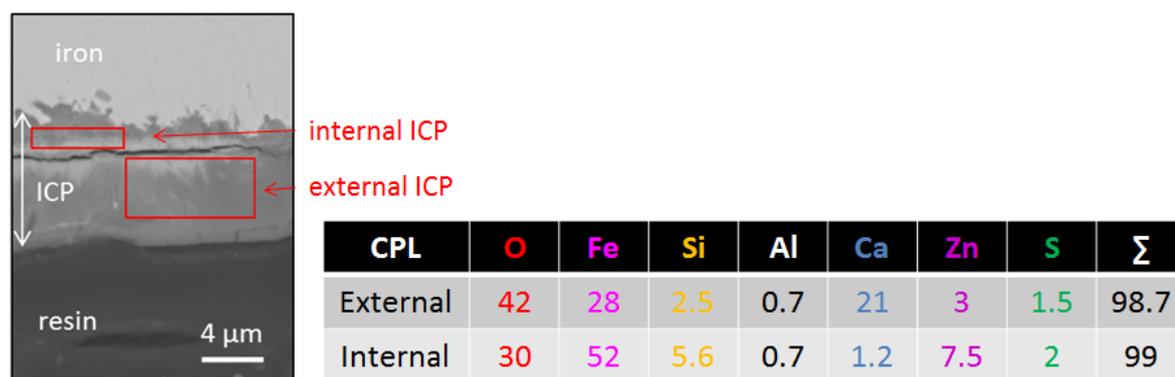


Figure 12: SEM image in secondary electron of the different strata (internal and external) of the CPL (a) and composition (in at. %) obtained from EDS of the internal and external parts of the CPL. Red rectangles on the SEM image indicate the zones corresponding to the quantitative analysis.

Concerning the nature of the corrosion products, μRaman analyses (Figure 13) revealed the presence of carbonates (peak at 1083 cm⁻¹) corresponding to siderite FeCO₃ or Fe-Ca siderite and of magnetite Fe₃O₄ (peak at 666 cm⁻¹) (Neff *et al.*, 2006; Saheb *et al.*, 2009; Hanesch, 2009; Saheb *et al.*, 2011;). Although the presence of silicon in the CPL was observed by SEM-EDS, the nature of the Si-bearing phase could not be evidenced by μRaman because of their high fluorescence yield.

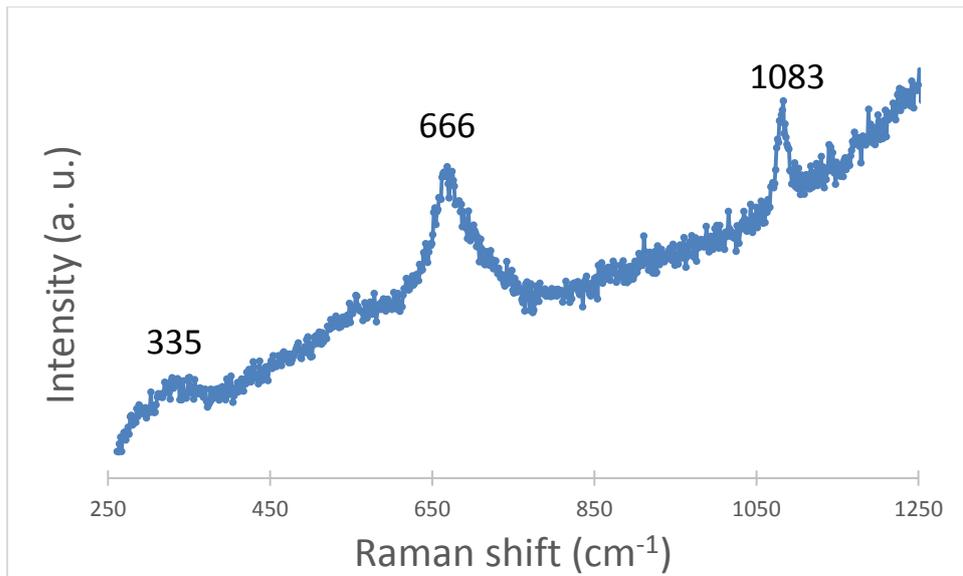


Figure 13: μ Raman spectrum corresponding to the analysis of the iron CPL.

SEM-EDS and μ Raman bring the following information: Si is evidenced in the iron CPL which is constituted of magnetite and carbonate phases typical of carbonated anoxic iron corrosion (Saheb *et al.*, 2009; 2011). In their experiments carried out in similar conditions, de Combarieu *et al.* (2011) have showed that iron corrosion led to the formation of a layer containing mostly magnetite, siderite and Fe-rich phyllosilicates in their studies on glass-iron-clay setup reacting at 90°C for 6-18 months. The data concerning the average thickness of the CPL and the nature of the corrosion products are in agreement with those reported in the studies of Burger *et al.* (2013) on the glass-iron-clay stack corroded in anoxic conditions for two years at 50°C in geological repository conditions. These authors evidenced that *in situ* corrosion of iron leads to the precipitation of new phases homogeneously made of magnetite and forming a corrosion product layer of average thickness of 15 μm . The corrosion product layer thickness is also coherent with the iron corrosion rates measured in clay water in close conditions order of magnitude coherent with Fe corrosion rates measured in clay water in close conditions (Papillon *et al.*, 2003; Taniguchi *et al.*, 2004).

To determine the chemical environment of Si, the part of the iron CPL containing the Si highest content (internal part of the layer) was analyzed by AES. Figure 14 presents the analyzed zone.

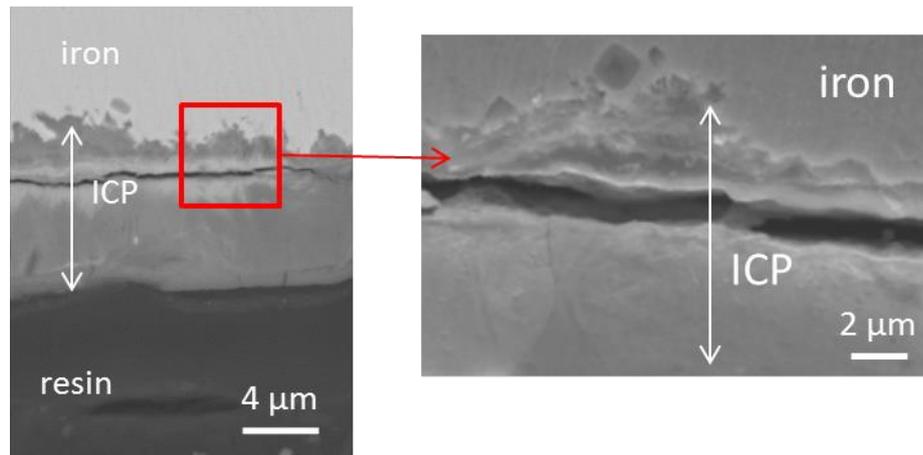


Figure 14: SEM secondary electron images at two different magnification of the zone of the iron CPL analyzed by AES.

AES elemental maps of O, Fe and Si in this zone are displayed on Figure 15. O and Fe distributions clearly follow the metal/CPL interface. The distribution of Si, although little intense, seems to be homogeneous in the CPL. The survey spectrum of a spot in this zone indicates the presence of Auger lines of O, Fe and C which is coherent with the presence of magnetite and carbonates observed with μ RS. The Auger line $\text{SiKL}_{23}\text{L}_2$ is also evidenced. Minor elements as S, Al and Na are also present on this spectrum. The Fe/Si atomic ratio obtained from AES is of about 2. Contrary to the Fe/Si atomic ratio obtained by SEM-EDS (about 9.3), that determined by AES is closer to the Fe/Si atomic ratio of phyllosilicates. This shows that, because of the spatial resolution of AES, the contribution of corrosion products in the analyzed spot is lower than by SEM-EDS and the use of AES is perfectly compatible with the submicron size of phyllosilicates.

Even if the Fe/Si atomic ratio determined on the sample (about 2) is in the range of that of phyllosilicates (Table 7), the phase can't be exactly identified.

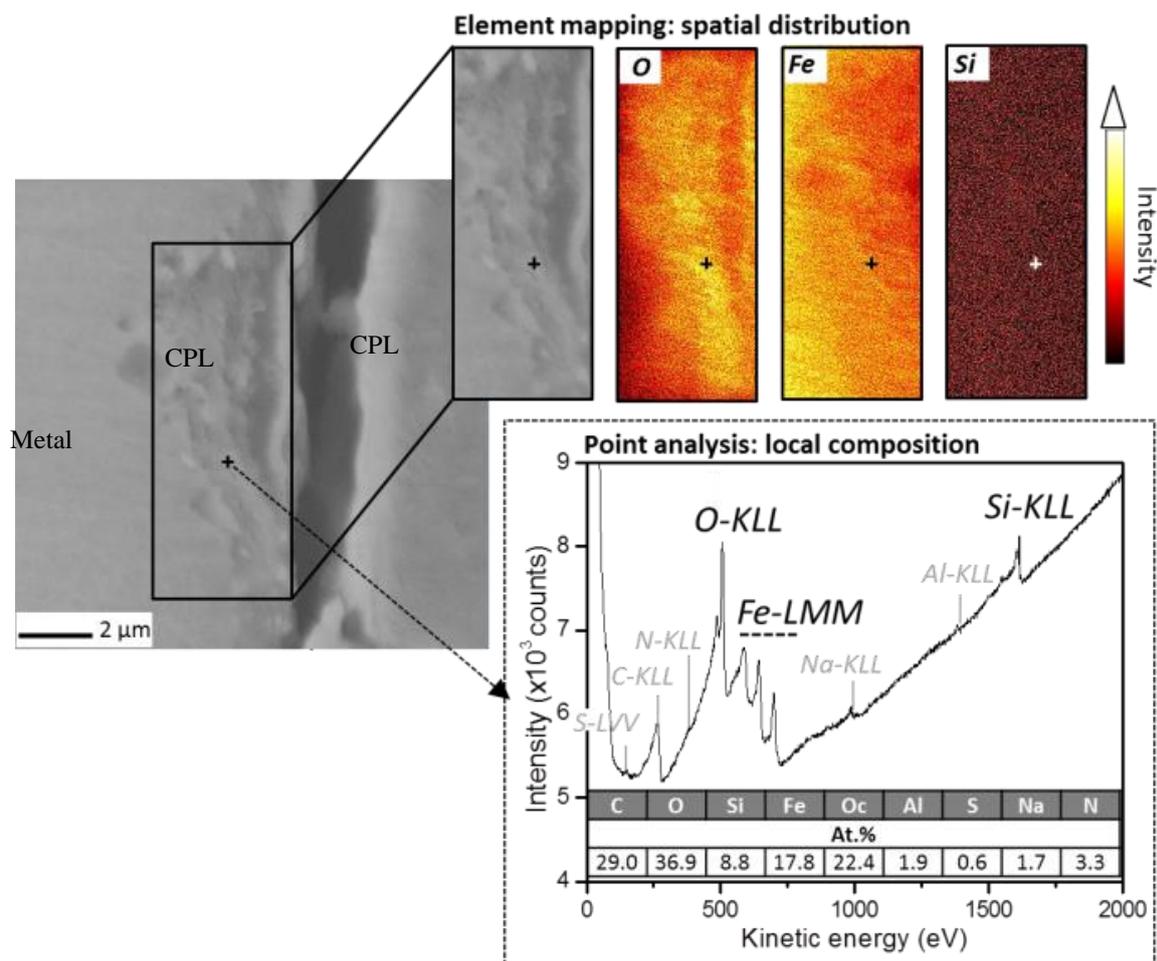


Figure 15: SEM secondary electron images (a), AES maps of O, Fe and Si (b) survey spectrum and atomic composition corresponding to the spot in the zone (marked by the cross) (c).

