

# Etude des mécanismes d'altération des verres nucléaires sous radiolyse alpha et en conditions environnementales

Trilce de Echave

#### ► To cite this version:

Trilce de Echave. Etude des mécanismes d'altération des verres nucléaires sous radiolyse alpha et en conditions environnementales. Autre [cond-mat.other]. Université Montpellier, 2018. Français. NNT: 2018MONTS051. tel-02122250

## HAL Id: tel-02122250 https://theses.hal.science/tel-02122250

Submitted on 7 May 2019  $\,$ 

**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 POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

**En Physique** 

École doctorale I2S

Unité de recherche CEA, DEN, DE2D, SEVT, LMPA

# ÉTUDE DES MECANISMES D'ALTERATION DES VERRES NUCLEAIRES SOUS RADIOLYSE ALPHA ET EN CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES

### Présentée par Trilce DE ECHAVE Le 08 Novembre 2018

Sous la direction de Stéphane GIN

Devant le jury composé de

Nicolas DACHEUX, Professeur, Université de Montpellier		Président du Jury
Delphine NEFF, Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay		Rapporteur
Abdesselam ABDELOUAS, Professeur, École des Mines de Nantes		Rapporteur
Agnès GRANDJEAN, Directrice de recherche, CEA Marcoule		Examinatrice
Kastriot SPAHIU, Professeur associé, SKB/Université Technologiqu	e de Chalmers (Suède)	Examinateur
Magaly TRIBET, Ingénieur-Chercheur, CEA Marcoule		Encadrante
Stéphane GIN, Directeur de recherche, CEA Marcoule		Directeur de thèse





#### Remerciements

Ces 3 années de thèse ont été très enrichissantes scientifiquement ainsi que personnellement et n'a été possible que grâce au soutien et savoir de plusieurs personnes. Je tiens donc à remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai partagé cette aventure.

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du Laboratoire des Matériaux et Procédés Actifs au CEA de Marcoule. Je tiens donc à remercier Christophe Jégou ainsi que Sylvain Peuget de m'avoir accueillie dans leur laboratoire ainsi que de m'avoir suivie pendant ce projet. Je vous remercie des discussions, ainsi que du temps que vous m'avez accordé.

Je remercie Delphine Neff et Abdesselam Abdelouas d'avoir accepté de juger mon travail avec beaucoup de précision en tant que rapporteurs. Merci aussi à Nicolas Dacheux d'avoir accepté la présidence de ce jury et d'avoir pris le temps de commenter ce manuscrit. Je voudrais aussi remercier Agnès Grandjean ainsi que Kastriot Spahiu, examinateurs de ce travail, pour vos commentaires et discussions au cours de la soutenance.

Cette thèse a été dirigée par Stéphane Gin : je voudrais ainsi te remercier pour tous les échanges au cours de ces trois années, ainsi que pour tes conseils. Nos discussions m'ont toujours poussé à aller plus loin dans les raisonnements et de m'améliorer scientifiquement. Merci beaucoup pour ta gentillesse ainsi que pour ta bonne humeur à chaque fois que je passais par ton bureau.

Ce travail de thèse a également été encadré au quotidien par Magaly Tribet. Je tiens à te remercier pour ta gentillesse, ta générosité ainsi que ta présence : tu as été toujours disponible pour moi, pendant les expériences ainsi que pendant la rédaction. Je ne pourrais jamais te remercier assez. J'ai passé de très bon moment avec toi, et je te remercie pour ta confiance pour mener ce projet.

Je voudrais aussi remercier les personnes qui m'ont encouragée à poursuivre en thèse pendant mes stages. Un grand merci à Stéphane Gavarini et Nathalie Millard-Pinard de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon pour m'avoir motivée à poursuivre une aventure comme celle-ci.

Mon laboratoire d'accueil a rendu cette expérience encore plus agréable. Je tiens donc à remercier tout le LMPA pour leur accueil. Tout d'abord, le laboratoire L30 pour leur conseil et leur disponibilité à mener avec moi les expériences. Un grand merci à Philippe qui m'a aidée à mettre en place mes expériences au mieux et m'a transmis son savoir-faire sur l'utilisation des boîtes à gants en actif. Un grand merci à Caroline et Nathalie qui m'ont permis d'avoir au plus vite les résultats nécessaires pour que cette thèse se déroule au mieux. Et surtout à Véronique, avec qui j'ai partagé toute la mise en place de mes expériences en actif et qui a permis aussi que les expériences se déroulent dans les meilleures conditions.

Je voudrais aussi remercier tout le C18 et C19 qui ont fait tout le possible pour m'aider à mieux mener ce projet (surtout les derniers moi). Merci à Bruno qui a fait tout le possible pour que les expériences aboutissent. Et merci à Maxime, Loïck et Julien : j'ai beaucoup apprécié les moments de partages entre chaque acquisition. Merci beaucoup à tous d'avoir été disponible dans les moments les plus critiques.

Je voudrais aussi remercier Manu, du laboratoire L29, d'avoir fait l'impossible pour acquérir les images MEB dans un temps très restreint et avec un appareil un peu grincheux. Surtout je voudrais remercier Jean-Marc pour sa disponibilité et son aide lors des acquisitions aux différents MEB au cours de ces trois années. Merci beaucoup d'avoir partagé ton savoir-faire sur cette technique d'analyse qui m'a toujours fascinée.

Un grand merci aux collègues des bureaux « en haut » : Sandrine, merci pour ton soutien pendant ces trois années. Et un grand merci à tous ceux qui sont partis avant moi et avec qui j'ai partagé une partie de cette aventure.

Même si cette thèse était rattachée au laboratoire LMPA, je voudrais aussi remercier tout le laboratoire non radioactif, LCLT, dans lequel j'ai passé beaucoup de temps. Je remercie Frédéric Angéli de m'avoir accueillie dans son laboratoire. Un grand merci à Florence pour sa disponibilité dans les laboratoires et à Pierre, Patrick et Nicole pour nos échanges scientifiques ainsi que pour votre aide (surtout pour la modélisation). Je tiens plus précisément à remercier Maxime de sa gentillesse, sa disponibilité, et sa bonne humeur. Merci beaucoup pour ton aide au cours de ces trois années et pour tout tes conseils. Même si je ne faisais pas partie du laboratoire vous m'avez tous accueillie comme un de vous.

J'ai aussi passé beaucoup de temps dans le laboratoire de polissage. Merci Thierry et Sylvain des bons moments qu'on a passés ensemble, ainsi que des conseils lors des longues journées de polissages. Je tiens aussi à remercier le laboratoire de microscopie de m'avoir accordé le temps nécessaire pour faire mes analyses : merci Lionel et Sylvain. Un grand merci à Martiane qui a toujours trouvé le temps pour m'aider à faire les analyses aux MET à Marseille, ainsi qu'à Jean Robert et Gauthier d'avoir trouvé le temps pour passer mes échantillons radioactifs.

Une petite pensée aux thésards des trois laboratoires. Pour les tout nouveaux, Célia, Nicolas et Mélanie : Profitez bien... vous êtes au début d'une belle aventure (parfois dure... mais super !). Pour les plus « vieux », Thibault, Sathya, Leila, Amreen : Bon courage !!! :) Et une petite mention spéciale à Valentin, mon collège de bureau (...et de soirée) : merci beaucoup pour tout, surtout cette dernière année. C'était super d'avoir partagé le bureau ensemble (même si on a passé plus d'heures dans les labos que dans les bureaux). Profite bien de cette dernière année ! :)

Je tiens aussi à remercier tous les « anciens » thésards du labo qui sont déjà partis et avec qui j'ai partagé une partie de cette aventure. Une spéciale dédicace « aux copains apéro » à Avignon, Sarah, Paul, Fabien, Valentin, Victor et Gaelle : mon séjour au « sud » n'aurait jamais été aussi bien sans vous. Et merci au Pérou de s'être qualifié à la coupe du monde...la rédaction de ce manuscrit ne se serait pas déroulée de la même manière. :P

Je terminerai en remerciant ma famille. Merci d'être venu nombreux jusqu'ici pour me soutenir : 12 000 km ça compte ! Un grand merci à mes parents de m'avoir toujours soutenue, de près et de loin, de m'avoir fait confiance tout au long de mon parcours et de toujours être disponible pour moi. Merci à ma grande sœur de ton soutien et des nombreux voyages Paris-Avignon qui ont permis qu'on soit proche l'une de l'autre pendant ces 3 années. Enfin, je voudrais remercier de tout mon cœur mon amoureux, qui a dû me supporter pendant toutes ces 3 années et qui a réussi à rester calme : ton soutien ainsi que ton humour m'ont toujours donné un petit sourire qui illuminait mes jours.

#### Résumé

Ce travail de thèse s'intéresse à l'altération des verres nucléaires, et plus précisément à la durabilité du verre de référence SON68, dans un système complexe simulant les conditions du stockage géologique profond. L'approche repose sur une complexification progressive du système afin de mieux comprendre les mécanismes régissant l'altération du verre irradiant au contact de l'eau du site (eau du Callovo-Oxfordien) et en présence de fer simulant le surconteneur.

Dans un premier temps, l'étude se focalise sur l'effet de l'eau souterraine sur l'altération du verre de référence non radioactif dans le régime de vitesse résiduelle à 70°C. Les résultats montrent que le magnésium présent dans l'eau contribue, au-dessus d'un pH seuil, à former des phyllosilicates magnésiens au détriment du gel passivant, ce qui induit une augmentation de l'altération du verre. Cette étude confirme des travaux antérieurs et apportent de nouvelles données à 70°C.

Par la suite, une source de fer est introduite dans le système (verre non radioactif – eau du COx) afin de simuler la présence du surconteneur. Les expériences sont menées en milieu anoxique sur des monolithes de verre et de fer, mis en regard et séparés d'environ 80 µm, puis immergés dans l'eau du COx à 70 et 90°C. Dans ces conditions, il est observé que la température n'induit qu'un faible impact sur les cinétiques et les réactions qui contrôlent l'altération du verre. La corrosion du fer conduit principalement à la précipitation de sidérite (carbonate de fer au degré d'oxydation II) et d'aragonite (carbonate de calcium). Par ailleurs, une altération du verre plus importante en présence de fer est observée. La cause la plus probable est la précipitation de silicates de fer, qui, comme les silicates magnésiens, se forment au détriment du gel passivant. Ces phases ont été identifiées principalement au degré d'oxydation III, indiquant ainsi une oxydation du fer proche du verre. Dans ce cas, la précipitation de silicates magnésiens est inhibée et seuls des silicates de fer précipitent.

Enfin, l'influence de l'irradiation sur le comportement du verre a été étudiée. La radiolyse de l'eau devant produire des espèces oxydantes comme  $H_2O_2$  à l'interface verre/eau, une première étude s'est focalisée sur l'altération du verre dans l'eau du COx en présence de  $H_2O_2$  dans le régime de vitesse résiduelle. Les résultats montrent que la décomposition de cette espèce à la surface des grains de verre semble avoir un impact local en favorisant la précipitation de silicates magnésiens et, par conséquent, en augmentant l'altération du verre. Cet effet est immédiat et ne se produit que très localement sur les grains en surface du réacteur. Mais, globalement, les données montrent que cette espèce n'a pas un impact significatif sur l'altération du verre dans le régime cinétique résiduel et pour la géométrie considérée.

Ce travail s'achève par la réalisation de deux expériences d'altération d'un verre radioactif, dopé en <sup>238</sup>Pu, et altéré dans l'eau du COx à 70°C en présence de fer, en suivant une géométrie similaire à celle conduite sur le verre non radioactif. Les caractéristiques du verre permettent de s'intéresser à l'effet du débit de dose  $\alpha$ . Par rapport aux témoins non radioactifs, une plus forte oxydation du fer est mise en évidence, avec principalement des précipités de goethite et de ferrihydrite, oxydes de fer au degré d'oxydation III. Cette précipitation de phases oxydées peut s'expliquer par la réaction entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe qui favoriserait l'oxydation du Fe<sup>II</sup> en Fe<sup>III</sup>. Sur la base des analyses de solution et des premières observations par MEB, il semble que les épaisseurs de verre altéré soient globalement similaires en présence d'un champ d'irradiation  $\alpha$  et dans le milieu non radioactif témoin. Néanmoins, des caractérisations complémentaires du solide devront être réalisées afin de mieux comprendre les processus limitants.

#### Abstract

This work intends to provide a better understanding of the alteration of R7T7-type nuclear waste glass in a complex environment such as the deep geological repository. This approach aims to progressively complexify the glass leaching environment in order to better understand the mechanisms involved on the alteration of a radioactive glass in contact with the Callovo-Oxfordian groundwater (COx groundwater) and an iron source, simulating the glass carbon steel overpack.

First, the study focusses on the impact of groundwater on the glass alteration under the residual rate regime at 70°C. Results show that magnesium present in the Callovo-Oxfordian groundwater contributes, over a pH threshold, to the precipitation of magnesium phyllosilicates consuming the passivating gel and thus increasing the glass alteration. This work confirms previous studies and brings new data at 70°C.