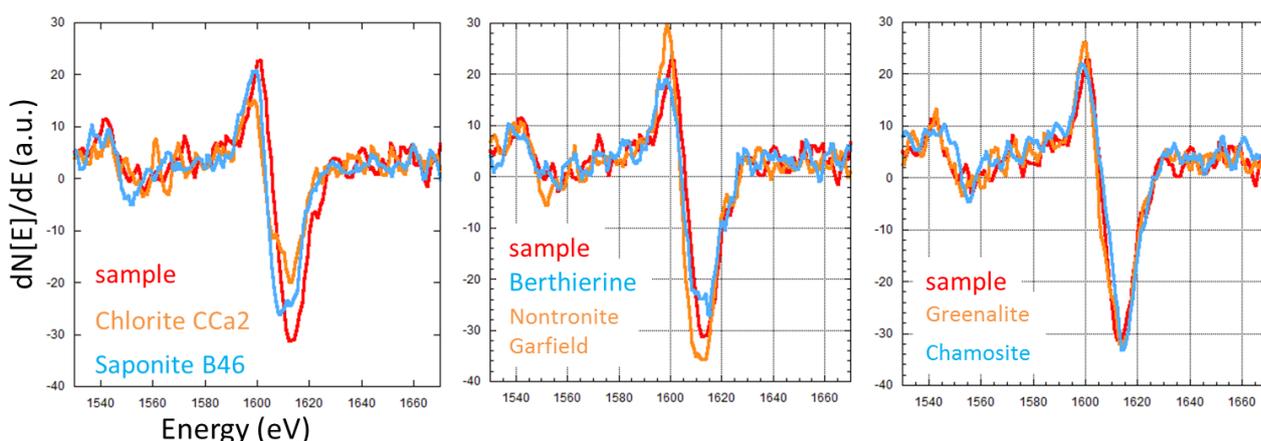
Table 7: Fe/Si atomic ratio corresponding to each phyllosilicate.

Nature of the phyllosilicate	Fe/Si atomic ratio
Chlorite C _{Ca} 2	0.03
Greenalite	0.33
Nontronite	0.5
Saponite	0.75
Berthierine	1-1.5
Chamosite	1.7

Therefore, the position and shape of the $\text{SiKL}_{23}\text{L}_2$ peak was followed to determine the chemical environment of Si and compared to that of the phyllosilicate references (Figure 16). As observed, the spectrum of the sample is clearly different from that of chlorite and saponite (figure 16a), from that of berthierine and nontronite (figure 16b) and from that of chamosite (figure 16c). The best adjustment is that with the reference greenalite (figure 16d) both in terms of shape of the peak but also in terms of maximum and minimum peak positions.

The position of the $\text{SiKL}_{23}\text{L}_2$ peak is located at 1613.7 eV. According to the positions obtained for the different groups of the reference phyllosilicates, this value corresponds to the TOT:O group. However, the presence of Al evidenced in the greenalite can indicate a partial replacement of Si by Al in the tetrahedral layer of this phyllosilicate and consequently a decrease of the $\text{SiKL}_{23}\text{L}_2$ peak relatively to the value expected for the phyllosilicates of the TO group.

Greenalite belongs to the subgroup of serpentines from the TO structural group. The presence of serpentines has already been reported in iron corrosion similar conditions. *Mosser-Ruck et al. (2010)* have identified serpentines in their system (metallic Fe powder + magnetite)/ clay + bentonite) corroded in anoxic conditions up to 150°C under neutral pH. *Rivard et al. (2013)* have observed the presence of berthierine during the interaction of kaolinite with metallic iron at 90°C under anoxic conditions in NaCl/CaCl₂ solutions. On the system made of grounded CO_x argillite/Fe powder or plate corroded at 90°C under argon atmosphere in NaCl/CaCl₂, *Pignatelli et al. (2013; 2014)* evidenced cronstedtite as neoformed phase.



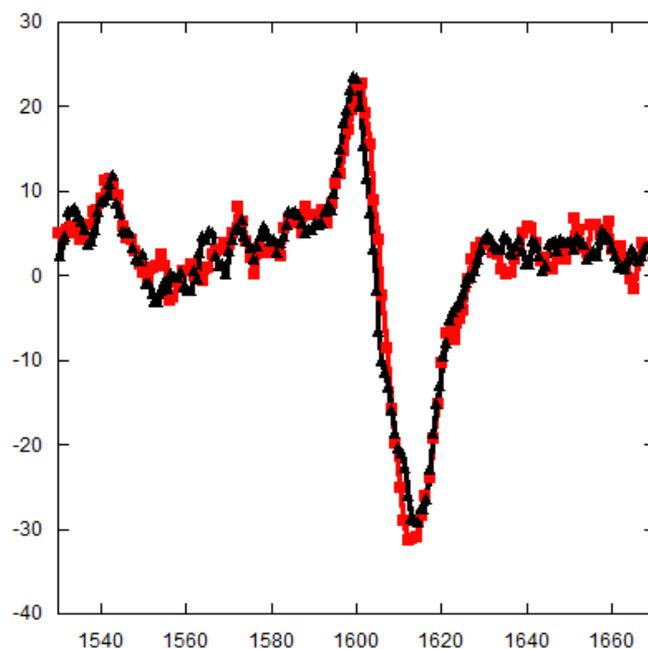


Figure 16: Comparison of the SiKL₂₃L₂ signal of the sample with that of the phyllosilicate references: chlorite and saponite (a); berthierine and nontronite (b); greenalite and chamosite (c) and the best fit obtained with the reference greenalite (d).

4. CONCLUSION AND FURTHER WORK

Once optimized a thorough experimental protocol permitting the analysis of insulating phyllosilicate phases, AES is a powerful technique to determine the SiKL₂₃L₂₃ Auger fingerprint of various phyllosilicates and consequently the nature of these phases at a submicron scale.

The SiKL₂₃L₂₃ Auger fingerprints were given both for different types of phyllosilicates representative of those encountered in the CPL of the glass-iron systems.

All the SiKL₂₃L₂ energy values of the phyllosilicates are different. The SiKL₂₃L₂ energy value can be related to the structure of the phyllosilicate and it varies according the following order: TOT group < TOT:O group < TO group. This study brings a first data base on the Auger SiKL₂₃L₂ energy values of the phyllosilicates.

A “real” case of corrosion was applied through the study of the glass/iron system altered during thirty months at 90°C in synthetic Callovo-Oxfordian (COx) clay-based groundwater solution under anoxic environment. Silicon is present in the iron CPL and can come from glass alteration or/and from solution. A Fe-Si neoformed phase corresponding to greenalite from the serpentines subgroup has been identified in the iron CPL.

Further studies will be carried out to extend the AES data base for phyllosilicates. One of the other objectives will be the determination of the origin of Si in the neoformed phyllosilicates.

References

- ANDRA, *Phenomenological Evolution of a Geological Repository*, ANDRA, France (2005);
- O. Bildstein, L. Trotignon, C. Pozo, M. Jullien, *Modelling glass alteration in an altered argillaceous environment*, *Journal of Nuclear Materials* 362 (2007)493-501;
- E. Burger, D. Rebiscoul, F. Bruguier, M. Jublot, J. E. Lartigue, S. Gin, *Impact of iron on nuclear glass alteration in geological repository conditions: a multiscale approach*, *Applied Geochemistry* 31 (2013)159-170;
- C. Carriere, D. Neff, E. Foy, C. Martin, Y. Linnard, N. Michau, J. Dynes, P. Dillmann, *Influence of iron corrosion on nuclear glass alteration processes: nanoscale investigations of the iron-bearing phases*, *Corrosion Engineering Science and Technology* (2017) in press;
- R. Casanova, J. Mendialdua, A. Loaiza-Gil, A. Rodriguez, F. Rueda, *Characterization of iron phyllosilicate catalysts by means of KLL Auger spectra of oxygen*, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 22 N°2 (2002) 78-81;
- G. de Combarieu, M. L. Schlegel, D. Neff, E. Foy, D. Vantelon, P. Barboux, S. Gin, *Glass-iron-clay interactions in a radioactive waste geological disposal: an integrated laboratory-scale experiment*, *Applied Geochemistry* 26 (2011)65-79;
- M. Debure, L. De Windt, P. Frugier, S. Gin, P. Vieillard, *Mineralogy and thermodynamic properties of magnesium phyllosilicates formed during the alteration of a simplified nuclear glass*, *Journal of Nuclear materials* 475 (2016)255-265;
- P. Dillmann, S. Gin, D. Neff, L. Gentaz, D. Rebiscoul, *Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 172 (2016) 287-305;
- C. Elmi, S. Guggenheim, R. Giere, *Surface crystal chemistry of phyllosilicates using X-ray photoelectron spectroscopy: a review*, *Clays and Clay Minerals* 64 N°5 (2016)537-551;
- C. Floss, P. Haenecour, *Presolar silicate grains: Abundances, isotopic and elemental compositions, and the effects of secondary processing*, *Geochemical Journal* 50 (2016)3-25;

E. C. Gaucher, C. Tournassat, F. J. Pearson, P. Blanc, C. Crouzet, C. Lerouge, S. Altmann, *A robust model for porewater chemistry of clayrock*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009) 6470-6487;

M. R. Lee, P. A. Bland, G. Graham, *Preparation of TEM samples by focused ion beam (FIB) techniques: applications to the study of clays and phyllosilicates in meteorites*, *Mineralogical Magazine* 67(3) (2003)581-592;

F. A. Martin, C. Bataillon, M. L. Schlegel, *Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: an integrated experiment*, *Journal of Nuclear Materials* 379 (2008)80-90;

E. Martinez, P. Yadav, M. Bouttemy, O. Renault, Ł. Borowik, F. Bertin, A. Etcheberry, A. Chabli, *Scanning Auger microscopy for high lateral and depth elemental sensitivity*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 191 (2013) 86– 91;

A. Michelin, E. Burger, D. Rebiscoul, D. Neff, F. Bruguier, E. Drouet, P. Dillmann, S. Gin, *Silicate glass alteration enhanced by iron: origin and long-term implications*, *Environmental science and Technology* 47 (2013)750-756;

A. Michelin, E. Leroy, D. Neff, J. J. Dynes, P. Dillmann, S. Gin, *Archaeological slag from Glinet: an example of silicate glass altered in an anoxic iron-rich environment*, *Chemical Geology* 413 (2015)28-43;

R. Mosser-Ruck, M. Cathelineau, D. Guillaume, D. Charpentier, D. Rousset, O. Barres, N. Michau, *Effects of temperature, pH, and iron/clay and liquid/clay ratios on experimental conversion of dioctahedral smectite to berthierine, chlorite, vermiculite or saponite*, *Clays and Clay Minerals* 58 N°2 (2010)280-291;

D. Neff, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, S. Reguer, L. Legrand, *Raman imaging of ancient rust scales on archeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study*, *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (2006) 1228-1237;

F. Papillon, M. Jullien, C. Bataillon, *Carbon steel in compacted clay: two long term tests for corrosion prediction*. In: *Proc. Prediction of Long Term Corrosion Behavior in Nuclear Wastes System*, Cadarache, France, EFC Series, vol. 36 (2003) 439–454;

M. Prutton and M. M. El Gomati, *Scanning Auger, Electron Microscopy*, ED. John Wiley & Sons (2006);

I. Pignatelli, E. Mugnaioli, J. Hybler, R. Mosser-Ruck, M. Cathelineau, N. Michau, *A multi-technique characterization of cronstedtite synthesized by iron-clay interaction in a step-by-step cooling procedure*, *Clays and Clay Minerals* 61 N°4 (2013)277-289;

I. Pignatelli, F. Bourdelle, D. Bartier, R. Mosser-Ruck, L. Truche, E. Mugnaioli, N. Michau, *Iron-clay interactions: detailed study of the mineralogical transformation of claystone with emphasis on the formation of iron-rich T-O phyllosilicates in a step-by-step cooling experiment from 90°C to 40°C*, *Chemical Geology* 387 (2014)1-11;

M Prutton, MM El Gomati, *Scanning Auger Electron Microscopy*, John Wiley & Sons (2006);

C. Rivard, M. Pelletier, N. Michau, A. Razafitianamaharavo, I. Bihannic, M. Abdelmoula, J. Ghanbaja, F. Villieras, *Berthierine-like mineral formation and stability during the interaction of kaolinite with metallic iron at 90°C under anoxic and oxic conditions*, *American Mineralogist* 98 (2013)163-180;

M. Saheb, D. Neff, P. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy and L. Bellot-Gurlet, *Multisecular corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils: Characterisation of corrosion system on archaeological artefacts*, *Materials and Corrosion* 60 No. 2 (2009)99;

M. Saheb, D. Neff, L. Bellot-Gurlet and P. Dillmann, *Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils*, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011)1100-1108;

N. Taniguchi, M. Kawasaki, S. Kawakami, M. Kubota, *Corrosion behavior of carbon steel in contact with bentonite under anaerobic condition. Prediction of long term corrosion behaviour in*

nuclear waste systems. In: Proc. 2nd Int. Workshop on European Federation of Corrosion and Andra (2004);

K. Tsutsumi, N. Ikeo, A. Tanaka and T. Tazawa, JEOL News 45 N°1 (2010)47;

C. Vollmer, P. Hoppe, F. J. Stadermann, C. Floss, F. E. Brenker, *NanoSIMS analysis and Auger electron spectroscopy of silicate and oxide stardust from the carbonaceous chondrite Acfer 094*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009)7127-7149;

C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. Kinisky, H. A. Six, W. T. Jansen, J. A. Taylor, *Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum-oxygen and silicon-oxygen compounds*, *Journal of Vacuum Science and Technology* 21(4) (1982)933-944.

Annexe 14 : publication Influence of iron corrosion on nuclear glass alteration processes: nanoscale investigations of the iron-bearing phases

CORROSION ENGINEERING, SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2017
VOL. 52, NO. S1, 166–172
<https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1306962>



OPEN ACCESS



Influence of iron corrosion on nuclear glass alteration processes: nanoscale investigations of the iron-bearing phases

Charly Carriere ^{a,b}, Delphine Neff^a, Eddy Foy ^a, Christelle Martin^b, Yannick Linard^b, Nicolas Michau ^b, James Dynes^c and Philippe Dillmann^a

^aLAPA-IRAMAT, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, Gif-Sur-Yvette Cedex, France; ^bAndra, Recherche et Développement, Châtenay-Malabry, France; ^cCanadian Light Source, Saskatoon, Canada

ABSTRACT

A carbon steel container including nuclear glass has been altered for 2 years in Andra's Underground Research Laboratory to simulate the behaviour of waste package. *Post-mortem* analyses at different scales (macro–micro–nano) have been performed to identify neoformed phases on iron corrosion products (ICP) and in the glass alteration layer (GAL). It has been shown at nanometric scale that important quantities of iron and silicon were found in the GAL and in the ICP respectively. Using a comparative approach with phyllosilicate references, STXM, at Si-K edge, suggests presence of octahedral species in the GAL and in ICP. Relevant fits of the STXM spectra are obtained with a Fe-rich chlorite for the nanostructured GAL, which could be formed according to chloritisation mechanism.

ARTICLE HISTORY

Received 4 November 2016
Accepted 2 March 2017

KEYWORDS

Nuclear glass; iron corrosion products; phyllosilicate; STXM; Si-K edge; chlorite; glass alteration layer

This paper is part of a supplement on the 6th International Workshop on Long-Term Prediction of Corrosion Damage in Nuclear Waste Systems.

Introduction

In the context of nuclear waste management, several strategies propose to confine high level radioactive waste (HLW) in a deep geological disposal. Andra (French National Radioactive Waste Management Agency) suggests a multi barrier system including the glass canister, a carbon steel overpack and a low permeability clay host rock to prevent borosilicate glass alteration and limit the release of radionuclides [1]. Although borosilicate glass is known for its high performance against water alteration [2], its lifetime must exceed thousands of years to immobilise HLW for safety reasons. Thus prediction on alteration of containment barriers of HLW is based on representative experiments at different timescales coupled with predictive modelling for the long term.

After burial of HLW and complete resaturation of the host rock, water will arrive to the near field, corrode the carbon steel overpack and induce glass hydrolysis. The near field is defined by Andra as 'part of a geological disposal facility for radioactive waste, including the host rock in the immediate environment. The near field is usually the seat of thermal, hydraulic, mechanical and chemical disturbances induced by the presence of nuclear waste'. Alteration of these two materials, the nuclear glass and the carbon steel overpack, have been studied separately for decades and more recently several studies have shown that the combined impairment of iron and glass can lead to a more intense alteration of the glass [3]. Indeed precipitation of neoformed phases such as iron-silicates, caused by the presence of silicon and iron ions in the solution, can modify and shift the physicochemical equilibrium of the solution. In return, the drop in glass alteration rate can be delayed [4]. That is why the iron-silicate species have to be identified and characterised to add important data for the glass–iron alteration model.

The aim of the study is to investigate, at different scales (micrometer and nanometer scale) with several analytical techniques, the alteration state of a system which simulate at a centimeter scale an inactive nuclear glass canister confined in a carbon steel overpack surrounded by claystone. The system has been altered in the Andra's Underground Research Laboratory (URL) at Bure (Meuse/Haute-Marne, France) for 2 years [5]. On the one hand, physicochemical analyses are performed on the altered glass, in the Glass Alteration layer (GAL), and in the Iron Corrosion Products (ICP) to describe the different alteration products and assess the preferential locations of iron-silicates precipitation. On the second hand, a comparative approach is led between iron-silicates found in the sample and phyllosilicate references in order to better understand the alteration of nuclear glass under geological disposal conditions.

Materials and methods

The studied system simulates a nuclear glass canister, consisting of a carbon steel (P275NL1, composition in Table 1) overpack (height 2 cm, diameter 2 cm) containing crushed inactive nuclear glass powder (SON68, composition Table 1), surrounded by claystone (Callovo-Oxfordian) (Figure 1). The particle size of the nuclear glass was between 0.63 and 1 mm, after being crushed, washed to remove impurity and sifted. The container had 10 small holes (diameter 1 mm) to allow water (composition in Table 2) to come in contact with the glass and the inside of the canister. The canister was then placed in a claystone piece, at 50°C under anoxic conditions in an interval of a 7 m-long vertical descending borehole drilled in a gallery at a depth of -490 m in Andra's

CONTACT Charly Carriere charly.carriere@cea.fr LAPA-IRAMAT, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191, Gif-Sur-Yvette Cedex, France
© 2017 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group
This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1. SON68 glasses composition (TC42c) in weight per cent (a) and carbon steel P275 NL1 (b).

Oxides	SON68	Oxides	SON68
(a)			
SiO ₂	45.82	Ce ₂ O ₃	0.93
B ₂ O ₃	14.02	La ₂ O ₃	0.90
Na ₂ O	9.86	NiO	0.74
Al ₂ O ₃	4.91	MnO ₂	0.72
CaO	4.04	BaO	0.60
Fe ₂ O ₃	2.91	Cr ₂ O ₃	0.51
ZrO ₂	2.65	Pr ₂ O ₃	0.44
ZnO	2.50	SrO	0.33
Li ₂ O	1.98	P ₂ O ₅	0.28
MoO ₃	1.7	TeO ₂	0.23
Nd ₂ O ₃	1.59	Y ₂ O ₃	0.20
Cs ₂ O	1.42	Other	0.08
(b)			
C	Max 0.16		
Si	Max 0.4		
Mn	0.8–1.5		
Ni	Max 0.5		
P	Max 0.025		
S	Max 0.015		
Cr	Max 0.3		
Mo	Max 0.08		
V	Max 0.05		
N	Max 0.012		
Nb	Max 0.05		
Ti	Max 0.03		
Al	Max 0.02		
Cu	Max 0.3		
Nb + Ti + V	<0.05		
Fe	Rest		

Underground Research Laboratory (URL) at Bure (Meuse/Haute-Marne, France). After 2 years, the system removed from the borehole and frozen and lyophilised to eliminate water. The canister was then embedded in resin, cut and polished to 1 µm roughness under a N₂ atmosphere in a glove box to limit oxidation.

Sample cross section (Figure 1) with nuclear glass, iron and claystone is observed and characterised first at microscopic scale. Observations were carried out at 15 keV with an energy-dispersive X-ray (EDX) system coupled to a field emission gun – scanning electron microscope (Jeol JSM-7001F). Micro-Raman spectroscopy (Invia Reflex spectrometer) was performed by point analyses on regions of interest (ROI) with an excitation wavelength of 532 nm.

To investigate the iron–glass system alteration at the nanometer scale, synchrotron-based scanning transmission X-ray microscopy (STXM) analysis was used at the Fe-L- and Si-K-edges, on the 10ID-1 beam-line at the Canadian Light Source (CLS, Canada). Ultra-thin sections of 100 and 1 µm of the embedded sample were cut for examination at the Fe-L- and Si-K-edges, respectively, of the embedded sample were cut using a focused ion beam (FIB) (Helios Nanolab 650 equipped with electron and Ga ion beams). STXM, at Fe-L

Table 2. Theoretical chemical composition of CO_x groundwater at 50°C [6].