Thereafter, an iron source was introduced in the leaching environment (glass – COx groundwater) in order to simulate the carbon steel overpack. The experiments were performed in an anoxic environment with a glass monolith and an iron foil, facing each other with an 80  $\mu$ m gap, and then immerged in the COx groundwater at 70 and 90°C. On these conditions, a weak impact of the temperature was perceived on the kinetics and the reactions controlling glass alteration. The iron corrosion led mainly to the precipitation of siderite (an Fe<sup>II</sup>-carbonate) and aragonite (a calcium carbonate). Furthermore, an increase of glass alteration was observed while using an iron foil. The main cause explaining this phenomenon is the formation of iron silicates, as seen with magnesium silicates, precipitating at the expense of the passivating gel. These phases were identified mainly at the oxidation state III, indicating an iron oxidation near the glass. It should be noted that in this case, magnesium precipitation is suppressed and only iron silicates precipitate.

Finally, the influence of irradiation on glass alteration was studied. Water radiolysis induces the production of oxidizing species such as  $H_2O_2$  at the glass/water interface. Therefore, a first study focused on glass alteration in the COx groundwater in the presence of  $H_2O_2$  under the residual rate regime. Results showed that this specie decomposition was higher at the surface of the glass grains and seemed to have a very local impact, favouring the magnesium silicate precipitation and the enhancement of glass alteration. This prompt effect was only observed locally on grains at the surface of the reactor. However, globally, the data showed that  $H_2O_2$  does not have a significant impact on glass alteration in this residual rate regime and this geometry.

At last, this work came to experiments using a radioactive glass, doped with <sup>238</sup>Pu, altered in the COx groundwater at 70°C in the presence of an iron source, and using the same geometry than the one conducted with the non-radioactive glass. The glass characteristics allowed us to focus only on the  $\alpha$ -dose rate effect. Comparing with the non-radioactive reference, a higher iron oxidation was noticed, with the precipitation of iron oxides at the oxidation state III, such as goethite and ferrihydrite. This can be explained by the reaction between H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and iron, favouring the oxidation of Fe<sup>II</sup> to Fe<sup>III</sup>. From solution analysis and the first SEM observations, it seems that globally, the glass alteration thickness is the same regardless the  $\alpha$ -irradiation field. Nevertheless, supplementary data on solid characterisations must be performed in order to understand and be conclusive about the mechanisms involved on the glass alteration mechanisms under these conditions.

#### Resumen

El objetivo de este trabajo de tesis doctoral es de contribuir en la investigación sobre la disolución de los residuos nucleares vitrificados procedentes del reproceso del combustible usado (vidrios borosilicatados franceses llamados R7T7) en entornos complejos que imitan el almacenamiento geológico profundo utilizado en Francia. Este concepto se basa en la interposición de barreras múltiples, ya sean fabricadas por el hombre (vidrio, sobre-contenedor de hierro) y/o naturales (arcilla del Callovo-Oxfordian), entre el residuo y la biósfera. Esto permite el aislamiento y la retención de estos residuos de modo que no supongan, en ningún momento, un riesgo para el ser humano o el medio ambiente. De esta manera, para acceder a una mejor comprensión de los mecanismos involucrados en la disolución de los vidrios radioactivos en contacto del agua subterránea (agua del Callovo-Oxfordian) y en presencia de hierro representando el sobre-contenedor, este trabajo se focaliza en un aumento progresivo de la complejidad del sistema estudiado.

En primer lugar, este estudio se enfoca en el impacto del agua subterránea sobre la disolución de un vidrio de referencia no radioactivo llamado SON68 a una temperatura de 70°C. Los resultados muestran que el magnesio que proviene del agua subterránea contribuye, por encima de un pH fijo, a la formación de filosilicatos de magnesio consumiendo el gel pasivante que se forma en la superficie del vidrio, aumentando así la alteración del vidrio. Este trabajo confirma los estudios realizados anteriormente y aporta nuevos datos a una temperatura de 70°C.

Posteriormente, se introdujo hierro en el sistema (vidrio de reproceso no radioactivo – agua subterránea) con el objetivo de imitar la presencia del sobre-contenedor. Los experimentos se realizaron en un ambiente anóxico creando modelos "monolito de vidrio – lámina de hierro", posicionados frente a frente y separados de aproximadamente 80 µm, para luego ser sumergidos en el agua del Callovo-Oxfordian a 70 y 90°C. En estas condiciones, se observó que la temperatura no tiene un impacto importante en las cinéticas y las reacciones que controlan la disolución del vidrio. El hierro se oxida formando principalmente la siderita (Fe<sup>II</sup>CO<sub>3</sub>) y la aragonita (CaCO<sub>3</sub>). Por otro lado, se observa una alteración del vidrio más importante en presencia del hierro que en ausencia de éste. La causa más probable es la precipitación de silicatos de hierro que, así como los silicatos de magnesio, se forman consumiendo el gel pasivante. Estos precipitados han sido identificados principalmente con un grado de oxidación Fe<sup>III</sup>, indicando así una oxidación del hierro cerca del vidrio. En este caso, sólo los silicatos de hierro precipitan.

Finalmente, esta investigación se orienta sobre los efectos inducidos por la radiación del vidrio. Debido que la radiólisis del agua produce diferentes especies oxidantes como  $H_2O_2$  en la interfaz vidrio/agua, en un inicio, el trabajo se focaliza en la alteración de un vidrio no radioactivo en el agua del Callovo-Oxfordian conteniendo  $H_2O_2$ . Los resultados muestran que la descomposición de esta especie en la superficie del vidrio parece tener un impacto local, favoreciendo así la precipitación de silicatos de magnesio y, por consecuencia, la alteración del vidrio. Este efecto es inmediato y se produce sólo en los granos de vidrio que se encuentran en la superficie. Sin embargo, en general, los datos muestran que, en la geometría escogida, esta especie no tiene un impacto significativo en la disolución general del vidrio.

Nuestra investigación termina con experimentos que alteran el vidrio de reproceso radioactivo, conteniendo <sup>238</sup>Pu, frente a una lámina de hierro, en el agua del Callovo-Oxfordian a 70°C. Las características de este vidrio nos permiten de interesarnos sólo en el efecto de la radiación con una tasa de dosis  $\alpha$  de 3,4 kGy.h<sup>-1</sup>. En este caso, los resultados muestran que la oxidación del hierro es más importante y se identifican principalmente precipitados de goethita y ferrihidrita, óxidos de hierro (III). Esto se explica gracias a la reacción entre el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el hierro, oxidando así Fe<sup>II</sup> en Fe<sup>III</sup>. Sobre la base de los análisis de la solución y de las primeras observaciones por microscopía, el espesor de la capa alterada es globalmente similar en los dos casos. Sin embargo, caracterizaciones suplementarias deben ser realizadas con el fin de comprender los procesos que limitan la alteración de este vidrio.

## Table de Matière

Ren Res Abs	IERCIEMEN UME TRACT	TS	I III IV
Res	UMEN		V
TAE	BLE DE MA	ATIERE	VII
LIST	E DES FIG	GURES	XIII
LIST	E DES TA	BLEAUX	XXII
INT	RODUCTI	ON GENERALE	1
СН	APITRE 1 E	TAT DE L'ART ET POSITIONNEMENT DE L'ETUDE	7
1. 2.	LE STOC	KAGE GEOLOGIQUE PROFOND	9
	2.1. CINE	ETIQUES ET MECANISMES D'ALTERATION DU VERRE	
	2.1.1.	L'interdiffusion	12
	2.1.2.	Vitesse initiale de dissolution V <sub>0</sub> et hydrolyse	13
	2.1.3.	Chute de vitesse et formation d'un gel d'altération	13
	2.1.4.	Vitesse résiduelle	14
	2.1.5.	Reprise d'altération	15
	2.2. Imp	ACT DE L'IRRADIATION SUR LES CINETIQUES D'ALTERATION DU VERRE	15
	2.2.1.	L'interdiffusion	16
	2.2.2.	Vitesse initiale et hydrolyse	16
	2.2.3.	Chute de vitesse	17
	2.2.4.	Vitesse résiduelle	
<b>3.</b>	<b>Altera</b> 3.1. L'ea	tion du verre dans l'eau souterraine u du Callovo-Oxfordien	<b>20</b> 20
	3.1.1.	Origines	20
	3.1.2.	Composition synthétique	20
3	3.2. INFL	UENCE DE L'EAU DU CALLOVO-OXFORDIEN SUR LES CINETIQUES D'ALTERATION DU VERRE	21
	3.2.1.	Vitesse initiale	21
	3.2.2.	Chute de vitesse et vitesse résiduelle	23
	3.2.	2.1. Observations générales	23

		3.2.2	2.2.	Le	s sili	cates	s mag	gnési	ens .									23
		3.2.2	2.3.	Me	écan	isme	es mi	s en j	eu									24
	3.3.	ΙΜΡΑ	ст с	DE	l'irr		TION	SUR	LES	CINETI	QUES	D'ALT	ERATION	I DU	VERRE	EN	COND	ITIONS
	ENVIR	ONNEN	1ENT/	ALES														25
	3.	3.1.	Eaux	x en	nviro	nnen	nent	ales .										25
	3.	3.2.	Prés	senc	ce de	e mat	téria	ux d'e	envir	onnem	nent .							
	3.4.	Сом	PORTI	EME	INT D	ES AC	TINID	ES										
4.	A	LTERAT		DU V	ERRE	EN PI	RESEM	ICE DE	FER.	•••••		•••••	•••••	•••••		•••••	•••••	28
	4.1.	CORR	OSIO	N DU	U FER	EN C	ONDI	TION E	DE STO	OCKAGE								
	4.	1.1.	Gen	iera	lites				······									
		4.1.1	1.	0	orros	ion d	lu fei	r en r	niliei	u aquei	ux							
		4.1.1	2.	Pro	odur	ts de	corr	osior	۱	·····	•••••							
	4.	1.2.	Nati	ure	des	prod	uits	de co	rrosi	ion atte	endus	en co	ndition	de si	оскаде			29
	4.2.		ANISM	MES	ASSO	CIES L	ORS [		LTERA	ATION DU	J VERR	E						
	4.	2.1.	Sorp	ptio	n du	SILICI	ium s	sur le	s pro	oduits d	le cor	rosion						30
	4.	2.2. วว	Prec	cipit or d	atio	n des		ates	de le	er								
	4. 12	2.3.								IUII								ככ רכ
	4.5. 1	11VIPU 2 1	Imn		du r	atio			T DES	ESSAIS								
	4. 4	3.1.	Imp	act	de la	a dist	ance	Verr	 .е. — F	 Fer ou \	/erre	– proc	luit de	corro	sion di	ı fer		38
	4	3.2.	Imp	act	de la	a nati	ure o	le la s	sour	re de fe	r ۲	proc	une de	corre	Sien at			39
5.	M		SATIO	DN DI	E L'AI	LTERA			ERRE.									40
	5.1.	Pren	1IERS	MOI	DELES	s d'al	TERA	TION	DES VI	ERRES								40
	5.2.	Effet	r d'ur	NE B	ARRI	ERE D	IFFUS	IONNE	ELLE D	OU GEL								41
	5.3.	BILAN	1 HIST	TORI	QUE	DES D	IFFER	ENTS I	MODE	ELES								41
	5.4.	LE MO	ODELE	e GF	RAAL													42
6.	В	LAN ET	PRES	SENT	ΑΤΙΟ	N DE	l'etu	DE	•••••	•••••		•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	44
7.	R	FEREN	CES –	- Сн	APITI	RE 1 .	•••••	•••••	•••••	•••••		•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	46
Cł	IAPITE	RE 2 M	IETH	IOD	οιο	GIE E	ET PF	юто	COL	ES EXPI	ERIM	ENTAL	JX					55
1.	IN Dr	TRODU		N			•••••	•••••	•••••	••••••	•••••	•••••	•••••	•••••	••••••	•••••	•••••	57
۷.	2.1.	VERR	E NOI	N RA		CTIF .	••••••	••••••	••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	·····				••••••••••••••••••••••••••••••••••••••		••••••	••••••••	
	2.	1.1.	Com	npos	sitio	ns												58
	2.	1.2.	Elab	oora	tion	des	verre	es										59
	2.	1.3.	Prép	para	ation	de la	а роі	udre	de ve	erre								59