Element	Concentration (mg L ⁻¹)
Na	966
K	39
Ca	397
Mg	100
Sr	18
Si	10
Cl	1453
SO ₄	1345
HCO ₃	232
pH (50°C)	6.86
Eh (50°C)	-140 mV/SHE

edge, is sensitive to the valence of iron containing phases (e.g. iron corrosion products, iron-silicates) and Si-K edge study provide information on the chemical environment of silicon contained in glass (pristine and altered) and iron-silicates. STXM data processing has already been described by many authors [7,8,3]. Three phyllosilicate references were chosen (Table 3) for the comparative approach because they represent the main end-members of Fe-bearing clay minerals. Greenalite (serpentine group, 1:1 clay), a nontronite (smectite group, 2:1 clay) and a chamosite (chlorite group, 2:1:1 clay) have previously been characterised by µRaman and µXDR to verify the nature and purity.

Results

Alteration facies at micrometer scale

SEM photograph presented on Figure 2 shows part of glass in the iron canister. The thicknesses of the GAL were about 1 ± 0.1 µm, regardless of the distance between the iron canister (i.e. iron source) and the glass powder. A specific zone was investigated, near the internal surface of the container, where both the iron and glass alteration products could be identified (Figure 3). The elemental composition of the pristine glass (PG), the GAL and ICP was analysed by EDX (Figure 3). The GAL is easily observable from the pristine glass due to a decrease in the glass network modifiers such as sodium and calcium due to glass hydration. Also the GAL was depleted in network formers (Zr, Al) due to glass hydrolysis [10]. Difference in contrast on the SEM image between PG and GAL could be used to locate the PG/GAL interface. Lastly, the GAL was enriched with iron and magnesium compared to PG. Considering the corrosion of the container, ICP was observable on elementary maps thanks to the presence of oxygen (Figure 3). ICP contained also around 20%wt of silicon, and traces of Na, Mg, Al and Ca (Table 4).

µRaman spectroscopy was used to characterise iron species in the ICP along the container and in the GAL. It

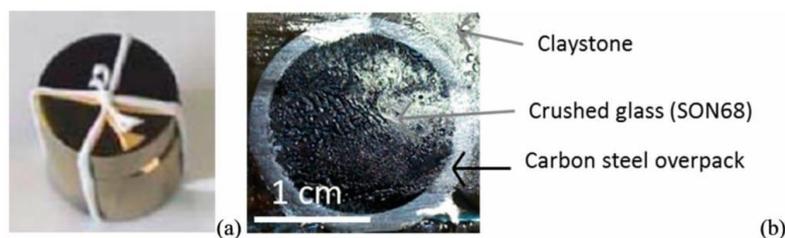
**Figure 1.** (a) Photograph of the canister (height 2 cm, diameter 2 cm), (b) cross section after being embedded in epoxy resin.

Table 3. Phyllosilicate references used for the comparative approach.

Mineral	Family	Formula (theoretical or experimental)
Greenalite	Serpentine – trioctahedral	$\text{Fe}_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Nontronite (Garfield)	Smectite – dioctahedral	$\text{Na}_{0.4}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [9]
Chamosite	Chlorite – tri, trioctahedral	$(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})_3\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

was not possible to obtain Raman spectra from the GAL, even though the high Fe amount observed at this location by EDX suggest the presence of the precipitated Fe-Si species. On the contrary, Raman spectra from the ICP identified goethite (α -

FeOOH) and a poor crystallised phase ferrihydrite ($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) [11] (Figure 4). Goethite is characterised with Raman bands position at 299, 385, 548 and 681 cm^{-1} and a strong peak at about 700 cm^{-1} define ferrihydrite [12].

Iron-silicate investigation at the nanometer scale

A thin foil was cut with focused ion beam in order to investigate both ICP and GAL (Figure 5).

Image difference maps at the Si-K (Figure 6(a)) and Fe-L edges (Figure 6(b)) were obtained on the whole FIB foil to map the silicon and iron in the ICP and GAL. Two images at two energies were chosen, one at the edge (1846 eV for

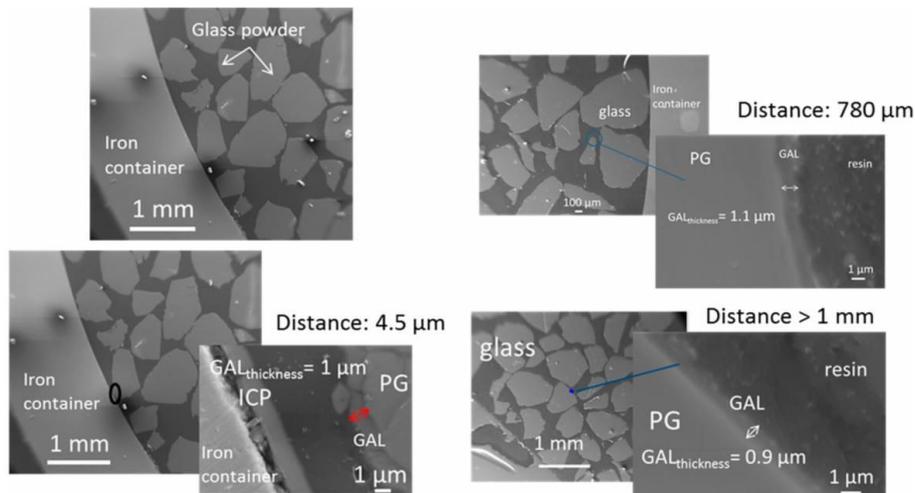


Figure 2. FEG-SEM of the iron container with nuclear glass powder inside and thicknesses of glass alteration layer (GAL) measured at different glass–iron distances. PG means pristine glass and ICP iron corrosion products.

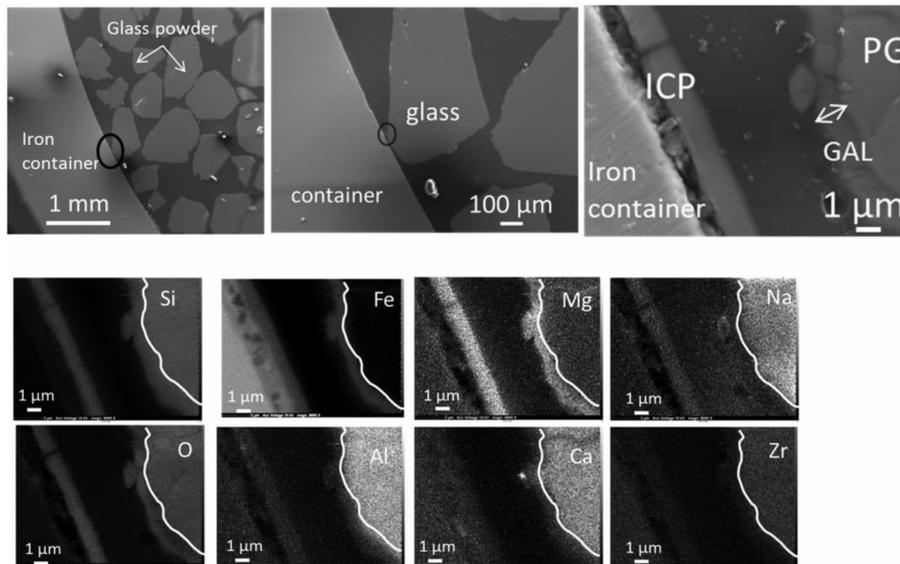


Figure 3. SEM and EDX elementary mappings on a zone with ICP and GAL. The white line separates PG and GAL.

Table 4. EDX chemical composition analysis (wt-%) of the GAL, PG and ICP.

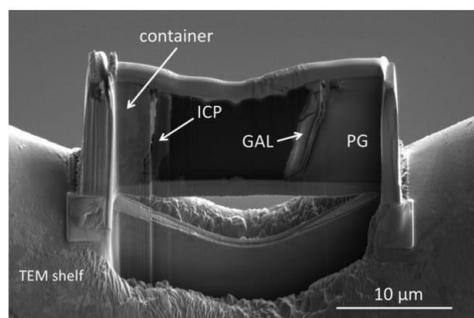
	PG	GAL	ICP
Si	28.8	28	21.4
Fe	1.9	32.9	44.7
Mg	Detected	2	2.4
Na	2.1	Detected	Detected
O	35.5	32.8	28
Al	3.9	1	Detected
Ca	3.8	0.9	Detected
Zr	3.1	Detected	Undetected
Others (Zn, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Nd)	20	/	/
SUM	99.3	98.2	98.1

Si-K edge and 710 eV for Fe-L edge) and another one before the edge (1840 eV for Si, 690 eV for Fe). Subtraction of images indicates the presence of silicon in the ICP and of iron in the GAL at nanometer scale.

Fe-L edge spectra were extracted from different zones of the GAL and ICP by collecting stacks at selected regions (Figure 7). Comparison with reference spectra of a Fe(II) iron carbonate (siderite – FeCO_3) and a Fe(III) oxyde (maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), suggests that iron phases in the sample, both in ICP and in GAL, were mainly composed of Fe(III) species at nanometer scale.

Following the same data treatment as for Fe, spectra at the Si-K edge were extracted from ICP, GAL and the pristine glass SON 68. To compare to these spectra, STXM data were collected at Si-K edge on several references in the phyllosilicate family which can be formed in temperature and pressure conditions representative of the repository: a trioctahedral chlorite (chamosite), a trioctahedral serpentine (greenalite) and a dioctahedral smectite (nontronite) (Figure 8). All these phases present a same intense peak (noted A on Figure 8) at 1846 eV due to Si fourfold coordinated by O [13] and a peak at around 1855 eV (1855.2 eV for chamosite, 1855.1 eV for greenalite, 1855.9 eV for nontronite) (noted C on Figure 8). The authors associated peak B at 1850 eV varies depending on the type of iron-silicate, being absent in nontronite, but present as a shoulder in chamosite (1850.0 eV) and as a sharper peak in greenalite (1850.4 eV). Intensities of the broad band D at 1863 eV (1861.7 eV for chamosite, 1861.7 eV for greenalite, 1862.0 eV for nontronite), due to the contribution of neighbouring O, also slightly differ, depending on the phases (Figure 8).

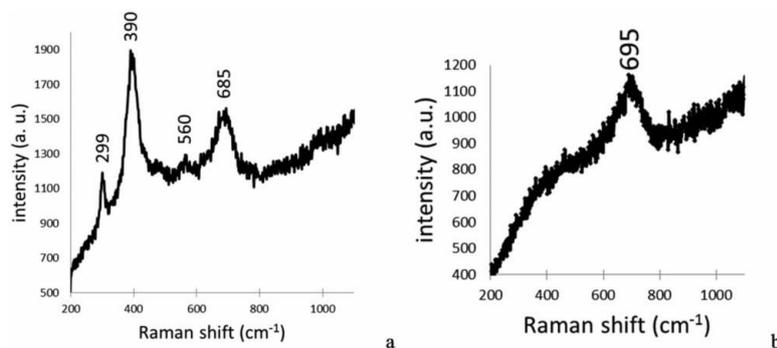
Spectrum at Si-K edge obtained in the pristine glass in the sample has a single peak at 1846 eV. Absence of other peaks is linked to the absence of structure in the glass. On the

**Figure 5.** FIB section of the sample cut with FIB. Iron corrosion products of the container, glass alteration layer and pristine glass are present simultaneously.

contrary, spectra obtained in GAL and ICP presented a structured shape. Moreover they are quite similar to representative peaks at 1846 eV, 1855 eV (1856.2 for GAL, 1855.9 for ICP), and 1862 eV (Figure 9). The small shoulder at 1850.1 eV, present on the spectra of greenalite and chamosite but not on the one of nontronite is observable on the GAL and ICP spectra as well. Thus, this first comparison between references and sample spectra allows us to exclude the presence of pure nontronite but not to discriminate between chamosite and greenalite, or a mix of the three phases. Consequently, linear regression fits were performed with references (nontronite, chamosite, greenalite, pristine glass as an unstructured phase) and experimental spectra (GAL and ICP). Best fits are summarised in Table 3. Each time, a trioctahedral phyllosilicate was the main contribution (chamosite for type 1 fit, greenalite for type 2 fit). The total thickness of the simulated spectra ($1 \pm 0.1 \mu\text{m}$), is in good agreement with the 'real' thickness of the thin foil, guaranteeing a reliable fit. These fitted spectra, are superimposed to experimental spectra on Figure 9.

Regarding the GAL, the fit including chamosite, showing a χ^2 of 0.00611 (type 1 fit) seems to be better than the one excluding this phase, 0.0163 (type 2 fit). This latter show a χ^2 2.7 times higher. Thus the main contribution for the experimental spectrum in GAL seems to be chamosite, with 71% total thickness equivalence. Moreover the shoulder on the experimental spectra (Figure 9(b)) at 1850.1 eV is better fitted using chamosite.

However concerning ICP the difference is very small between fits including chamosite and the one excluding it,

**Figure 4.** μ Raman spectra obtained of iron corrosion products (ICP) of the canister. ICP are assimilated to goethite (in a) and ferrihydrite (in b), phases formed with iron(III).

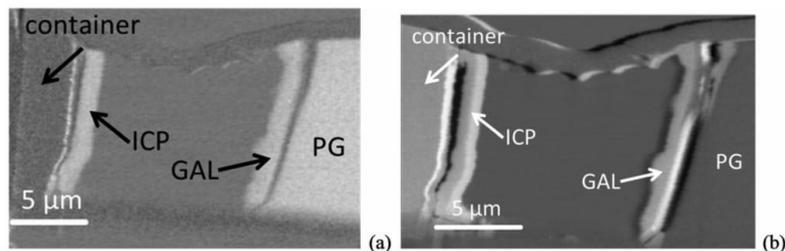


Figure 6. Spectral maps obtained with STXM on the FIB foil. (a) At Si-K edge, in white, presence of Si in iron corrosion products (ICP), in the glass alteration layer (GAL) and pristine glass (PG). (b) At Fe-L edge. Subtraction of two energies was chosen one at the edge (1846 eV for Si-K edge and 710 eV for Fe-L edge) and another one before edge (1840 eV for Si, 690 eV for Fe).

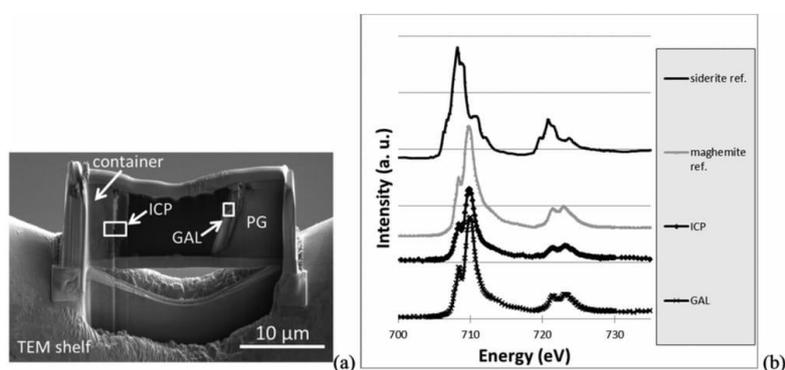


Figure 7. (a) Location of STXM analysis and (b) Fe-L edge spectra obtained in the iron corrosion products (ICP) and in the glass alteration layer GAL. Superposition with references of iron II (siderite Fe_2CO_3) and iron III (maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) indicates three valent iron in the sample.

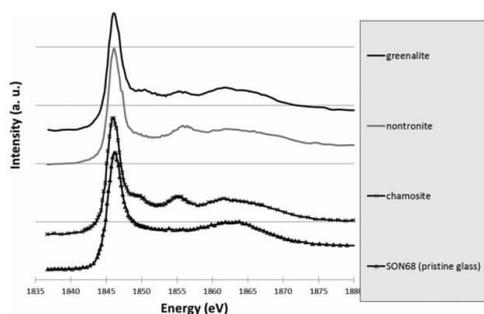


Figure 8. STXM Si-K edge reference spectra of greenalite (serpentine family), nontronite (smectite family), chamosite (chlorite family) and pristine glass.

with very close χ^2 . It is not possible to discriminate between experimental spectrum and these reference spectra (Table 5).

Discussion

The microcontainer composed of nuclear glass and carbon steel surrounded by claystone and altered with water for 734 days in Andra's URL was analysed at different scales. All glass particles were observed to have GAL of 1 μm thick. SEM-EDS analysis at the micrometer scale showed that a GAL on the pristine glass was depleted in Na, Al, Ca and Zr and enriched in Fe. It was estimated that the

dissolution rate in the GAL was $3.10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ assuming a constant dissolution rate. This dissolution rate is lower than the initial dissolution rate of SON68 glass in CO_x water, $1.710^{-2} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ at 50°C [14] and higher than the virtual residual rate in pure water ($1.710^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ at 90°C , [10]). Constant thickness of GAL suggests that the water is present everywhere in the container and that the distance from the source of the iron does not influence the dissolution kinetics of the PG. The loss of alkaline element (Na) demonstrates that hydration phenomenon took place. Concentration in Zr in GAL has drastically decreased, highlighting glass hydrolysis phenomenon. High concentration of iron, about 30%wt in the GAL, suggests that this element comes from the corrosion of the container.

Iron corrosion products on the internal face of the container have a high concentration of silicon, up to 20%wt. Traces of Mg, Al, Na and Ca have also been detected. Micro-Raman spectroscopy assimilates corrosion products as goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) and a poor crystallised phase ferrihydrite ($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) which is in agreement with the STXM results, indicating the presence of Fe(III) species. Anoxic and reducing conditions imposed by the environment foreshadowed ICP formed with Fe(II), and not Fe(III) [15]. The absence of these Fe(II) containing phases could be explained by the fact that corrosion products have evolved probably in contact with air between the dismantling of the sample and storage, despite all precautions.

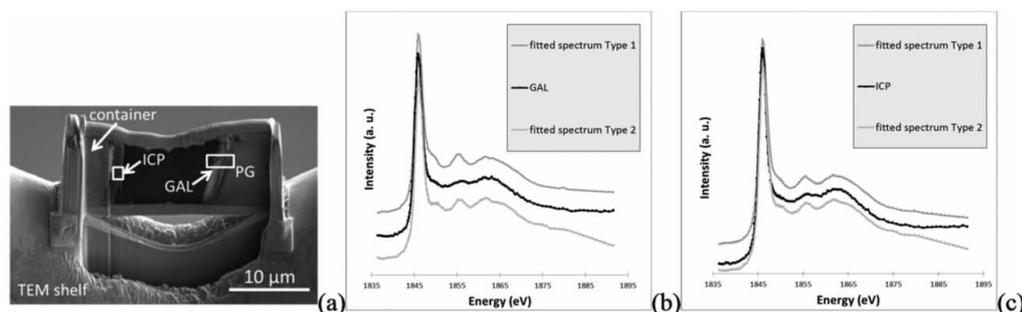
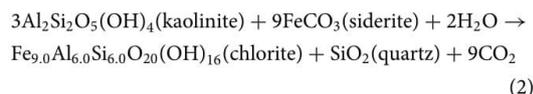
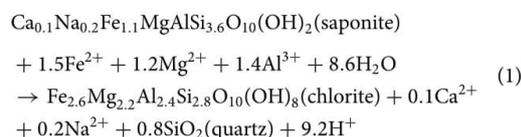


Figure 9. Location of STXM analysis (a). Experimental spectra and fitted spectra at Si-K edge obtained in the glass alteration layer (b) and in the iron corrosion products (c). Evidence of good correlation is shown between experimental spectra and fitted spectra.

Enrichment of Si in ICP and Fe in GAL has been investigated at the nanometer scale. Indeed neoformed phases in these areas may be responsible for this phenomenon. STXM results at Si-K edge have been acquired in ICP and in GAL, and compared to iron-silicate reference phases belonging to three different structural families (trioctahedral chlorite, trioctahedral serpentine and dioctahedral smectite). Contrary to the spectra obtained in the pristine glass, the ones collected in GAL presents a structure suggesting the presence of crystallised phases. STXM investigations, after comparison with the spectra obtained on the different reference phases, the closest is the one of Fe-rich trioctahedral chlorite family, the chamosite. However structural information given X-ray absorption spectra at Si-K edge considers other parameters than stack of sheets, such as the location of iron (in tetrahedrons and/or in octahedrons), tetrahedral or octahedral layer, Tschermak substitution etc. These data come from distances up to about 10 Å from the probed atom ([16], these Solenn). Consequently, other trioctahedral chlorites than chamosite, not tested here, could have very similar spectra. Thus, in the following, one will only discuss the presence of the trioctahedral chlorites family and not the specific one of chamosite. Usually authors define higher temperature and pressure than the ones of the present experiment for hydrothermal chlorite formation and stability [17]: a minima around 200°C and 1 kbar, while the alteration conditions for the sample does not exceed 50°C and 40 bars here. However, other authors report that conditions of formation for diagenetic chlorites are closer to the ones of the experiment described here [18–24]. Moreover Fe-rich chlorites formation needs precursor mineral such as saponite (trioctahedral smectite, reaction (1)), berthierine (trioctahedral serpentine, or kaolinite (reaction 2)). Temperature of the transition between berthierine and chlorite (i.e. berthierine chloritisation) is still debated but is lower than for saponite chloritisation: berthierine chloritisation for Fe-rich trioctahedral

chlorite (chamosite) could occur from 40°C for Texas Gulf coast chlorite and 80°C for Niger chlorite which crystallised in the lowest temperature conditions [25,26].



Solid-state transformation is the proposed mechanism to transform berthierine or saponite to chlorite under action of aqueous fluid [27,20,24]. Thus in the GAL, Fe-rich chlorite could be the product of chloritisation considering pressure and temperature conditions.