2.1.4.	Préparation des monolithes de verre	59
2.2. Ver	RRE RADIOACTIF, DOPE EN EMETTEUR A	60
2.2.1.	Historique	60
2.2.2.	Préparation des monolithes de verre	62
3. Essais	DE LIXIVIATION	64
3.1. EAU	J SYNTHETIQUE DU CALLOVO-OXFORDIEN	64
3.2. Alt	FERATION DES VERRES DANS L'EAU DU CALLOVO-OXFORDIEN	65
3.2.1.	Mode statique	65
3.2.2.	Mode pseudo-dynamique	66
3.2.3.	Bilan des expériences	68
3.3. INT	ERACTION VERRE — FER	69
3.3.1.	Source de fer	69
3.3.2.	Altération du verre non radioactif en présence de fer	69
3.3	3.2.1. Pré-corrosion du fer	69
3.3	3.2.2. Altération du verre en présence de fer	70
3.3.3.	Altération du verre radioactif en présence de fer	71
3.3	3.3.1. Dispositif expérimental	71
3.3	3.3.2. Mise en place expérimentale	72
3.3.4.	Bilan des expériences d'interaction Verre - Fer	74
4. CARAC	TERISATION DU LIXIVIAT	75
4.1. TEC	CHNIQUES MISES EN ŒUVRE	75
4.1.1.	pH-métrie et potentiométrie	75
4.1.2.	ICP-AES	75
4.1.3.	Chromatographie ionique	76
4.1.4.	Spectrométrie UV-visible	76
4.1.5.	Radiométrie	76
4.2. TRA	AITEMENT DES DONNEES	77
<b>5. ANALY</b> 5.1. MI	SE DU SOLIDE	<b>79</b> 79
5.1.1.	Microscopie électronique à balayage	79
5.1.2.	Microscopie électronique en transmission	79
5.2. Spe	ectroscopie Raman	80
6. BILAN	DE LA DEMARCHE EXPERIMENTALE	81
7. REFERE	ENCES – CHAPITRE 2	82

#### CHAPITRE 3 EFFET DE L'EAU DU COX SUR L'ALTERATION D'UN VERRE NON RADIOACTIF A 70°C....83

1.	INTRO	DUCTION	85
2.	RESULT	FATS	86
	2.1. City	Effect de Koev du COV en mede stations	
	2.1.1.	Effet de l'eau du COX en mode statique	
	2.1.2.	Effet de l'eau du COx en mode statique	90
	2.2. Mo	DRPHOLOGIE DE LA POUDRE DE VERRE ALTERE	95
3.		SION	<b>100</b>
	3.1. INF		100
	3.2. KU	LE DU MAGNESIUM DANS L'ALTERATION DU VERRE	100
	3.2.1.	Incorporation du magnesium dans la couche d'alteration	101
	3.2.2.	Les silicates magnésiens	101
	3.2	2.2.1. pH de précipitation	101
	3.2	2.2.2. Consommation du magnésium	102
	3.2	2.2.3. Identification des phases secondaires Si-Mg	104
	3.3. Me	CANISMES MIS EN JEU	106
	3.3.1.	Un effet d'affinité	106
	3.3.2.	Un effet de diffusion	106
	3.3.3.	Bilan	107
	3.4. Imi	PACT D'UN RENOUVELLEMENT DE LA SOLUTION	109
4.	BILAN	ET CONCLUSION DU CHAPITRE <b>3</b>	110
5.	REFERE	ENCES - CHAPITRE 3	111
Cł	APITRE 4	IMPACT DU FER SUR L'ALTERATION D'UN VERRE SON68 NON RADIOACTIF	115
1.	INTRO	DUCTION	117
2.	RESULT	rats	
	2.1. IMI	ACT DE LA PRESENCE DE FER	119
	2.2. IMI	PACT D'UNE PRE-CORROSION DE LA LAME DE FER	121
	2.2.1.	Etape de pré-corrosion	122
	2.2.2.	Altération du verre en fonction de la source de fer	124
	2.3. Im	PACT DE LA TEMPERATURE DE LIXIVIATION	127
	2.4. Imi	PACT DE LA DUREE DE LIXIVIATION	132
3.	Discus	SSION	137
	3.1. Co	RROSION DE LA LAME DE FER	137
	3.2. LA	COUCHE D'ALTERATION DU VERRE	138

	3.2.3. Incorporation du fer dans la couche d'altération	141
3.	3. PRECIPITATION DES PHASES SECONDAIRES	142
	3.3.1. Silicate de magnésium	142
	3.3.2. Silicates de fer	143
4.	BILAN ET CONCLUSION DU CHAPITRE 4	145
5.	References – Chapitre 4	147
	PITRE 5 EFFET DE L'IRRADIATION A SUR L'ALTERATION DU VERRE SON68 EF	1 MILIEU 151
1.	INTRODUCTION	153
<b>2</b> .	ALTERATION DU VERRE SON68 EN PRESENCE DE H2O2	
2.	CINETIQUES D'ALTERATION DU VERRE	
2.	2. MORPHOLOGIE DE LA COUCHE D'ALTERATION	159
2.	<ol> <li>BILAN SUR L'EFFET DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> SUR L'ALTERATION DU VERRE</li> </ol>	164
<b>3.</b> ч	ALTERATION DU VERRE SON68 DOPEE A EN CONDITIONS PROCHE DU STOCKAGE	<b>166</b> 166
5.	3.1.1 Couche d'altération du verre	166
	2.1.2 Correction du for	172
2		1/2 175
5.	2. ALTERATION DU VERRE RADIOACTIF	1/3 175
	3.2.1. Evolution des elements en solution	1/5
	3.2.2. Comportement du plutonium	
	3.2.3. Morphologie de l'échantillon après altération	178
3.	3. BILAN SUR L'EFFET DE L'IRRADIATION A LORS DE L'ALTERATION DU VERRE EN PRESENCE DE FER	188
4. 5	CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5	192 102
5.	REFERENCES - CHAPITRE 5	193
CONG	CLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	197
ANNI	EXES	203
1.	ANNEXE 1 : RESULTATS DES EXPERIENCES REALISEES DANS L'EAU PURE	······
1.	2. Experience EP-R	
2	ANNEXE 2 · RESULTATS DES EXPERIENCES REALISEES DANS L'EALL DU COX	IV
2.	1. EXPERIENCE COX-S	IV
2.	2. Experience COx-R1	VI
2.	3. Experience COx-R2	VIII
3.	Annexe 3 : Resultats des experiences realisees dans l'eau du COx et $H_2O_2$	x

5.	AN	INEXE 5 : MODELISATION COX-R1 ET COX-R2	xviii
	4.2.	CONCENTRATIONS EN SOLUTION OBTENUS PAR ICP-AES NORMALISEES (EN MG.L <sup>-1</sup> )	XVII
	4.1.	CONCENTRATIONS MESUREES EN MG.L <sup>-1</sup>	xv
4.	AN	INEXE <b>4</b> : RESULTATS DES EXPERIENCES REALISEES AVEC LE VERRE <b>SON68</b> DOPE EN <sup>238</sup> PU	xv
	3.3.	EXPERIENCE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> COX DOPEE	. xIII
	3.2.	EXPERIENCE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> COX NON DOPEE	XII
	3.1.	EXPERIENCE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EP	X

# Liste des Figures

## Chapitre 1 Etat de l'art et positionnement de l'étude

Figure 1.1 – Evolution du débit de dose d'un verre R7T7 en fonction du temps calculé par décroissance isotopique
à l'aide du logiciel CALDERA pour un verre actuel (Spécification 300AQ60)
Figure 1.2 – Schéma du principe des installations de stockage de déchets radioactifs de haute activité dans la
roche du Callovo-Oxfordien (haut) et dans des alvéoles pour les déchets de Haute Activité (HA) (droite).
Coupe d'une alvéole après stockage du colis nucléaire HA d'après (ANDRA, 2005) (ANDRA, 2012) (gauche).
Figure 1.3 - Evolution du potentiel d'oxydoréduction des conditions d'enfouissement dans le site de Bure en
fonction du temps (Saheb, 2009) 11
Figure 1.4 – Représentation schématique de l'évolution de la vitesse d'altération d'un verre silicaté 12
Figure 1.5 – Cliché en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'un échantillon de verre R7T7 altéré dans
l'eau pure à 150°C et montrant la pellicule d'altération du verre constituée d'un gel développé à la surface
du verre sain et des phases secondaires de types phyllosilicates à la surface du gel (Feron et al., 2010) 15
Figure 1.6 – Evolution de la valeur de vitesse initiale d'altération (V <sub>0</sub> ) en fonction de l'activité $\alpha$ (gauche) et de la
dose cumulée $lpha$ (droite) (Tribet et al., 2017). La zone grisée représente la gamme de V $_0$ observée sur les
verres SON68 non radioactifs17
Figure 1.7 – Evolution des pertes de masses normalisées en bore en fonction du temps pour un verre SON68
dopé en <sup>239</sup> Pu et une référence non radioactive (Rolland, 2012)
Figure 1.8 - Evolution de la vitesse initiale de dissolution du verre SON68 en eau pure (EP) et en eau du COx
(COX) en fonction de la température (Jollivet et al., 2012b; Jollivet and Parisot, 2009)
Figure 1.9 – Influence de l'anion ou cation présent dans l'eau du Callovo-Oxfordien lors de l'altération d'un verre
SON68 dans le régime de vitesse initiale à 90°C. Représentation de la valeur de la vitesse initiale r $_0$ et la
force ionique de la solution. GW correspond à l'eau du COx et DW correspond à l'eau pure. Le trait rouge
représente la valeur de la vitesse initiale en eau du COx et le trait noir représente la valeur de la vitesse
initiale en eau pure (Jollivet et al., 2012b)22
Figure 1.10 – Observations MEB des silicates magnésiens formés lors de la lixiviation du verre SON68 en eau du
COx en mode statique et un rapport S/V (Surface/Volume) de 3,3 cm <sup>-1</sup> pendant 673 jours (Jollivet et al.,
2012a)
Figure 1.11 – Evolution des pertes de masse normalisées en bore des différents systèmes étudiés dans l'eau de
Callovo-Oxfordien (à 5 kGy.h <sup>-1</sup> , 0,05 kGy.h <sup>-1</sup> et hors irradiation) et dans l'eau pure. Tableau représentant les
vitesses d'altération calculées par rapport aux relâchements en bore pour les différentes expériences
(Rolland, 2012)

- Figure 1.13 Evolution de la concentration du bore en solution en fonction du temps à une température de 50°C et pH = 6,7 lors de la lixiviation du verre SON68 seul (bleu), avec de la magnétite (rouge) et avec deux fois plus de magnétite (vert). Les pointillés présentent une modélisation tenant compte seulement de la sorption. Les lignes pleines présentent une modélisation tenant compte de la sorption et la précipitation des phases secondaires (Godon et al., 2013).

## Chapitre 2

## Méthodologie et protocoles expérimentaux

Figure 2.1 – Représentation schématique de la démarche expérimentale pour l'étude de l'altération d'un verre
nucléaire en conditions proches du stockage 57
Figure 2.2 – Procédé Saint Gobain utilisé pour l'élaboration des verres SON68 non radioactifs
Figure 2.3 – Représentation schématique de la préparation des monolithes de verre SON68 non radioactif 60
Figure 2.4 – Débit de dose étudié comparé à l'évolution du débit de dose du colis de verre R7T7. Débits de dose
calculés dans le solide avec le logiciel de décroissance isotopique CALDERA d'après une composition type
du verre
Figure 2.5 – Lingot de verre SON68 dopé en <sup>238</sup> Pu
Figure 2.6 - Représentation schématique de la préparation des monolithes de verre SON68 dopé en <sup>238</sup> Pu dans
le caisson blindé C18-C19 de l'entité DHA à Atalante63
Figure 2.7 – Clichés des monolithes de verre SON68 <sup>238</sup> Pu obtenus après découpage et polissage d'une face.
Clichés pris du côté poli
Figure 2.8 – Réacteurs Savillex <sup>®</sup> en PFA utilisés pour les expériences de lixiviation de la poudre de verre non
radioactif
Figure 2.9 – Réacteur en acier inoxydable utilisé pour les expériences en eau du COx avec renouvellement de la
solution
<ul> <li>solution</li></ul>

#### Chapitre 3 Effet de l'eau du COx sur l'altération d'un verre non radioactif à 70°C

Figure 3.1 – Représentation schématique des expériences réalisées dans ce chapitre pour l'étude de l'altération
du verre SON68 en eau du COx à 70°C 85
Figure 3.2 – Évolution de la perte de masse normalisée du verre calculée à partir du bore et du lithium pour
l'expérience COx-S dans laquelle le verre SON68-TC42 est altéré dans l'eau du COx en mode statique à 70°C.
<b>Figure 3.3</b> – Évolution de la perte de masse normalisée du verre calculée à partir du bore, pH et concentration
du magnésium en fonction du temps des expériences en eau du COx (COx-S), en bleu, et en eau pure (EP-S),
en rouge, en mode statique sans renouvellement, à 70°C
Figure 3.4 – Evolution de la concentration en silicium en fonction du temps des expériences en eau du COx
(COx-S), en bleu, et en eau pure (EP-S), en rouge, en mode statique à 70°C
Figure 3.5 – Concentration en silicium correspondant aux différentes échéances des expériences en mode
statique en fonction du pH, comparées à la concentration en silicium à l'équilibre lorsque l'état stationnaire
de la pellicule d'altération du verre SON68 à 90°C est atteint (en rouge) et la solubilité apparente de la silice
amorphe (en bleu) à 90°C (Advocat, 1991; Helgeson, 1978; Jegou, 1998)
Figure 3.6 – Évolution de la perte de masse normalisée du verre calculée à partir du bore en fonction du temps
pour des expériences en eau pure à 70°C avec et sans renouvellement de la solution
Figure 3.7 – Évolution de la concentration en silicium dans la solution lors de l'altération du verre SON68-TC42
dans l'eau pure avec (EP-R en vert) et sans (EP-S en rouge) renouvellement de la solution
Figure 3.8 – Valeurs de la perte de masse normalisée en bore, concentration en magnésium et silicium lors de
chaque prélèvement et pH en fonction du temps des expériences COx-R1 (bleu clair), COx-R2 (rose) et COx-S
(vert). Renouvellement de la solution avec un Q/S d'environ 1 mL par semaine
Figure 3.9 – Évolution du magnésium au cours du temps pour les expériences COx-R1 et COx-R2. En noir, la
quantité de matière totale en magnésium introduit (en mol) sans considérer la précipitation des silicates
magnésiens, en rouge, la quantité de matière en magnésium mesurée en solution obtenue par ICP-AES à
chaque renouvellement de la solution, et en bleu, la consommation en magnésium au cours du temps 94
Figure 3.10 – Diffractogramme de la poudre de verre SON68-T7 altérée dans l'eau du COx pendant 224 jours.95
Figure 3.11 – Spectre Raman du verre SON68-T7 sain (en rouge) et du verre SON68-T7 altéré dans l'eau du COx
en mode pseudo-dynamique pendant 224 jours96
Figure 3.12 – Observation directe d'une poudre verre SON68-T7 altérée dans l'eau du COx pendant 224 jours en
mode pseudo-dynamique (COx-R1). Spectre EDS obtenu sur les feuillets indiquant la présence principale de
Ba, Sr et des sulfates. Ainsi que le spectre EDS obtenu sur la surface altérée, indiquant la présence de
différents éléments du verre, ainsi que du magnésium et une forte concentration en ruthénium, platinoïdes
qui forment des amas dans le verre97
Figure 3.13 – Cliché MET du verre SON68-TC42 altéré dans l'eau du COx pendant 224 jours à 70°C en mode
statique (gauche) (COx-S). Cliché MET du verre SON68-TC42 altéré dans l'eau pure en mode

pseudo-dynamique pendant 216 jours à 70°C (droite) (EP-R). À titre indicatif, la taille des pores mesurée

par différentes images MET dans ces deux expériences est de l'ordre de 9 nm. Cependant cette valeur n'est Figure 3.14 – Cliché MET sur le verre SON68-T7 altérée dans l'eau du COx en mode pseudo-dynamique. Le contraste dans le gel montre que les zones plus claires sont moins denses que les zones foncées, ce qui représente les pores du gel. Un gradient de porosité du gel du verre sain vers les phases secondaires est observable. La taille des pores étant d'environ 20 nm proche de la surface du gel. L'épaisseur du gel est Figure 3.15 – Cartographie EDS d'un échantillon de poudre de verre SON68-T7 altérée dans l'eau du COx à 70°C pendant 224 jours en mode pseudo-dynamique. Le gel d'altération, d'une épaisseur d'environ 200 nm, est dépourvu de sodium. Les phases secondaires, d'une épaisseur d'environ 400 nm, sont constituées Figure 3.16 – Vitesse de consommation du magnésium en fonction de la vitesse d'hydrolyse du silicium pour différents expériences à différents S/V : dont 2, 100 et 1000 cm<sup>-1</sup>. Résultats obtenus par des expériences réalisées auparavant dans le laboratoire et comparées aux expériences réalisées au cours de cette thèse Figure 3.17 – Evolution de la vitesse de consommation du magnésium en fonction de la vitesse de relâchement du silicium en solution pour différents essais selon (Jollivet et al., 2010) pour des températures de 25, 50 et 

#### Chapitre 4 Impact du fer sur l'altération d'un verre SON68 non radioactif

Figure 4.1 – Représentation schématique des expériences réalisées dans ce chapitre pour l'étude de l'altération
du verre SON68 en eau du COx et en présence de fer117
Figure 4.2 – Observation MEB de la couche d'altération du verre SON68 formée en 30 jours sur la face interne
de la lame (milieu confiné), altéré en présence d'une lame en Téflon $^{\mathscr{B}}$ à 70°C 121
Figure 4.3 – Représentation schématique des étapes suivies lors de la pré-corrosion de la lame de fer dans l'eau
du COx pendant 30 jours et la préparation de l'assemblage Verre – Fer pré-corrodé
Figure 4.4 - Clichés MEB obtenus sur la surface du fer pré-corrodé (image de gauche) et sur la section polie du
fer pré-corrodé (image de droite) après 30 jours de corrosion dans l'eau du COx à 90°C. Spectres Raman de
la surface du fer pré-corrodé ainsi que des bâtonnets contenant principalement du calcium et de l'oxygène
Figure 4.5 – Clichés MEB obtenus en mode BSE des assemblages Verre – Fer (pré-corrodé ou pur) après 14 jours
de lixiviation à 90°C. Selon le milieu observé, l'échelle varie126
Figure 4.6 – Clichés MEB obtenus en mode BSE des assemblages Verre – Fer après 105 jours de lixiviation à 70 e
90°C. Selon le milieu observé, l'échelle varie

- Figure 4.9 Clichés MEB obtenus en mode BSE des assemblages Verre Fer pur après 14 jours (VFe 14) et 105 jours (VFe – 105) de lixiviation à 90°C.

# Chapitre 5 Effet de l'irradiation $\alpha$ sur l'altération du verre SON68 en milieu environnemental

Figure 5.1 – Schéma représentant les espèces radiolytiques susceptibles de se former dans l'eau du COx sous
irradiation $\alpha$ . Le profil du débit de dose du verre SON68 <sup>238</sup> Pu utilisé dans cette étude à la surface
verre/solution est précisé d'après S. Mougnaud et al. (Mougnaud et al., 2015)
Figure 5.2 – Représentation schématique de la démarche expérimentale pour l'étude de l'altération d'un verre
nucléaire en conditions proche du stockage. L'encadré vert représente les expériences réalisées sur
l'influence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> lors de l'altération d'un verre SON68 non radioactif, et l'encadré rouge représente les
expériences réalisées sur un verre dopé <sup>238</sup> Pu154
Figure 5.3 – Évolution de la perte de masse normalisée du verre calculée à partir du bore pour les expériences
EP-R, EP-S et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EP dans lesquelles le verre SON68 est altéré dans l'eau du COx en mode statique à 70°C. 156
Figure 5.4 – Évolution des pertes de masse normalisées en bore (haut), du pH (milieu) et de la concentration en
magnésium (bas) au cours du temps pour les expériences H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> COx dopée, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> COx non dopée et COx-R2.
Figure 5.5 – Observation directe d'un grain de verre SON68 altéré en présence de $H_2O_2$ dans l'eau pure à 70°C
pendant 230 jours (gauche). Observation directe d'un grain de verre SON68 altéré dans l'eau pure à 90°C
pendant 673 jours d'après P. Jollivet (Jollivet et al., 2012) (droite)
Figure 5.6 – Observation directe d'un grain de verre SON68 altérée dans l'eau du COx et en présence de peroxyde
d'hydrogène à 70°C. Dans ce cas, le renouvellement de la solution a été réalisée avec de l'eau du COx dopée
en magnésium
Figure 5.7 – Clichés MEB des grains de verre SON68 altérés à 70°C dans l'eau du COx en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> avec
un renouvellement de la solution en eau du COx dopée en magnésium (685 mg.L <sup>-1</sup> ) pendant 222 jours. 161
Figure 5.8 – Observation MET de la couche d'altération du verre SON68-TC42 altéré à 70 °C dans l'eau du COx
avec renouvellement de la solution en eau du COx dopée en magnésium (685 mg.L <sup>-1</sup> ) pendant 252 jours.
Tableau représentant le pourcentage molaire par élément du verre sain (1), le gel d'altération (2) et les
phases secondaires (3)
Figure 5.9 – Observation MET d'un grain de verre SON68 altéré dans l'eau du COx en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et avec
des renouvellements de la solution en eau du COx dopée en magnésium pendant 222 jours
Figure 5.10 – Schéma représentant la décomposition de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> située principalement à la surface des grains
proches de la tête du réacteur. Cette espèce peut ne pas interagir avec les grains situés au fond du réacteur.
Figure 5.11 – Observations MEB des assemblages Verre – Fer altéré dans l'eau du COx pendant 34 et 104 jours à
70°C (VFe Ref). Selon le milieu observé, l'échelle varie selon la zone observée
Figure 5.12 – Cartographie d'une lame FIB de la couche d'altération du verre du milieu confiné de l'assemblage
Verre – Fer de référence, lixivié pendant 34 jours dans l'eau du COx à 70°C

Figure 5.13 – Cartographie d'une lame FIB de la couche d'altération du verre du milieu confiné de l'assemblage Verre – Fer de référence, lixivié pendant 104 jours dans l'eau du COx à 70°C. La couche d'altération est Figure 5.14 – Clichés MET (en haut) de la lame FIB fabriquée au niveau de la couche d'altération du verre du milieu dilué de l'échantillon Verre – Fer de référence, lixivié à 70°C pendant 104 jours. Les images MET (milieu) montrent les différentes zones observées : gel, gel + phases secondaires et phases secondaires. Les résultats semi-quantitatifs (%.mol) par EDS des différents éléments sont présentés dans le tableau (bas). Figure 5.15 – Clichés MEB obtenus sur la section polie de l'assemblage Verre – Fer (VFe Ref) lixivié dans l'eau du Figure 5.16 – Cartographie d'une lame FIB préparée sur la face corrodée du fer du milieu confiné de l'assemblage de référence Verre – Fer lixivié pendant 34 jours à 70°C..... 173 Figure 5.17 – Cartographie d'une lame FIB préparée sur la face corrodée du fer du milieu confiné de l'assemblage de référence Verre – Fer lixivié pendant 104 jours à 70°C..... 174 Figure 5.18 – Diagramme de Pourbaix du plutonium ( $[PuO_2] = 3.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à 70°C en présence de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ([CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] = 3.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) réalisé à partir du logiciel CHESS et de la base de données ThermoChimie développée par l'ANDRA (Giffaut et al., 2014; Van der Lee, 1998; Van der Lee et al., 2003)...... 178 Figure 5.19 – Observation générale par microscopie optique de l'assemblage Verre SON68<sup>238</sup>Pu – Fer lixivié pendant 104 jours à 70 °C...... 179 Figure 5.20 – Images par microscopie optique en lumière polarisée de l'assemblage Verre SON68<sup>238</sup>Pu – Fer Figure 5.21 – Observations globales au MEB de l'échantillon de référence non radioactif Verre – Fer lixivié pendant 104 jours à 70°C dans l'eau du COx. ..... 180 Figure 5.22 – Clichés MEB des observations globales de l'assemblage Verre SON68<sup>238</sup>Pu – Fer lixivié pendant 104 jours à 70°C dans l'eau du COx......180 Figure 5.23 – Clichés MEB de la couche d'altération du verre SON68<sup>238</sup>Pu altéré pendant 104 jours en présence de fer. Observation du milieu confiné (gauche) ainsi que du milieu dilué (droite)......181 Figure 5.24 – Cliché MEB et cartographie de la couche d'altération du verre SON68 <sup>238</sup>Pu dans le milieu confiné après 104 jours de lixiviation à 70°C. ..... 182 Figure 5.25 – Clichés MEB du milieu confiné de l'assemblage Verre SON68 <sup>238</sup>Pu – Fer lixivié dans l'eau du COx pendant 104 jours. Analyses semi-quantitatifs par EDS de différentes zones. Les résultats ont été Figure 5.26 – Évolution du spectre Raman de la goethite en fonction de la puissance du laser du spectromètre Figure 5.27 – Cartographie Raman du milieu confiné de l'échantillon Verre SON68<sup>238</sup>Pu – Fe lixivié pendant 104 jours dans l'eau du COx à 70°C, zone dans laquelle les produits de corrosion atteingnent le verre. 