High silicon sorption capacity on corrosion products at neutral pH has been observed by several studies [28] and can explain high concentration of Si in the ICP. Silicon may come from glass alteration (under matrix hydrolysis) or from CO_x water. Si-K edge absorption spectrum obtained in ICP differs from the amorphous one and was also structured. It seems to correspond to mix of several phases (nontronite, greenalite, chamosite, or others silicate phases), although best fits were obtained with trioctahedral phyllosilicates. Indeed nontronite has already been detected as the only Fe-silicate in ICP in the case of glass/iron alteration [3]. According to the same authors crystallised greenalite have been found in the GAL. Other authors [15,29] detected nontronite as the second or third main contribution of linear combination in the corrosion product layer in contact with CO_x clay. Another author [30] has observed crystallised trioctahedral smectites in the GAL.

Table 5. Parameters of linear regressions performed with three or four reference spectra (nontronite + greenalite + glass SON68 and/or without chamosite) to fit experimental spectra in glass alteration layer and in iron corrosion products.

	Area	Contribution for linear regression	Total thickness	Chi ²	M correlation
Type 1 fit (chamosite + nontronite + greenalite + SON 68)	GAL	71% chamosite + 25.5% nontronite + 3% pristine glass + 0.5% greenalite	0.8 μm	0.00611	0.996
	ICP	47% chamosite + 40.5% nontronite + 8.5% pristine glass + 4% greenalite	0.9 μm	0.025	0.993
Type 2 fit (nontronite + greenalite + SON 68)	GAL	62% greenalite + 37% nontronite + 1% pristine glass	0.7 μm	0.0163	0.99
	ICP	50% greenalite + 48% nontronite + 2% pristine glass	0.87 μm	0.0312	0.992

Conclusion and prospect

Products of alteration on glass/iron systems from the Andra's URL were identified and characterised through macro-micro-nanoscale investigations in order to understand the increase of glass alteration rate when it occurs near an iron source. An iron-rich phase, close to a trioctahedral chlorite, was identified in a glass alteration layer which could be formed from a serpentine precursor, according to temperature and pressure of the experiment in the Andra's URL. This result was obtained through a comparative approach between reference phyllosilicates and experimental samples, with scanning transmission X-ray microscopy technique at nanometer scale. Same technique performed in iron corrosion products did not allow the same identification, but suggest a complex mix of Fe-Si phases. At this stage a crucial step of the study is to increase the silicates reference database. It could enable to understand structural information contained in XANES spectrum at Si-K edge. In a complementary way, other methods will be implemented in the next future as, for example, TEM (including electron diffraction and HR observations).

To go further, the crystallinity of silicates present in the sample has to be studied, as well as the nature of iron corrosion products which can influence the family of neoformed silicates. Moreover, it is important to focus on the effect of the presence of iron-silicates on the protective behavior of the GAL. Further studies must also be conducted to better understand the way of formation of the GAL containing iron-silicates: dissolution and re-precipitation or glass hydrolysis.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

ORCID

Charly Carriere  <http://orcid.org/0000-0002-1796-7539>

Eddy Foy  <http://orcid.org/0000-0002-1381-2767>

Nicolas Michau  <http://orcid.org/0000-0001-8387-4093>

References

- ANDRA. Dossier 2005 Argile: synthesis - evaluation of the feasibility of a geological repository in an argillaceous formation, collection les rapports. Chatenay-Malabry, France, ANDRA (agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) 2005; 239.
- Grambow B. Nuclear waste glasses - how durable? *Elements*. 2006;2:357-364.
- Dillmann P, Gin S, Neff D, et al. Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration processes. *Geochim Cosmochim Acta*. 2016;172:287-305.
- Fournier M, Gin S, Frugier P. Resumption of nuclear glass alteration: state of the art. *J Nucl Mater*. 2014;448(1-3):348-363.
- Necib S, Linard Y, Martin C, et al. Iron/clay/glass interaction in compacted clay at 50°C, 2015, poster.
- Vinsot A, Mettler S, Wechner S. In situ characterization of the callovo-oxfordian pore water composition. *Phys Chem Earth*. 2008;33(Suppl 1):S75-S86.
- Dynes JJ, yliszczak T, Araki T, et al. Speciation and quantitative mapping of metal species in microbial biofilms using scanning transmission X-ray microscopy. *Environ Sci Technol*. 2006;40(5):1556-1565.
- Rivard C, Montargès-Pelletier E, Vantelon D, et al. Combination of multi-scale and multi-edge X-ray spectroscopy for investigating the products obtained from the interaction between kaolinite and metallic iron in anoxic conditions at 90 °C. *Phys Chem Miner*. 2013;40(2):115-132.
- Manceau A, Drits VA, Lanson B, et al. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: II. Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite. *Am Miner*. 2000;85:153.
- Frugier P, Gin S, Minet Y, et al. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *J Nucl Mater*. 2008;380(1-3):8-21.
- Hanesch M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophys J Int*. 2009;177(3):941-948.
- Neff D, Bellot-Gurlet L, Dillmann P, et al. Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study. *J Raman Spectrosc*. 2006;37:1228-1237.
- Li D, Bancroft GM, Fleet ME, et al. Silicon K-edge XANES spectra of silicate minerals. *Phys Chem Miner*. 1995;22(2):115-122.
- Jollivet P, Gin S, Schumacher S. Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. *Chem Geol*. 2012;330-331:207-217.
- Schlegel ML, Bataillon C, Benhamida K, et al. Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface: a microscopic-scale study. *Appl Geochem*. 2008;23(9):2619-2633.
- Levut C, Cabaret D, Benoit M, et al. Multiple scattering calculations of the XANES Si-K edge in amorphous silica. *J Non-Cryst Solids*. 2001;293-295:100-104.
- Vidal O, Dubacq B. Thermodynamic modelling of clay dehydration, stability and compositional evolution with temperature, pressure and H₂O activity. *Geochim Cosmochim Acta*. 2009;73(21):6544-6564.
- Velde B, Medhioub M. Approach to chemical equilibrium in diagenetic chlorites. *Contrib Mineral Petrol*. 1988;98(1):122-127.
- Hillier S, Velde B. Chlorite interstratified with a 7 mineral: an example from offshore Norway and possible implications for the interpretation of the composition of diagenetic chlorites. *Clay Miner*. 1992;27:475-486.
- Xu H, Veblen DR. Interstratification and other reaction microstructures in the chlorite-berthierine series. *Contrib Mineral Petrol*. 1996;124(3):291-301.
- Aagaard P, Jahren JS, Harstad AO, et al. Formation of grain-coating chlorite in sandstones. laboratory synthesized vs. natural occurrences. *Clay Miner*. 2000;35(1):261-261.
- Worden RH, Morad S. Clay mineral cements in sandstones Richard H. Worden and Sadoon Morad. Special publication number 34 of the international association of sedimentologists; 2003; 489 p. *Clays Clay Miner*. 2004;52(1):139-140.
- Rigault C. Cristallochimie du fer dans les chlorites de basse température: implications pour la géothermométrie et la détermination des paléoclimats redox dans les gisements d'uranium. France: University of Poitiers; 2010; 280.
- Beaufort D, Rigault C, Billon S, et al. Chlorite and chloritization processes through mixed-layer mineral series in low-temperature geological systems; a review. *Clay Miner*. 2015;50(4):497-523.
- Hillier S, Velde B. Octahedral occupancy and chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. *Clay Miner*. 1991;26(2):149-168.
- Inoue A, Meunier A, Patrier-Mas P, et al. Application of chemical geothermometry to low-temperature trioctahedral chlorites. *Clays Clay Miner*. 2009;57(3):371-382.
- Banfield Jillian F, Bailey Sturges W. Formation of regularly interstratified serpentine-chlorite minerals by tetrahedral inversion in long-period serpentine poly types. *Am Miner*. 1996;81:79.
- Philippini V, Naveau A, Catalette H, et al. Sorption of silicon on magnetite and other corrosion products of iron. *J Nucl Mater*. 2006;348(1-2):60-69.
- De Combarieu G, Schlegel ML, Neff D, et al. Glass-iron-clay interactions in a radioactive waste geological disposal: an integrated laboratory-scale experiment. *Appl Geochem*. 2011;26(1):65-79.
- Aréna H, Godon N, Rébiscoul D, et al. Impact of Zn, Mg, Ni and Co elements on glass alteration: additive effects. *J Nucl Mater*. 2016;470:55-67.
- Reguer, S. Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols: caractérisations et mécanismes de formation [thesis]. Orsay: University Paris XI; 2005.

Annexe 15 : Discussions autour de la corrosion du fer de l' « Expérience intégrale »

Bilan des faciès de corrosion rencontrés

Les 4 systèmes étudiés présentent tous une couche de produits de corrosion (PC) au niveau de la zone métallique dont les épaisseurs varient de 1 μm («MCO-10E3») à plus de 100 μm (« Expérience intégrale »). L'identification de ces PC a été réalisée à l'échelle micrométrique et à l'échelle nanométrique, apportant des informations complémentaires.

Le système «MCO-10E3» contient des phases de Fe^{III} , en l'occurrence de la goethite, oxyhydroxyde de Fe^{III} de formule $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$, ainsi que de la ferrihydrite, oxyhydroxyde mal cristallisé de formule $\text{Fe}_2\text{O}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ou encore $\text{FeOOH}, n\text{H}_2\text{O}$. Le rapport Fe/Si est proche de 2. Le système « MVE » et l' « Expérience intégrale » quant à eux ne contiennent que des carbonates de Fe^{II} de chukanovite en forme d'aiguilles allongées et de sidérite (parfois calciée) de formule $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ et FeCO_3 respectivement, à l'échelle micrométrique. Lorsque le Si est présent dans les PC, ce qui n'est pas toujours le cas dans l' « Expérience intégrale » (zone A vs. zone B), le rapport Fe/Si varie de 2,5 pour ce système, et se situe autour de 7 pour « MVE ». Enfin « EDF » contient à la fois des carbonates de fer (sidérite) mais également de la magnétite, oxyde de $\text{Fe}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ de formule Fe_3O_4 . Le rapport Fe/Si de 11 s'explique par une faible quantité de Si. Compte tenu des nombreuses études portées sur la caractérisation des PC du fer en milieu carbonaté et anoxique simulant des conditions de l'URL, Il apparaît que ces phases de Fe^{II} et/ou de valence mixte $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ sont en accords avec la littérature (Michelin et al. 2013, Schlegel et al. 2008, Dillmann et al. 2016, Michelin et al. 2013b, Michelin et al. 2012, Schlegel et al. 2014, De Combarieu et al. 2011, Léon et al. 2017, Saheb 2012). Lors de cette thèse, la couche interfaciale de Fe^{III} ou $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ d'épaisseur nanométrique à l'interface métal/PC mise en évidence par certains auteurs (Bataillon et al. 2001, Martin et al. 2008, Michelin et al. 2013b, Léon et al. 2014, Léon et al. 2017) n'a jamais été identifiée mais n'a pas été spécifiquement recherchée. Pour tous les systèmes étudiés, les phénomènes de corrosion observés sont du type « corrosion généralisée ». A noter qu'il n'a pas été détecté de milieu transformé à l'interface verre/fer tel que défini par certains des auteurs précédemment cités à l'interface fer/argilite. Seuls des PC denses et adhérents au métal ont été détectés dans nos systèmes, avec parfois la présence de cémentite (cf. « Expérience intégrale ») et/ou inclusions (résultat non présenté). Ces observations suggèrent que la corrosion s'est faite au détriment du métal.