Figure 5.28 – Clichés MEB du fer corrodé dans le milieu dilué lors de la lixiviation de l'assemblage Verre SON68
<sup>238</sup> Pu – Fer dans l'eau du COx à 70°C pendant 104 jours. Identification par spectroscopie Raman des phases
formées à la surface des ressorts en titane
Figure 5.29 – Schéma représentant l'assemblage Verre SON68 <sup>238</sup> Pu – Fer après lixiviation dans l'eau du COx à
70°C pendant 104 jours
Figure 5.30 – Représentation schématique des mécanismes mis en jeu lors de l'altération du verre en présence
d'une source de fer sous irradiation $lpha$ (schéma du haut). Le milieu représenté est le milieu confiné entre le
verre et le fer dont la séparation varie entre 50 et 300 $\mu$ m. Comparaison avec la représentation schématique
des mécanismes proposés lors de l'altération du verre en présence d'une source de fer hors irradiation
(schéma du bas) ( <b>Chapitre 4</b> )

## Liste des Tableaux

#### Chapitre 1 Etat de l'art et positionnement de l'étude

<b>Tableau 1.1 –</b> Composition massique (mg.L <sup>-1</sup> ) et valeur du pH de l'eau du COx à différentes températures d'après	
le BRGM (Tournassat C. et al., 2008)	
Tableau 1.2 – Composition massique (mg.L <sup>-1</sup> ) de l'eau du COx à 50°C de 2008 d'après le BRGM (Tournassat C. et	
al., 2008) et composition massique théorique (mg.L <sup>-1</sup> ) de 2016 présentée par l'ANDRA et le BRGM 21	
<b>Tableau 1.3</b> – Vitesses initiales $V_0$ de l'altération du verre SON68 en eau du COx ( $E_{COx}$ ) comparées à celles	
mesurées en eau pure (EP) à différentes températures (Jollivet et al., 2012b)	
Tableau 1.4 – Principaux composés oxydés du fer qui pourraient se former, transitoirement ou sur le long terme,	
lors de la corrosion du fer lors du stockage des colis nucléaires en site géologique profond	
Tableau 1.5 – Surface spécifique et capacité de sorption de la goethite, magnétite et sidérite (Philippini et al.,	
2006)	
Tableau 1.6 – Identification des précipités observés au cours de différentes expériences de lixiviation du verre	
en présence d'une source de fer. PNL, MCC, JSS-A, P0798, SON68 sont des verres borosilicatés d'environ 30	
oxydes avec différents pourcentages d'oxydes. Le verre de Glinet synthétique est un verre silico-calcique à	
7 oxydes avec ajout de bore. ISG est un verre borosilicaté simplifié à 6 oxydes. « ND » représente les	
données non déterminées par les auteurs	
Tableau 1.7 – Récapitulatif du bilan historique des différents modèles proposés sur les lois cinétiques de la	
dissolution des verres borosilicatés et basaltiques en milieu aqueux (Godon et al., 2012)	

#### Chapitre 2

#### Méthodologie et protocoles expérimentaux

Tableau 2.1 – Compositions théoriques des verres SON68-TC42 et SON68-T7 non radioactifs. Les valeurs sont
exprimées en pourcentages massiques d'oxydes 58
Tableau 2.2 – Composition théorique du verre SON68 dopé en <sup>238</sup> Pu fabriqué à l'APM en 1985. Les valeurs sont
exprimées en pourcentages massiques d'oxydes 60
Tableau 2.3 – Composition isotopique de l'oxyde du plutonium lors de sa fabrication en 1985 et lors du lancement
des expériences en 2017. Composition obtenue par le logiciel de décroissance isotopique CALDERA 61
Tableau 2.4 – Débit de dose du verre SON68 <sup>238</sup> Pu lors de sa fabrication et débit de dose et dose cumulée du
verre SON68 <sup>238</sup> Pu lors de la mise en place de l'expérience61
Tableau 2.5 – Composition attendue de l'eau synthétique du Callovo-Oxfordien à 70°C (Tournassat C. et al.,
2008)

Tableau 2.6 – Masse des réactifs pesés et introduits dans une solution d'un litre d'eau pure pour la fabrication	
de l'eau synthétique du Callovo-Oxfordien à 70°C	65
Tableau 2.7 – Récapitulatif des paramètres des différentes expériences réalisées au cours de cette thèse avec de	
la poudre de verre SON68 non radioactif	68
Tableau 2.8 – Récapitulatif des paramètres des expériences réalisées au cours de cette thèse en utilisant un	
monolithe de verre	74

#### Chapitre 3 Effet de l'eau du COx sur l'altération d'un verre non radioactif à 70°C

<b>Tableau 3.1</b> – Vitesse résiduelle d'altération du verre SON68 calculée à partir du bore, r <sub>B</sub> , et du lithium, r <sub>Li</sub> , et
valeur moyenne r en g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> dans l'eau du COx et dans l'eau pure à 70°C. Le coefficient de corrélation
linéaire de Pearson est présenté pour chaque vitesse d'altération calculée (PR).
Tableau 3.2 – Vitesse résiduelle de l'altération du verre SON68 calculé par rapport à la perte de masse normalisée
du bore, r <sub>B</sub> , et du lithium, r <sub>Li</sub> , et valeur moyenne r en g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> dans l'eau du COx pour les expériences COx-S,
COx-R1 et COx-R2. Les différentes étapes ont été déterminées par rapport au relâchement de bore en
solution. Le coefficient de corrélation linéaire de Pearson est présenté pour chaque vitesse d'altération
calculée (PR)
Tableau 3.3 – pH au-dessus duquel la précipitation de phases secondaires de silicates magnésiens est possible
lors de la lixiviation du verre SON68 selon les températures de lixiviation de 50, 70 et 90°C 102
Tableau 3.4 – Constantes de solubilité des silicates magnésiens trouvées dans la littérature selon (Aréna et al.,
2017; Debure et al., 2016)

#### Chapitre 4 Impact du fer sur l'altération d'un verre SON68 non radioactif

<b>Tableau 4.1</b> – Composition de la solution initiale et concentrations des différents éléments en solution en mg.L <sup>-1</sup>
lors de l'altération du verre SON68 en présence d'une lame de fer (VFe – 14) ou d'une lame en Téflon $^{ m s}$
(V-Téflon <sup>®</sup> – 14)
Tableau 4.2 - Épaisseurs de la couche d'altération du verre dans le milieu confiné pour les expériences de
lixiviation des assemblages Verre – Téflon $^{\mathscr{B}}$ et Verre – Fer pendant 14 jours à 90°C et pendant 30 jours à
70°C
Tableau 4.3 – Résultats obtenus par ICP-AES en mg.L <sup>-1</sup> et mesure du pH à température ambiante de la solution
initiale et de la solution après corrosion d'une lame de fer (Fe Pre-corr) pendant 30 jours à 90 °C 122
Tableau 4.4 – Composition de la solution initiale et concentrations des différents éléments en solution en mg.L-1
lors de l'altération du verre SON68 en présence d'une lame de fer pré-corrodé (VFe-PreCor – 14) ou d'une
lame de fer pur (VFe – 14) à 90 °C 125

- Tableau 4.5 Épaisseurs de la couche d'altération du verre dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué pour les expériences en présence d'une lame de fer pré-corrodé après 14 jours de lixiviation (VFe-PreCor 14) et une lame de fer pur après 14 jours de lixiviation (VFe 14) à 90°C. Ces valeurs ont été obtenues en utilisant plusieurs clichés MEB.

- Tableau 4.8 Épaisseurs de la couche d'altération du verre dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué pour les expériences en présence d'une lame de fer pur après 14 (VFe 70 14), 30 (VFe 70 30) et 105 jours (VFe 70 105) de lixiviation à 70°C. Ces valeurs ont été obtenues en utilisant plusieurs clichés MEB. .... 135

#### Chapitre 5 Effet de l'irradiation α sur l'altération du verre SON68 en milieu environnemental

Tableau 5.1 – Vitesse résiduelle d'altération du verre SON68 calculée à partir du bore, r <sub>B</sub> , et du lithium, r <sub>Li</sub> , et	
valeur moyenne r en g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> dans l'eau pure à 70°C. Le coefficient de corrélation linéaire de Pearson est	
présenté pour chaque vitesse d'altération calculée (PR) 156	
Tableau 5.2 – Vitesse résiduelle d'altération du verre SON68 calculée à partir du bore, r <sub>B</sub> , et du lithium, r <sub>Li</sub> , et	
valeur moyenne r en g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> dans l'eau du COx à 70°C selon l'expérience prise en compte. Le coefficient de	
corrélation linéaire de Pearson est présenté pour chaque vitesse d'altération calculée (PR). « ND »	
représente les données non déterminées 158	
Tableau 5.3 – Comparaison des épaisseurs de la couche d'altération du verre non radioactif dans le milieu confiné	
ainsi que dans le milieu dilué pour les expériences en présence d'une lame de fer après 30 (VFe 70 – 30) et	
105 jours (VFe 70 – 105) de lixiviation à 70°C dans l'eau du COx ( <b>Chapitre 4</b> ) et pour les expériences de	
référence non radioactives lixiviées pendant 34 (VFe Ref 34) et 104 jours (VFe Ref 104) à 70°C dans l'eau du	
COx	
Tableau 5.4 – Composition de la solution initiale en mmol et quantité de matière (mmol) des différents éléments	
en solution lors de l'altération du verre SON68 <sup>238</sup> Pu dans l'eau du COx en présence d'une lame de fer	
pendant 34 et 104 jours à 70°C, ainsi que celles des références non radioactives	
Tableau 5.5 – Épaisseurs moyennes de la couche d'altération du verre dans les expériences Verre SON68	
<sup>238</sup> Pu – Fer pendant 34 et 104 jours de lixiviation dans l'eau du COx à 70°C ainsi que dans les expériences	
de référence. Ces valeurs ont été obtenues par le relâchement en bore dans la solution	
Tableau 5.6 – Quantité de matière dans le lixiviat à la fin des expériences comparée à celle obtenue lors des	
rinçages acides du pot de lixiviation	

DN68 non radioactif et du verre	Tableau 5.7 – Comparaison des épaisseurs de la couche d'altération o
our les expériences en présence	radioactif SON68 <sup>238</sup> Pu dans le milieu confiné ainsi que dans le mil
	d'une lame de fer après 104 jours de lixiviation dans l'eau du CO

# Introduction Générale



Centrale nucléaire de Dampierre-en-Burly (Loiret). Source : www.Larep.fr

Actuellement, la France dispose du deuxième parc électronucléaire après les Etats-Unis. Il a surtout été développé dans les années 1970 afin de bénéficier d'une indépendance énergétique en réaction aux chocs pétroliers. Actuellement constitué de 58 réacteurs à eau pressurisée (REP) en fonctionnement, ce parc permet de couvrir 75 % des besoins électriques du pays. Mais cette source d'énergie génère aussi des quantités non négligeables de déchets radioactifs dont certains sont à gérer sur des centaines de milliers d'années. Notons que d'autres secteurs d'activités comme la recherche, la défense, l'industrie non électronucléaire et le médical sont également pourvoyeurs de déchets radioactifs. Ils sont classés selon leur niveau de radioactivité et leur durée de vie : 5 catégories ont ainsi été créées. Pour chaque catégorie de déchets, une gestion adaptée aux risques a été mise en place. Les déchets de très faible activité (TFA) et de faible ou moyenne activité avec une courte période radioactive (FMA-VC), issus généralement de la maintenance, du fonctionnement et du démantèlement des installations nucléaires, sont actuellement stockés dans des sites de surface à Morvilliers et Soulaines dans l'Aube. Les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL) sont essentiellement des déchets radifères et de graphite provenant de la filière des réacteurs nucléaires de première génération Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG). Ces déchets sont en attente d'être stockés à faible profondeur. Les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL) et les déchets de haute activité (HA) sont principalement issus de l'industrie électronucléaire. Dans cette étude nous nous focaliserons sur ces derniers et sur leur gestion sur le long terme. Néanmoins, on peut tout d'abord se demander d'où proviennent plus précisément ces déchets de haute activité ?

En amont du cycle du combustible, l'uranium naturel est enrichi en isotope 235 et transformé pour créer le combustible UOx (*Uranium Oxide*). Les assemblages combustibles sont irradiés pendant 3 à 5 ans en réacteur avant d'être déchargés puis entreposés en piscine sur site afin de laisser décroitre leur puissance thermique. Après passage en réacteur, le combustible est principalement constitué d'uranium (95 %), de plutonium (1 %), de produits de fissions formés par les réactions de fission, ainsi que d'actinides mineurs (4 %).

Afin de mieux préserver les ressources en uranium et de limiter le volume des déchets ultimes, la France a fait le choix d'un cycle du combustible fermé, c'est-à-dire que le combustible usé est retraité et les éléments valorisables (uranium et plutonium) sont partiellement réutilisés. De ce fait, après refroidissement, les combustibles irradiés sont retraités dans l'usine Orano de La Hague selon le procédé PUREX (*Plutonium Uranium Refining by Extraction*). Ce procédé permet de séparer les déchets ultimes (produits de fission et actinides mineurs) de l'uranium et du plutonium et de purifier ces derniers afin de réutiliser le plutonium. Ensuite, un nouveau combustible est fabriqué : le MOx (*Mixed Oxide*), dans lequel le <sup>239</sup>Pu remplace en partie l'<sup>235</sup>U en tant que matière fissile.

Les déchets ultimes, correspondant à la catégorie des déchets de Haute Activité, ne représentent que 0,2 % du volume total des déchets radioactifs existant en France mais concentrent 96 % de la radioactivité. C'est pour confiner durablement ces déchets que la France a mis en place un procédé de vitrification ; l'objectif étant de proposer une solution technique et industrielle qui permette de les traiter afin de faciliter leur manutention, réduire leur volume et les stocker sans système de maintenance, de surveillance ou d'intervention humaine. L'utilisation d'un verre permet de confiner la trentaine d'éléments chimiques présents dans les déchets ultimes en formant des liaisons chimiques avec les constituants du réseau vitreux ou par substitution à des atomes de sa structure. Le verre mis en œuvre actuellement est un verre alumino-borosilicaté nommé R7T7 du nom des ateliers de fabrication dans l'usine Orano à La Hague (R7 et T7), et a été choisi car il présentait les meilleures propriétés vis-à-vis des exigences de sûreté.

Actuellement, le taux de charge maximum en actinides et produits de fission pour un colis de verre R7T7 est de 18,5 % en masse d'oxydes. Les produits de fission à vie courte sont responsables du débit de dose  $\beta/\gamma$  prédominant pendant les 300 premières années. Ensuite, la radioactivité  $\alpha$ , due à la présence d'actinides mineurs, viendra contrôler l'activité globale du colis de verre sur le long terme. Reste donc à présenter la solution de référence pour la gestion à long terme de ces colis de déchets vitrifiés.

En France, cette solution de référence est le stockage des colis de déchets vitrifiés en couche géologique profonde. Ainsi, le projet Cigéo (centre industriel de stockage géologique) géré par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs) devrait voir le jour entre la Meuse et la Haute-Marne (à proximité du laboratoire souterrain de Bure). Dans le concept actuel, les colis de verre sont insérés dans un surconteneur en acier faiblement allié, placés dans des alvéoles d'une centaine de mètres de longueur, creusées à 500 mètres de profondeur dans une roche argileuse datant du Callovo-Oxfordien. Ce concept dit de « multi-barrières » a pour objectif de protéger de manière passive l'homme et l'environnement de ces déchets pendant des centaines de milliers d'années. Dans ces conditions, il est attendu qu'après quelques centaines à quelques milliers d'années, l'eau souterraine saturant la couche d'argile arrive au contact des colis après corrosion des enveloppes métalliques, entraînant l'altération du verre et, par conséquent, le relâchement des radionucléides les plus solubles dans l'environnement. Les différents matériaux décrits auparavant ont ainsi été choisis pour retarder l'arrivée de l'eau au contact du verre et limiter la migration des radionucléides dans la géosphère puis la biosphère.

Depuis une trentaine d'années des recherches sont menées sur le comportement de ces verres en situation de stockage géologique. Les études vont des processus fondamentaux à l'échelle atomique jusqu'aux évaluations globales de performance du verre sur le long terme. Différents mécanismes ont été mis en évidence dans des systèmes simples dans lesquels le verre non radioactif est altéré en eau pure, ainsi que dans des systèmes plus complexes qui incluent l'influence de l'eau du site ou des matériaux environnants. De façon générale, l'eau au contact du verre entraîne une dissolution du réseau vitreux, la libération en solution des éléments les plus solubles et la formation à l'interface de produits d'altération amorphes et/ou cristallisés avec les espèces les moins solubles. Grâce aux réactions d'hydrolyse/condensation de la silice, un « gel » limitant le transport des espèces réactives peut se former, ainsi que des phases secondaires incorporant des éléments du verre et d'autres apportés par l'environnement. En présence d'un gel passivant, la vitesse d'altération du verre peut diminuer de plusieurs ordres de grandeur, mais les études montrent qu'elle ne s'annule jamais (concept de vitesse résiduelle). Sous irradiation, compte tenu de la complexité des processus en jeu, l'influence de l'irradiation et la prise en compte simultanée de l'environnement de stockage n'a encore jamais été étudié en France.

La présente étude se focalise donc sur un système complexe dans lequel l'influence conjointe de l'irradiation et de l'environnement de stockage est prise en compte, l'objectif étant de mieux comprendre l'altération simultanée du verre irradiant et la corrosion du fer provenant du surconteneur au contact de l'eau du site. Pour cela, une étude par complexification progressive du système a été mise place afin de répondre à cette problématique. Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse sont organisés en trois grandes parties. Tout d'abord, on cherche à comprendre l'effet de l'eau souterraine sur l'altération du verre. Il a donc été choisi de faire une première étude en utilisant uniquement un verre de référence non irradiant (le verre SON68) et l'eau souterraine du Callovo-Oxfordien, eau chargée en anions et cations (**Chapitre 3**). Pour cela, différentes expériences de lixiviation de verre ont été réalisées à 70°C, température à laquelle l'interface verre/eau pourrait être soumise en conditions réelles durant les quelques premières centaines d'années. Par la suite, afin

de prendre en compte les enveloppes métalliques, il a été choisi d'introduire dans le système (verre SON68 + eau du Callovo-Oxfordien) du fer (**Chapitre 4**). Ceci nous permettra de comprendre l'influence de celui-ci lors de l'altération du verre en absence d'irradiation et dans une eau d'environnement. Finalement, la spécificité du verre étant le fait qu'il soit irradiant, il est donc important de connaître l'influence de cette irradiation sur son comportement à l'altération. Une étude plus complexe a donc été mise en place en tenant compte de l'irradiation  $\alpha$  du verre (**Chapitre 5**). Deux approches différentes ont ainsi été utilisées. La première consiste à se focaliser uniquement sur l'effet du peroxyde d'hydrogène, espèce formée par la radiolyse de l'eau et connue pour ces propriétés très oxydantes, lors de la lixiviation d'un verre non radioactif dans l'eau du Callovo-Oxfordien. La deuxième se concentre sur un système tenant compte de l'irradiation  $\alpha$ , de l'eau souterraine et du fer. Pour cela, un verre SON68 dopé en <sup>238</sup>Pu a été lixivié dans l'eau du Callovo-Oxfordien en présence d'une lame de fer.

# Chapitre 1 Etat de l'art et positionnement de l'étude



Bloc de verre de confinement R7T7. Source : cea.fr
# 1. Le stockage géologique profond

En France, le concept de stockage en profondeur repose sur l'idée de l'utilisation de formations géologiques capables d'assurer le confinement des déchets nucléaires sur de très longues durées et de limiter le relâchement des radionucléides dans la biosphère.

Dans les années 60, le verre borosilicaté a été choisi comme matrice pour le confinement des déchets nucléaires. Grâce à son réseau désordonné, ce type de verre peut incorporer la plupart des produits de fission et actinides mineurs (CEA-DEN, 2008) tout en présentant une bonne durabilité chimique (Bonniaud et al., 1958). La composition des verres radioactifs a été choisie pour maximiser le rapport quantité de déchet/quantité de verre et optimiser la durabilité et les conditions d'élaboration à l'échelle industrielle. Le verre R7T7, provenant des ateliers de fabrication R7 et T7 de l'usine Orano de La Hague, est constitué d'une trentaine d'oxydes jouant différents rôles au sein de la matrice : les oxydes formateurs du réseau, les oxydes modificateurs et les oxydes intermédiaires. La teneur maximale en déchets est aujourd'hui fixée à 18,5 % en masse d'oxydes (CEA-DEN, 2008).

Actuellement, lors de sa fabrication, l'activité totale moyenne d'un colis de verre est d'environ 450 TBq pour les émetteurs  $\alpha$  et d'environ 2.10<sup>4</sup> TBq pour les émetteurs  $\beta/\gamma$ . Cependant, cette radioactivité diminuera au cours du temps. La **Figure 1.1** montre l'évolution du débit de dose total,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  d'un verre de type R7T7. On peut voir que la radioactivité  $\beta$  et  $\gamma$  est très importante dans les premières centaines d'années mais elle décroit vite du fait de la présence d'émetteurs à vie courte comme le <sup>137</sup>Cs ou le <sup>90</sup>Sr, et la radioactivité  $\alpha$  devient alors prédominante sur le long terme.



**Figure 1.1** – Evolution du débit de dose d'un verre R7T7 en fonction du temps calculé par décroissance isotopique à l'aide du logiciel CALDERA pour un verre actuel (Spécification 300AQ60).

Les recherches réalisées en France ont conduit l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (ANDRA) à mettre au point un concept de stockage géologique profond dans la roche du Callovo-Oxfordien (COx) au nord-est du bassin parisien. Le site actuellement retenu possède, d'après les études menées depuis plus de 15 ans notamment dans le laboratoire souterrain de Bure, les propriétés requises pour y stocker les déchets à vie longue. Néanmoins, les études se poursuivent pour optimiser le dimensionnement et affiner la démonstration de sureté. L'enjeu est de placer ces colis de déchets dans un environnement isolé de la biosphère (500 m sous terre) et très peu perméable à l'eau pour retarder l'altération des colis de déchets et ralentir ensuite la migration des radionucléides.

L'argile du Callovo-Oxfordien a été ainsi choisie notamment pour sa faible perméabilité ( $10^{-12}$  à  $10^{-14}$  m.s<sup>-1</sup>) (ANDRA, 2005).

Le concept à l'étude est un concept dit « multi-barrières » qui prévoit d'interposer plusieurs barrières de confinement entre la biosphère et le déchet. Ainsi, suivant ce concept, les colis sont introduits dans des surconteneurs en acier faiblement allié, qui sont placés dans des alvéoles horizontales creusées dans une roche argileuse (**Figure 1.2**). Ces alvéoles sont chemisées par des tubes guides en acier dans lesquels sont placés les colis de verre dans leur surconteneur. De plus, afin de limiter les processus de corrosion des éléments en acier, l'ANDRA envisage l'emploi d'un matériau de remplissage cimento-bentonique. Il s'agit du Matériau de Remplissage de l'Espace Annulaire (MREA), qui sera placé entre le tube guide et la roche afin de retarder la corrosion du surconteneur. Dans ce concept, les barrières de confinement successives des radionucléides sont donc le verre, le surconteneur et l'argilite. D'une part, le surconteneur a pour fonction principale de retarder l'arrivée de l'eau au contact du verre pendant la phase thermique, c'est-à-dire pendant quelques centaines à quelques milliers d'années, correspondant à la décroissance des produits de fission à vie courte (ANDRA, 2005). D'autre part, l'argile a pour fonction principale de limiter la migration des radionucléides vers la biosphère.



Figure 1.2 – Schéma du principe des installations de stockage de déchets radioactifs de haute activité dans la roche du Callovo-Oxfordien (haut) et dans des alvéoles pour les déchets de Haute Activité (HA) (droite). Coupe d'une alvéole après stockage du colis nucléaire HA d'après (ANDRA, 2005) (ANDRA, 2012) (gauche).

Le stockage géologique des déchets vitrifiés est un milieu évolutif sur le plan chimique et thermique. Lorsque le site sera fermé, une première phase de corrosion du colis de déchets s'instaurera. Celle-ci correspond à une période d'oxydation en milieu aéré et sec. Il a été considéré que la durée de cette phase est inférieure à une centaine d'années (De Windt et al., 2014). L'oxygène va être consommé par oxydation des métaux et par l'activité microbienne (Chautard, 2013). Ceci induit une évolution du milieu vers des conditions réductrices et anoxiques. Finalement, après quelques centaines à quelques milliers d'années, l'arrivée de l'eau instaurera une corrosion aqueuse du système dans un milieu anoxique et réducteur qui sera prédominant sur le long terme. La **Figure 1.3** représente une simulation de l'évolution du potentiel d'oxydoréduction du milieu de stockage en fonction du temps (Saheb, 2009).



Figure 1.3 – Evolution du potentiel d'oxydoréduction des conditions d'enfouissement dans le site de Bure en fonction du temps (Saheb, 2009)

La corrosion est le principal processus de dégradation des différents matériaux métalliques envisagés dans ce concept. En ce qui concerne les aciers inoxydables, le mécanisme de corrosion dominant est la piquration localisée, correspondant à une dissolution très locale de l'acier. En ce qui concerne les aciers non ou faiblement alliés, une corrosion générale du métal a lieu. Celle-ci, plus facile à quantifier et modéliser, sera décrite dans la **section 4.1.** Après corrosion du surconteneur, il est envisagé que le conteneur cède mécaniquement et que l'eau parvienne au contact direct du verre. L'altération du verre au cours du temps provoquera alors le relâchement de certains radionucléides. Le principal enjeu des recherches sur le comportement à long terme des verres consiste à développer un modèle mécanistique capable d'estimer la cinétique d'altération du verre en fonction des conditions chimiques, thermiques et hydrauliques au niveau des alvéoles de stockage.

# 2. Altération du verre en eau pure

En conditions de stockage géologique profond, l'eau arrivera au contact du verre après quelques centaines à quelques milliers d'années. L'eau est le principal vecteur de migration des radionucléides dans l'environnement. De ce fait, les études réalisées, tout d'abord en eau pure, ont permis de décrire les cinétiques et d'identifier les mécanismes fondamentaux d'altération du verre.

# 2.1. Cinétiques et mécanismes d'altération du verre

De nombreuses études sur le verre SON68 (verre de référence non radioactif) ont été menées hors irradiation afin de mieux comprendre le comportement du verre en milieu aqueux. Une fois que l'eau sera en contact direct avec le verre, celui-ci va s'altérer suivant différents régimes cinétiques (**Figure 1.4**). Ces régimes seront détaillés dans la suite de ce chapitre.