Par ailleurs, compte tenu de la seule présence de PC de Fe^{III} à l'échelle micrométrique contenus dans le système «MCO-10E3», il a été admis que cet échantillon avait réagi au contact de l'air au moment

du démantèlement de celui-ci et/ou lors de sa conservation induisant son oxydation (Carrière et al. 2017).

Les 3 systèmes altérés à 50°C, à savoir « Expérience intégrale », « MVE » et « MCO-10E3 » contiennent uniquement de la nontronite (smectite dioctaédrique riche en fer de formule $(\text{Na,Ca})_{0,3}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$)²³ au sein des PC du fer, comme le montrent les décompositions des spectres STXM au seuil du Si. Cette identification avait été proposée par Dillmann et al. 2016. A l'échelle nanométrique, quand l'analyse a pu être réalisée de manière certaine sur une zone de ferro-silicate (« Expérience intégrale »), la valence du fer analysée est celle du Fe^{III} et correspond bien à celle de la nontronite.

Le système « EDF », altéré à 90°C, contient quant à lui des serpentines au sein de ses PC, à savoir de la berthierine $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al, Mg})_{2-3}(\text{Si, Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ²⁴ et de la greenalite $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ²⁵. La même greenalite (en plus de la nontronite) a été observée également par d'autres auteurs (Schlegel 2008, De Combarieu 2011). Ces derniers ont en effet identifié une « minnesotaite » alors que le spectre publié correspondrait plus, à notre avis, à celui de la greenalite. En effet, cette référence de « minnesotaite », que nous ont donné les auteurs, a été analysée en DRX et identifiée comme étant de la greenalite (cf. annexe). A noter que compte tenu de la faible quantité de Si (inférieure à 6%_{massique}) dans les PC de ce système, les analyses STXM n'ont pas permis de confirmer la présence de serpentine.

Formation de la nontronite

L'« Expérience intégrale » permet de statuer sur la provenance du Si entrant dans la composition de la nontronite. En effet, le verre de ce système contenant initialement 55% de ²⁹Si et 100% de ⁵⁷Fe. La nontronite contient 17 à 19% de ²⁹Si contre 78 à 80% de ²⁸Si et seulement 2 à 3% de ⁵⁷Fe, soit l'abondance naturelle (résultats ToF-SIMS). Cela montre que la nontronite est constituée de Si provenant à la fois de l'altération du verre et du Si en provenant de l'argile environnant.

Si le verre sain contient 52% de ²⁹Si, 45% de ²⁸Si et 3% de ³⁰Si, alors ce rapport $\frac{^{29}\text{Si}}{^{28}\text{Si}}$ (noté R) se retrouve pour le Si des PC. Par conséquent, la part de Si totale des PC qui provient du verre (%Si_{issu du verre}) possède le même rapport que le verre sain, à savoir 1,16. D'après l'équation proposée ci-dessous, seuls 32 à 35% du silicium contenu dans les PC proviennent du verre.

²³ Formule chimique donnée par le site internet webmineral.com

²⁴ Formule chimique donnée par le site internet webmineral.com

²⁵ Formule chimique donnée par le site internet webmineral.com

$$\%Si_{\text{ issu du verre}} = \%^{29}Si_{CA} + \frac{\%^{29}Si_{CA}}{R}$$

$$\%Si_{\text{ issu du verre}} = 17 + \frac{17}{1,16} = 32\%$$

D'autre part, les résultats des décompositions des spectres STXM au seuil K du Si indiquent que la part de SiO₂ amorphe varie de 3 à 8% dans les phases silicatées identifiées dans les PC. Bien que cette part amorphe pourrait avoir été causée par la préparation de la lame FIB (Giannuzzi et al. 2005) les analyses en diffraction des électrons donnent lieu à des clichés dépourvus de périodicité. Cela témoigne de la présence de nontronite amorphe ou peu cristallisée, qui pourrait s'expliquer par la faible quantité d'Al disponible à cet endroit du système (1.2.2.2).

Dans chaque système, il existe une compétition entre silicates de fer et carbonates de fer, ces 2 phases constituant les PC du métal. L'expérience à 90°C a mis en évidence la présence de serpentines, en bon accord avec la valence mixte des PC rencontrés. Quant aux 3 systèmes altérés à 50°C, seule la nontronite a été détectée, tandis que les PC sont constitués de carbonates de Fe^{II}. La nontronite contient du Si provenant pour 1/3 de l'altération du verre, et pour les 2/3 de la solution en équilibre avec le CO_x. Par ailleurs, l'absence de nontronite bien cristallisée dans les PC proviendrait de la composition, notamment de l'absence d'Al.

Vitesse de corrosion du fer

Le Tableau 53 donne les vitesses de corrosion des 4 systèmes en fonction de l'épaisseur des couches de PC et du temps d'altération. Nous pouvons voir que celles-ci sont variables puisqu'elles sont comprises entre 0,5 et 54 µm/an. La littérature mentionne des vitesses d'altération du fer dans un milieu carbonaté et anoxique allant de 4 à 18 µm/an (Saheb 2009) pour les 4 premières années, et de 0,2 à 1 µm/an après cette période. Toutes nos valeurs sont comprises dans cet intervalle pour des durées d'altération de moins de 4 ans, sauf pour la zone A de l'expérience intégrale. Cette vitesse importante d'altération associée par ailleurs à la présence de ferro-silicates n'a pu être clairement expliquée.

Par ailleurs, lors de la corrosion du fer, la totalité des ions ferreux n'est pas utilisée pour constituer les couches de PC. En effet, une part d'ions ferreux est relarguée en solution.

Tableau 53 : calculs des vitesses de corrosion du fer en $\mu\text{m}/\text{an}$ en fonction de l'épaisseur des couches de PC

Système	Durée d'altération	Vitesses d'altération $\mu\text{m}/\text{an}$
« Expérience intégrale » zone A, 50°C	31 mois	54,2 $\mu\text{m}/\text{an}$
« Expérience intégrale » zone B, 50°C	31 mois	3,9 $\mu\text{m}/\text{an}$
« MVE » zone 1, 50°C	31 mois	Non quantifiée (précipités en aiguilles et grains de fer non analysés)
« MVE » zone 2, 50°C	54 mois	1,1 $\mu\text{m}/\text{an}$
« MVE » zone 3, 50°C	Non quantifiée (grain de fer non analysé)	/
« EDF » fer côté V2, 90°C	28,5 mois	4,2 à 8,4 $\mu\text{m}/\text{an}$
«MCO-10E3», 50°C	24,5 mois	0,5 $\mu\text{m}/\text{an}$

PC anciens de l' « Expérience intégrale »

Les analyses menées sur les PC anciens de l' « Expérience intégrale », du côté fer/argilite, suggèrent que les PC n'ont pas évolué lors de l'altération ce système. En effet, ces PC sont constitués d'une couche de produits dense (CPD) au contact du métal, assimilée à de la sidérite principalement, et d'une couche externe appelée milieu transformé enrichie avec les éléments de la solution (Si et Ca, entre autre) (Saheb 2009). La CPD s'étant formée au détriment du métal, la mesure de son épaisseur permet de calculer une vitesse de corrosion moyenne en épaisseur par unité de temps. Les épaisseurs de CPD varient de 30 à 100 μm ce qui conduit à des vitesses de 0,08 $\mu\text{m}/\text{an}$ à 0,25 $\mu\text{m}/\text{an}$ sur 400 ans d'altération (cf. méthodologie 1.3) en bonne corrélation avec la littérature (Neff 2003, Saheb 2009).

Annexe 16 : constantes thermodynamiques de la nontronite provenant du Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM)

Mineral species	Formula							
Nontronite(Nau2)	$\text{Ca}_{0.247}\text{K}_{0.02}(\text{Si}_{3.458}\text{Al}_{0.542})(\text{Fe}_{1.688}\text{Al}_{0.276}\text{Mg}_{0.068})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$							
Mineralogy								
Family: Montmorillonite Group								
Space group: Monoclinic - Prismatic HM symbol (2/m) Space Group: C 2/m								
Dana class: 71.3.1a.3VIII- 71 Phyllosilicate Minerals ; 71.3 Phyllosilicates Phyllosilicate Sheets of Six-Membered Rings with 2:1 clays ; 71.3.1a Smectite group (Dioctahedral Smectites)								
Geological context								
High temperature: Low temperature mineral. At higher temperatures(> 500C), detachment of (OH) ions takes place.								
Geological context: Nontronite has been formed by the alteration of eruptive igneous rocks. Nontronite is found both in mineral veins (often with opal and quartz) and as an alteration product of volcanic glasses.								
Thermodynamics								
Individual properties								
Molar weight: 419.803 g/mol	ΔG°_f : -4,684,785 J/mol <u>ref.</u>	S° : 332.75 J/mol/K <u>ref.</u>						
	ΔH°_f : -5,035,690 J/mol <u>ref.</u>	C_p : 335.15 J/mol/K <u>ref.</u>						
Reaction properties								
Chemical reaction: $\text{Nontronite(Nau2)} + 8.168\text{H}^+ + 1.832\text{H}_2\text{O} = 0.818\text{Al}^{+3} + 0.247\text{Ca}^{+2} + 1.688\text{Fe}^{+3} + 0.02\text{K}^+ + 0.068\text{Mg}^{+2} + 3.458\text{H}_4\text{SiO}_4$								
$\log_{10}(K_w) = A + B.T + C.T^{-1} + D.\log_{10}(T) + E.T^{-2}$ (with T expressed in Kelvin)								
A	B	C	D	E				
-1.32483352e+3	-2.17280786e-1	7.49249542e+4	4.76025928e+2	-3.40001138e+6				
Van t'Hoff								
@ 25°C, 1 bar: $\log_{10}(K_w)$: 1.33								
ΔH°_f : -20,610 J/mol <u>ref.</u>								
T (°C) :	0	25	60	100	150	200	250	300
$\log_{10}(K_w)$:	4.34	1.33	-2.11	-5.28	-8.43	-11.11	-13.58	-15.99
Maier Kelley								
$C_p(T) = a + b \cdot 10^{-2}T + c \cdot 10^5 T^{-2}$ (with T expressed in Kelvin) <u>ref.</u>								
a: 383.85 J/mol/K								
b: 172.75 J/mol/K ²								
c: -89.08 J.K/mol								

Figure 146 : constantes thermodynamiques de la nontronite (BRGM)

Annexe 17 : Bilan de matière de l' « Expérience intégrale »

Le bilan de matière proposé ci-dessous permet de calculer la quantité de silicium et de fer consommée/restante en solution afin d'évaluer l'élément limitant pour la formation de nontronite. Le calcul est effectué à l'interface verre dopé/fer dans les zones A et B de l'expérience intégrale, et les distances considérées (longueur, largeur, distance verre/fer) correspondent sont celles de la Figure 22.