# 2.1.1. L'interdiffusion

Au cours des premiers instants de mise en contact entre le verre et l'eau, l'eau pénètre dans le verre et un échange ionique entre les alcalins modificateurs du réseau vitreux et les protons de la solution a lieu. Ce processus est couramment appelé interdiffusion. Il entraine la désalcalinisation du verre en créant une couche de verre appauvri dit « verre hydraté » (Équation 1.1) (Godon et al., 2012).

$$\exists Si-O-alcalin + H^+ \rightarrow \exists Si-OH + alcalin^+$$
 Équation 1.1

Cependant, il a été démontré que dans ce régime, la diffusion ne se limite pas aux alcalins, il y a aussi hydrolyse et relâchement en solution des éléments faiblement liés tels que le bore et le molybdène. En effet, l'échange alcalin-proton induit des modifications structurales locales, notamment par le

changement de coordinance de certains atomes formateurs (Chave, 2007; Geneste et al., 2006). Ce mécanisme de diffusion de l'eau dans le verre peut donc être qualifié de diffusion réactive.

Le coefficient de diffusion apparent caractéristique de ces processus dépend de la température, du pH, de la composition de la solution lixiviante et du verre. Il est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$D = D_0 \times [HO^-]^n \times \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right)$$
 Équation 1.2

Où, *D* est le coefficient de diffusion apparent de l'eau dans le verre hydraté, *n* le coefficient de dépendance en pH,  $E_a$  l'énergie d'activation et  $D_0$  la constante de diffusion. A titre indicatif, à pH 9, les valeurs du coefficient de diffusion de l'eau sont de l'ordre de quelques  $10^{-22}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 50°C et de quelques  $10^{-19}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 90°C (Godon et al., 2012).

Il en découle que la vitesse d'interdiffusion décroit avec le pH et diminue avec l'inverse de la racine carrée du temps. De ce fait, dans la plupart des milieux, un autre mécanisme devient rapidement prépondérant : il s'agit de l'hydrolyse.

#### 2.1.2. Vitesse initiale de dissolution $V_0$ et hydrolyse

Le phénomène d'hydrolyse devient prépondérant dans le régime de vitesse initiale, bien que l'interdiffusion ne cesse pas complètement (Godon et al., 2012). Le phénomène d'hydrolyse correspond à la rupture des liaisons pontantes Si-O-Si par l'action de l'eau, ce qui conduit à la dépolymérisation du réseau vitreux. La forme générale de la réaction peut s'écrire comme suit :

$$= \text{Si-O-Si} = + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 = \text{Si-OH}$$
 Équation 1.3

Ce mécanisme se produit à l'interface couche hydratée/solution. La rupture des quatre liaisons pontantes du silicium est nécessaire pour la libération de l'acide orthosilicique (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) en solution. Les liaisons Si-O-Al et Si-O-Zr sont aussi attaquées mais avec des barrières énergétiques différentes de celles des liaisons Si-O-Si (Godon et al., 2012). Cette étape de dissolution du verre entraîne une augmentation des concentrations de différentes espèces chimiques en solution, dont le silicium, ce qui conduit progressivement à l'atteinte de conditions de saturation dans la solution et ainsi à une diminution de la vitesse de dissolution du verre. La vitesse de dissolution initiale est la vitesse maximale d'altération du verre, dans des conditions de température et pH données. A titre indicatif, à un pH égal à 9, la valeur de la vitesse initiale du verre SON68 est de 4,7 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> à 90°C (équivalent à une épaisseur altérée d'environ de 1,6  $\mu$ m.j<sup>-1</sup>) (Gin and Mestre, 2001). Lorsque la vitesse d'hydrolyse devient égale à la vitesse d'interdiffusion, les fronts d'hydrolyse et d'échange d'ions progressent en même temps et l'épaisseur du verre hydraté reste constante : un état stationnaire est atteint (Godon, 2004).

#### 2.1.3. Chute de vitesse et formation d'un gel d'altération

Cette étape correspond à un régime transitoire, entre la vitesse initiale et la vitesse résiduelle d'altération. Ce régime est associé à la fois à l'atteinte de la saturation en silice de la solution et à la formation concomitante d'un gel devenant progressivement passivant et limitant le transport des espèces réactives vers la solution (Van Iseghem et al., 2009). « Gel » est le nom donné au matériau

amorphe, poreux et hydraté qui se forme à la surface du verre sain. Les mécanismes de formation sont encore discutés à l'heure actuelle : il se forme à la surface du verre par condensation (Godon et al., 2012) ou précipitation d'espèces dissoutes au niveau du front d'altération (Geisler et al., 2015; Hellmann et al., 2015), ou encore à partir d'espèces du réseau vitreux partiellement hydrolysées et d'espèces de la solution altérante (Valle et al., 2010). La prépondérance d'un mécanisme dépend également de la composition du verre et des conditions d'altération (Gin et al., 2016).

Ce gel limite le transport des espèces hydrogénées de la solution vers la surface d'altération du verre. Les propriétés passivantes de ce gel peuvent s'expliquer par une densification et une fermeture de sa porosité (Cailleteau et al., 2008) ou la diminution de la capacité d'hydrolyse en milieu nanoconfiné (Gin et al., 2015).

## 2.1.4. Vitesse résiduelle

Même si la vitesse d'altération a diminué de plusieurs ordres de grandeur lors de la chute de vitesse, elle ne s'annule pas complètement : on atteint une vitesse dite résiduelle qui, si les conditions chimiques le permettent, devrait être prépondérante sur le long terme. Cette vitesse est aussi associée à l'atteinte de conditions de saturation dans la solution des éléments issus de l'altération du verre limitant l'affinité de la réaction de dissolution de la couche passivante.

Les phases secondaires, thermodynamiquement plus stables que le gel, se forment au détriment de ce dernier ; elles ont donc tendance à maintenir la vitesse résiduelle à une valeur plus élevée que si elles ne se formaient pas (Godon et al., 2012). Elles proviennent de la précipitation d'éléments présents en solution, issus de la composition initiale de la solution, de l'altération du verre ou d'autres matériaux présents dans l'environnement (Godon, 2004; Valle et al., 2010). Ces phases possèdent des compositions et des caractéristiques structurales qui dépendent fortement des conditions d'altération, de la composition de la solution et de la composition du verre (Frugier et al., 2008). On trouve par exemple des phyllosilicates, des zéolites et des silicates de calcium hydratés. D'autres phases de types phosphates de terres rares, oxydes métalliques ou hydroxydes métalliques peuvent également se former mais elles ont moins d'influence sur l'altération du verre (Advocat et al., 1991). A titre d'exemple, la **Figure 1.5** présente la couche d'altération d'un verre altéré dans l'eau pure : elle est composée d'une couche hydratée amorphe nommée « gel », et de phases secondaires de type phyllosilicates.



Figure 1.5 – Cliché en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'un échantillon de verre R7T7 altéré dans l'eau pure à 150°C et montrant la pellicule d'altération du verre constituée d'un gel développé à la surface du verre sain et des phases secondaires de types phyllosilicates à la surface du gel (Feron et al., 2010).

Il en résulte que, dans la plupart des conditions expérimentales pour lesquelles le pH reste inférieur à 10,5, la vitesse résiduelle est relativement constante au cours du temps et elle est de 3 à 5 ordres de grandeur inférieure à la vitesse initiale. Cependant, elle varie avec différents paramètres dont le pH, la température, la composition du verre et elle est sensible aux conditions environnementales. A titre indicatif, pour le verre SON68 altéré en eau pure, les vitesses résiduelles mesurées à 90°C oscillent autour de quelques 10<sup>-4</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> en fonction des conditions d'altération (équivalent à 0,1 nm.j<sup>-1</sup>) (Jollivet et al., 2012a).

#### 2.1.5. Reprise d'altération

Même si le régime de vitesse résiduelle devrait prédominer sur le long terme, une reprise d'altération est observée pour le verre SON68 dans certains cas particuliers (pour des pH supérieurs à 10,5 avec  $T \le 90^{\circ}$ C ou à des températures très supérieures à 90°C) (Fournier et al., 2013; Gin and Mestre, 2001; Ribet and Gin, 2004). Ce phénomène de reprise est dépendant de la composition du verre et semble favorisé pour les compositions riches en alcalins (Fournier et al., 2014). Ce régime correspond à une brusque augmentation de la vitesse d'altération au cours du temps. La précipitation de certaines phases secondaires, les zéolites et parfois des silicates de calcium hydratés, sont à l'origine de ce phénomène (Fournier et al., 2018).

#### 2.2. Impact de l'irradiation sur les cinétiques d'altération du verre

Il a été montré dans la littérature que l'irradiation a de nombreux effets sur la structure du verre. De plus, l'irradiation modifie la chimie de la solution par radiolyse de l'eau et des espèces solubilisées. Il est donc nécessaire d'étudier l'impact de ces modifications sur les cinétiques d'altération du verre. La suite du chapitre présente les différentes études qui ont été menées sur l'influence de l'irradiation lors de l'altération des verres en eau pure.

## 2.2.1. L'interdiffusion

Rappelons que lors de l'interdiffusion, un échange entre les protons de la solution et les alcalins de la surface du verre s'instaure (Équation 1.1, section 2.1.1.). Il a été constaté auparavant que l'irradiation peut, dans certains cas, induire la migration des alcalins et modifier ces échanges (Boizot et al., 2005).

Il a été montré, en utilisant un modèle structural de barrière d'énergie développé par ailleurs (McGrail et al., 2001), que la vitesse d'échange d'ions augmente avec la dose et le débit de dose  $\gamma$  (Ojovan and Lee, 2004). Cette augmentation dépend de la température. Pour un débit de dose donné, il existe une température critique au-dessus de laquelle l'augmentation des échanges d'ions est négligeable. Dans ce cas, l'augmentation de la température diminue les effets de l'irradiation.

## 2.2.2. Vitesse initiale et hydrolyse

Des études sur l'influence de l'irradiation sur l'altération du verre en vitesse initiale ont été réalisées en mode dynamique par des tests Soxhlet à 100°C. Dans ces conditions, un fort taux de renouvellement de la solution permet d'assurer un contact permanent d'eau pure avec l'échantillon. Des expériences en mode statique, c'est-à-dire sans renouvellement de la solution, ont aussi été menées mais à faible rapport de surface du verre sur volume de solution (S/V = 0,1 cm<sup>-1</sup>) pour maintenir le milieu suffisamment dilué pendant la mesure.

Une étude sur des verres complexes radioactifs émetteurs  $\alpha/\beta/\gamma$  et des verres non radioactifs, a montré que l'altération du verre en vitesse initiale ne semble pas être modifiée par l'irradiation du verre (Advocat et al., 2001). Il a été démontré que l'énergie d'activation associée à la vitesse initiale de dissolution de différents verres radioactifs ou non radioactifs est la même (environ 60 kJ.mol<sup>-1</sup>).

D'autre part, des verres complexes radioactifs émetteurs  $\alpha$ , quels que soient la dose cumulée ou le débit de dose  $\alpha$ , ainsi que les verres irradiés aux ions Au, présentent une vitesse initiale d'altération semblable à celle des verres non radioactifs à l'incertitude de mesure près (20 %) (**Figure 1.6**) (Burns et al., 1982; Fillet, 1987; Menard, 1995; Peuget et al., 2007; Peuget and Tribet, 2016; Wellman et al., 2005). Ceci montre que la radioactivité  $\alpha$  ne modifie pas la vitesse initiale d'altération du verre de façon significative. Il peut donc être estimé que les modifications de la structure du verre sous cumul de dose d'une part, ainsi que de la chimie de la solution par radiolyse d'autre part, ne sont pas suffisantes pour influencer la réactivité chimique entre le verre et la solution dans les premiers instants, c'est-à-dire quand l'altération du verre est pilotée par l'hydrolyse du réseau silicaté.



**Figure 1.6** – Evolution de la valeur de vitesse initiale d'altération (V<sub>0</sub>) en fonction de l'activité  $\alpha$  (gauche) et de la dose cumulée  $\alpha$  (droite) (Tribet et al., 2017). La zone grisée représente la gamme de V<sub>0</sub> observée sur les verres SON68 non radioactifs.

#### 2.2.3. Chute de vitesse

Il est difficile expérimentalement d'étudier l'influence de l'irradiation sur le régime de chute de vitesse car il correspond à une transition entre le régime de vitesse initiale et celui de vitesse résiduelle et il dépend de nombreux paramètres.

Lors des expériences sur des verres radioactifs en mode statique à faible S/V (à 50 et 90°C et S/V = 0,5 cm<sup>-1</sup>), l'instauration d'un régime de chute de vitesse lors de l'altération du verre a été observée. Pour des verres radioactifs dopés en émetteurs  $\alpha$ , l'instauration et la durée de ce régime a été parfois plus lente ou parfois plus rapide que celle des verres non radioactifs équivalents (Fillet, 1987; Menard, 1995). D'autre part, une autre étude a montré que, lors de l'altération d'un verre SON68 dopé en émetteurs  $\alpha/\beta/\gamma$  en milieu aéré, l'atteinte d'une chute de vitesse est plus longue par rapport à la référence inactive (Advocat et al., 2001). Cette différence d'altération s'explique soit par un effet de l'irradiation  $\beta/\gamma$  qui pourrait changer temporairement la microstructure du gel et ainsi les propriétés passivantes de celui-ci, soit par un effet de pH dont la différence entre les deux expériences est d'une unité pH (7,5 pour le verre SON68 dopé en émetteurs  $\alpha/\beta/\gamma$  et 8,5 pour la référence non radioactive). Cette diminution du pH, également observée par d'autres auteurs, peut être attribuée à la formation d'acide nitrique dans l'eau par la radiolyse du système air/eau (Kanda et al., 1996; McVay and Pederson, 1981; Nagaishi, 2001). Ceci peut entrainer une dissolution plus importante du verre par la formation d'un gel moins protecteur selon les résultats obtenus hors irradiation à pH imposé (Gin and Mestre, 2001).