Altération du verre

L'altération du verre libère du silicium et du fer. En considérant seulement l'interface verre dopé/fer (Figure 22) éloignés de 400 μm (distance notée $d_{v/f}$), une longueur de verre de 5 mm (l), une profondeur unitaire (prof) de 1 mm et une épaisseur d'altération (ep) de 10 μm , le volume de verre altéré, noté $V_{\text{altéré}}$, est le suivant :

$$V_{\text{altéré}} = \text{prof} \times l \times ep = 1 \times 5 \times 10 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$$

En considérant la masse volumique du verre $\rho_{\text{verre}} = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-3}$ (Icenhower et Steefel 2015), (S Gin 2000), les pourcentages de Si et Fe contenus dans le verre sain mesurés expérimentalement (%Si et %Fe respectivement), la quantité de Fe et de Si relâchés ($Fe_{\text{relâché}}$ et $Si_{\text{relâché}}$) par l'altération du verre (notés $Si_{v \text{ relâché}}$ et $Fe_{v \text{ relâché}}$) est de :

$$Si_{v \text{ relâché}} = V_{\text{altéré}} \times \rho_{\text{verre}} \times \%Si = 5 \cdot 10^{-2} \times 2,7 \cdot 10^{-3} \times 0,26 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

$$Fe_{v \text{ relâché}} = V_{\text{altéré}} \times \rho_{\text{verre}} \times \%Fe = 5 \cdot 10^{-2} \times 2,7 \cdot 10^{-3} \times 0,03 = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

Corrosion du fer

Nous avons vu précédemment que la différence entre la zone A et la zone B de l'expérience intégrale était marquée par une différence d'épaisseur des PC.

- La zone B mesure 3 mm de long sur 10 μm d'épaisseur de PC. En tenant compte du volume de métal corrodé ($V_{\text{corrodé, zone B}}$) et de la masse volumique du fer de $7,87 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-3}$ (Lide 2005), la quantité de Fe relâchée par la corrosion de la zone B (notée $Fe_{\text{corr, zone B}}$) est de :

$$Fe_{\text{corr, zone B}} = V_{\text{corrodé, zone B}} \times \rho_{\text{fer}} = 1 \times 3 \times 0,01 \times 7,87 \cdot 10^{-3} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

- La zone A présente des épaisseurs de PC variables. Ainsi la surface totale de fer corrodée de la zone A a été déterminée de manière expérimentale (notée $S_{\text{corrodée, zone A}}$) selon le protocole détaillé dans la méthodologie. La quantité de Fe (notée $Fe_{\text{corr, zone A}}$) est de :

$$\begin{aligned} Fe_{\text{corr}_{\text{zone A}}} &= S_{\text{corrodée, zone A}} \times \text{Volume unitaire} \times \rho_{\text{fer}} = 1,8.10^{-1} \times 1 \times 7,87.10^{-3} \\ &= 1,4.10^{-3} \text{g} \end{aligned}$$

Par conséquent la quantité de fer totale relâchée par la corrosion (notée Fe_{corr}) est :

$$Fe_{\text{corr}} = Fe_{\text{corr}_{\text{zone B}}} + Fe_{\text{corr}_{\text{zone A}}} = 1,6.10^{-3} \text{g}$$

Consommation du silicium et du fer

- Dans la CA

Nous avons vu précédemment que la CA est constituée de Si reliés aux Zr constituant le gel, et de nontronite qui a précipité dans la porosité de ce gel. La masse volumique de la nontronite diffère de celle du gel. Elle est de $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$ pour la nontronite (Boslough, Weldon, et Ahrens 1980) tandis que celle du gel varie en fonction de la composition du verre, de la température et de la durée d'altération. Ainsi un gel desalcalinisé a une masse volumique inférieure à $1,9 \text{ g.cm}^{-3}$ (Rébiscoul et al. 2013), (Bernd Grambow 2006) qui tend vers $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le gel le moins dense (Rébiscoul et al. 2013). La part de SiO_2 amorphe, associée au gel, est de 13% contre 87% pour la nontronite. La teneur expérimentale en Si mesurée sur l'ensemble du gel et nontronite est de 17% (notée %Si).

En considérant une épaisseur de CA de $10 \mu\text{m}$ sur toute la longueur du verre conduisant à un volume de CA noté V_{CA} , la quantité de Si utilisée (notée Si_{CA}) correspond à la somme de Si contenu dans le gel et de Si formant la nontronite, soit :

$$Si_{\text{CA}} = Si_{\text{gel}} + Si_{\text{nontronite}} = 0,13 \times \%Si \times \rho_{\text{gel}} \times V_{\text{CA}} + 0,87 \times \%Si \times \rho_{\text{nontronite}} \times V_{\text{CA}}$$

$$Si_{\text{CA}} = 0,13 \times 0,17 \times 1,5.10^{-3} \times 0,05 + 0,87 \times 0,17 \times 2,3.10^{-3} \times 0,05 = 1,87.10^{-5} \text{g}$$

A l'inverse du Si, tout le Fe est contenu dans la nontronite (REF pourquoi pas Calas 2015, mais peut être que je le dis avant). La quantité de Fe utilisée (notée Fe_{CA}) est de :

$$Fe_{\text{CA}} = V_{\text{CA}} \times \%Fe \times \rho_{\text{nontronite}} = 0,05 \times 0,35 \times 2,3.10^{-3} = 4,0.10^{-5} \text{g}$$

- Dans les PC

La zone B ne contient pas de Si, contrairement à la zone A. Toutefois cette dernière n'a pas la même quantité de Si selon si il s'agit des PC de chukanovite ou de la nontronite. Par conséquent la surface de PC qui contiennent du Si (aux alentours de 17% massique, notée $S_{\text{nontronite PC}}$) a été déterminée selon le protocole décrit en méthodologie. Le Si contenu dans les PC, noté Si_{PC} , est donné par la relation :

$$\begin{aligned} \text{Si}_{\text{PC}} &= S_{\text{nontronite PC}} \times \text{volume unitaire} \times \% \text{Si} \times \rho_{\text{nontronite}} = 0,1 \times 1 \times 0,17 \times 2,3 \cdot 10^{-3} \\ &= 3,9 \cdot 10^{-5} \text{g} \end{aligned}$$

La quantité de Fe contenue dans la nontronite de la zone A est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} \text{Fe}_{\text{PC, zone A}} &= S_{\text{nontronite PC}} \times \text{volume unitaire} \times \% \text{Fe} \times \rho_{\text{nontronite}} = 0,1 \times 1 \times 0,39 \times 2,3 \cdot 10^{-3} \\ &= 9,0 \cdot 10^{-5} \text{g} \end{aligned}$$

La quantité de Fe contenue dans les carbonates de fer de la zone A est de :

$$\begin{aligned} \text{Fe}_{\text{PC bis, zone A}} &= S_{\text{carbonate}} \times \text{volume unitaire} \times \% \text{Fe} \times \rho_{\text{chukanovite}} \\ &= 4,9 \cdot 10^{-2} \times 1 \times 0,6 \times 3,6 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{g} \end{aligned}$$

La quantité de Fe contenue dans la sidérite de la zone B est de :

$$\text{Fe}_{\text{PC zone B}} = V_{\text{sidérite}} \times \% \text{Fe} \times \rho_{\text{sidérite}} = 0,03 \times 0,52 \times 3,8 \cdot 10^{-3} = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{g}$$

Bilan

La quantité de fer totale et de silicium totale utilisée pour former les PC et la CA est de :

$$\text{Fe}_{\text{totale}} = \text{Fe}_{\text{CA}} + \text{Fe}_{\text{PC, zone A}} + \text{Fe}_{\text{PC bis, zone A}} + \text{Fe}_{\text{PC, zone B}} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{g}$$

$$\text{Si}_{\text{totale}} = \text{Si}_{\text{PC}} + \text{Si}_{\text{CA}} = 5,77 \cdot 10^{-5} \text{g}$$

Par conséquent, il reste en solution :

$$\text{Fe}_{\text{restant}} = \text{Fe}_{\text{V relâché}} + \text{Fe}_{\text{corr}} - \text{Fe}_{\text{totale}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{g}$$

$$\text{Si}_{\text{restant}} = \text{Si}_{\text{V relâché}} + \text{Si}_{\text{solution COx}} - \text{Si}_{\text{totale}} = -2,2 \cdot 10^{-5} \text{g}$$

Avec une concentration en Si de l'eau du COx en équilibre avec l'argilite fixée à 10 mg/l (REF)

$$\text{Si}_{\text{solution COx}} = V_{\text{solution}} \times [\text{Si}]_{\text{eq}} = 1 \times \text{prof} \times d_{\text{V/f}} \times [\text{Si}]_{\text{eq}} = 5 \times 1 \times 0,4 \times 10^{-8} = 2 \cdot 10^{-8} \text{g}$$

La valeur négative de la quantité Si restante, de $-2,2 \cdot 10^{-5}$ g en solution, indique qu'il ne reste plus de silicium en solution, aux approximations de calcul près. C'est-à-dire que la totalité du silicium relâché par l'hydrolyse du verre est utilisée pour former la nontronite des PC et de la CA, et le gel. Le fer quant à lui reste présent, en excès. Toutefois les limites de ce calcul sont multiples. En effet le bilan de matière est effectué en conditions statiques dans un volume unitaire, et exclu par conséquent le phénomène de convection. De plus, la surface observée se limite à l'interface verre dopé/fer, en faisant l'approximation que le silicium réagit qu'avec les ions fer présents à cet interface sans que le Si ne migre ailleurs dans l'échantillon. Par ailleurs, il est censé rester en permanence du Si en

solution du COx qui, en équilibre avec l'argilite environnant, se maintient à sa valeur de 10 mg/l (Gaucher et al. 2009). Par ailleurs, le chapitre précédent nous informait que seulement 1/3 du Si de la CA et des PC provenait du verre. Ce bilan de matière est par conséquent imprécis puisqu'il explique qu'à lui seul le Si issu du verre permet de former la CA et les PC, sans tenir compte que 2/3 du silicium de la CA et des PC proviennent d'une autre source.

A noter que l'analyse de la composition de la solution après altération aurait été d'une aide précieuse pour affiner ce bilan de matière.

Le bilan de matière n'a pu être fait que sur l'« expérience intégrale ». C'est le système qui s'y prêtait le plus. En effet les systèmes «MCO-10E3» et « MVE » sont constitués de poudre de verre et de poudre de verre + poudre de fer respectivement, rendant le travail trop fastidieux. Le système EDF quant à lui ne possède pas de phyllosilicate dans la CA et la quantité de Si dans les PC est minime c'est pourquoi l'intérêt du bilan de matière est très limité.