#### 2.2.4. Vitesse résiduelle

Afin de mieux comprendre le comportement du verre sous les différents rayonnements, il a été choisi de séparer au mieux les différentes contributions due à l'irradiation ( $\alpha$  vs  $\beta/\gamma$ , débit de dose ou dose cumulée) de façon à présenter l'état de l'art actuel concernant l'impact de chaque paramètre sur la cinétique résiduelle d'altération.

En ce qui concerne l'impact du débit de dose  $\beta/\gamma$ , les expériences réalisées par S. Rolland par irradiations externes  $\gamma$  sur des verres complexes SON68, menées en eau pure à 0,05; 0,8; 5 et 10 kGy.h<sup>-1</sup>, n'ont montré aucune différence d'altération significative entre les verres irradiés, quel que

soit le débit de dose, et une référence non radioactive. De plus, l'étude d'un verre SON68 radioactif dopé en <sup>99</sup>Tc (émetteurs  $\beta$ ) à faible débit de dose (environ 0,056 Gy.h<sup>-1</sup>) (Rolland et al., 2013) a aussi montré que l'altération de ce verre est similaire à l'altération d'une référence non radioactive. L'impact du débit de dose  $\beta/\gamma$  n'est donc pas significatif comparé à un verre de référence non radioactif (Rolland, 2012). Il s'ensuit que la formation des espèces radiolytiques dans l'eau par irradiation dans ces conditions (radiolyse  $\beta/\gamma$ , milieu désaéré) n'a donc pas d'effet significatif sur la vitesse résiduelle.

D'autre part, l'impact du cumul de dose  $\beta/\gamma$  a été appréhendé expérimentalement par irradiation externe de verres de compositions simplifiées (Mougnaud, 2016). D'une part, ces verres ont été lixiviés en eau pure et ensuite irradiés afin d'étudier l'effet de l'irradiation du verre sur la stabilité de la pellicule d'altération. D'autre part, ces verres ont été lixiviés en eau pure après irradiation, afin d'étudier l'altération d'un verre préalablement irradié. Il a été montré dans ces expériences que ces verres simplifiés, pourtant plus sensibles aux rayonnements que le verre SON68, demeurent des matériaux peu sensibles à une irradiation de type  $\beta/\gamma$ , jusqu'à une dose de 1 GGy sur la pellicule d'altération et de 0,5 GGy sur le verre. La pellicule d'altération semble également peu modifiée par ce type d'irradiation. Elle apparaît même plus stable à l'irradiation que le verre initial. Par contre, aucune étude ne décrit le comportement du verre pour une dose d'irradiation supérieure à 1 GGy.

En ce qui concerne l'influence d'un débit de dose  $\alpha$ , l'altération des verres radioactifs de type R7T7 dopés en émetteurs  $\alpha$  (débit de dose  $\alpha \approx 150 \text{ Gy.h}^{-1}$ ) est aussi similaire à l'altération d'une référence non radioactive (**Figure 1.7**) (Rolland, 2012). Dans ce cas, la phénoménologie d'altération est strictement la même que sur les verres non radioactifs.



Figure 1.7 – Evolution des pertes de masses normalisées en bore en fonction du temps pour un verre SON68 dopé en <sup>239</sup>Pu et une référence non radioactive (Rolland, 2012).

De plus, une étude récente sur un verre SON68 dopé en <sup>244</sup>Cm (émetteur  $\alpha$  principalement), présentant une dose cumulée de 3,6.10<sup>18</sup>  $\alpha$ .g<sup>-1</sup> et un débit de dose de 21 kGy.h<sup>-1</sup>, altéré dans une eau initialement pure a aussi confirmé que la phénoménologie d'altération du verre (succession des régimes de vitesse) est équivalente à celle d'un verre non radioactif. En revanche, une augmentation d'un facteur 2 à 5 environ de la vitesse résiduelle d'altération a été mise en évidence pour un progrès de réaction équivalent (Mougnaud, 2016). Ceci est expliqué par une augmentation du coefficient de diffusion apparent des espèces réactives au sein de la pellicule d'altération d'un facteur 10. Si l'effet du cumul de dose de désintégration  $\alpha$  significatif dans le verre est privilégié pour explique cet effet, d'autres hypothèses ne sont pas écartées comme l'effet d'un débit de dose  $\alpha$  important.

# 3. Altération du verre dans l'eau souterraine

La chimie de la solution qui sera en contact direct du verre nucléaire sera différente de celle de l'eau pure. Sa composition, qui dépendra de l'environnement du site de stockage, selon les propriétés physico-chimiques de la roche d'accueil, peut ainsi changer les mécanismes et cinétiques d'altération connus en eau pure. Il est important de noter que l'état des connaissances sur l'effet de l'argile ne sera pas décrit au cours de cet état de l'art. Cette section s'intéressera à présenter une synthèse plus précise des connaissances sur l'eau souterraine du Callovo-Oxfordien dans le concept français et de ses effets sur le verre.

# 3.1. L'eau du Callovo-Oxfordien

#### 3.1.1. Origines

Le stockage des verres est envisagé dans les argilites du Callovo-Oxfordien (COx). Cette roche est composée de minéraux argileux, de carbonates et de quartz et peut contenir environ 7 à 8 % de teneur d'eau, appelée eau porale du Callovo-Oxfordien (ANDRA, 2005). Cette eau est riche en anions et cations dont les concentrations reflètent l'équilibre avec les minéraux les plus solubles.

#### 3.1.2. Composition synthétique

La composition de l'eau du COx en équilibre avec l'ensemble minéralogique de l'argilite a été étudiée et calculée par le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minière) (Tournassat C. et al., 2008). Elle varie en fonction de la température. Une composition simplifiée est présentée dans le **Tableau 1.1**.

Température (°C)	Si	Na⁺	K⁺	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cl⁻	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P <sub>CO2</sub> (atm)	рН⊺	pH²⁵℃
25	5,1	994	40,7	131	341	18,4	1453	1412	148	0,01	7,20	7,20
50	9,8	966	39,1	99,6	397	17,5	1453	1345	232	0,05	6,66	6,73
70	15,7	943	38,7	77,8	401	16,6	1453	1153	360	0,16	6,31	6,36
90	23,6	897	37,5	60,8	401	14,9	1453	961	610	0,50	6,01	6,05

**Tableau 1.1** – Composition massique (mg.L<sup>-1</sup>) et valeur du pH de l'eau du COx à différentestempératures d'après le BRGM (Tournassat C. et al., 2008).

Cependant, la composition estimée en 2008 présentée ci-dessus a été réactualisée depuis et une nouvelle composition de l'eau synthétique du Callovo-Oxfordien, contenant du fer et de l'aluminium, a été présentée par l'ANDRA en association avec le BRGM en 2016 (**Tableau 1.2**)

Composition	Si	Na⁺	K⁺	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Fe	Al	Cl	<b>SO</b> 4 <sup>2-</sup>	CO3 <sup>2-</sup>
2008	9,8	966	39,1	99,6	397	17,5	-	-	1453	1345	232
2016	11,3	944	27,6	99,9	382	18,2	2,8	0,0064	1170	1544	350

**Tableau 1.2** – Composition massique (mg.L<sup>-1</sup>) de l'eau du COx à 50°C de 2008 d'après le BRGM (Tournassat C. et al., 2008) et composition massique théorique (mg.L<sup>-1</sup>) de 2016 présentée par l'ANDRA et le BRGM.

Cette eau riche en différents anions et cations, peut avoir un impact sur les mécanismes et cinétiques d'altération du verre. Plusieurs expériences de lixiviation utilisant cette solution dans les différents régimes ont ainsi été réalisées depuis 2005.

# 3.2. Influence de l'eau du Callovo-Oxfordien sur les cinétiques d'altération du verre

En première analyse, la phénoménologie d'altération du verre SON68 est la même en eau du Callovo-Oxfordien qu'en eau pure : altération en vitesse initiale suivie par une chute de vitesse d'altération jusqu'à l'atteinte d'une vitesse d'altération résiduelle. Par contre, il a été relevé que les vitesses d'altération sont plus importantes dans l'eau du site que dans l'eau pure pour ce type de verre.

#### 3.2.1. Vitesse initiale

La vitesse initiale de dissolution du verre SON68 a été mesurée dans l'eau du COx à différentes températures. Le **Tableau 1.3** présente les résultats des études menées par Jollivet et al. en eau pure et en eau du COx, en test avec un fort débit de solution, compris entre 1 et 10 L.j<sup>-1</sup>, et des rapports Q/S (Débit de l'eau/Surface du verre) compris entre 0,1 et 1 m.j<sup>-1</sup> (Jollivet et al., 2012b).

Température °C	30	50	70	90
V <sub>0</sub> EP (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	2,5.10 <sup>-3</sup>	1,8.10-2	7,9.10 <sup>-2</sup>	0,33
V <sub>0</sub> E <sub>cox</sub> (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	1,1.10 <sup>-2</sup>	9,3.10 <sup>-2</sup>	0,47	1,7
V <sub>0</sub> E <sub>cox</sub> /V <sub>0</sub> EP	4,4	5,2	5,9	5,2

**Tableau 1.3** – Vitesses initiales V<sub>0</sub> de l'altération du verre SON68 en eau du COx (E<sub>COx</sub>) comparées à celles mesurées en eau pure (EP) à différentes températures (Jollivet et al., 2012b)

On peut remarquer que dans ce milieu, la vitesse initiale est augmentée d'un facteur 5,2 en moyenne par rapport à l'eau pure, dans la plage de température étudiée. C'est ainsi que des investigations complémentaires ont été menées afin d'en comprendre l'origine.

Tout d'abord, il a été démontré que la valeur de l'énergie d'activation est similaire dans l'eau du COx (77,0  $\pm$  3,2 kJ.mol<sup>-1</sup>) et dans l'eau pure (77,7  $\pm$  2,7 kJ.mol<sup>-1</sup>) (**Figure 1.8**) (Godon et al., 2012; Jollivet and Parisot, 2009). D'après les auteurs, ceci montre que les mécanismes qui pilotent le régime

de vitesse initiale sont les mêmes dans ces deux milieux. La vitesse initiale est donc toujours contrôlée par l'hydrolyse des liaisons Si-O.



**Figure 1.8** – Evolution de la vitesse initiale de dissolution du verre SON68 en eau pure (EP) et en eau du COx (COX) en fonction de la température (Jollivet et al., 2012b; Jollivet and Parisot, 2009).

Une étude paramétrique a permis de montrer que l'augmentation de cette vitesse serait due à la force ionique des ions en solution, les cations ayant une plus forte influence que les anions (Jollivet et al., 2012b). Par contre, tous les cations n'induisent pas le même effet (**Figure 1.9**). En général, la présence d'ions alcalino-terreux conduit à des vitesses initiales de dissolution supérieures à celles des alcalins, à l'exception du magnésium et du rubidium. Mais c'est le calcium en solution qui a l'influence la plus forte (Jollivet et al., 2012b).



Figure 1.9 – Influence de l'anion ou cation présent dans l'eau du Callovo-Oxfordien lors de l'altération d'un verre SON68 dans le régime de vitesse initiale à 90°C. Représentation de la valeur de la vitesse initiale r<sub>0</sub> et la force ionique de la solution. GW correspond à l'eau du COx et DW correspond à l'eau pure. Le trait rouge représente la valeur de la vitesse initiale en eau du COx et le trait noir représente la valeur de la vitesse initiale en eau du COx et la trait noir représente la valeur de la vitesse initiale en eau du COx et le trait noir représente la valeur de la vitesse initiale en eau pure (Jollivet et al., 2012b)

D'un point de vue mécanistique, l'effet est expliqué de la façon suivante : l'adsorption des cations à la surface du verre entraîne une modification de la spéciation des sites de surface en créant des sites Si-O-M, dans lequel M est le métal provenant du lixiviat. Les alcalins (monovalents) interagissent avec un site de surface Si-O et les alcalino-terreux (divalents) avec deux sites Si-O. Ceci entraine une augmentation des longueurs des liaisons Si-O, les rendant, de fait, plus hydrolysables. C'est ainsi que les alcalino-terreux ont une influence plus forte que les alcalins car ils peuvent interagir avec deux sites Si-O. En conclusion, la valeur du V<sub>0</sub> semble donc liée au nombre de sites métalliques de surface créés.

#### 3.2.2. Chute de vitesse et vitesse résiduelle

#### 3.2.2.1. Observations générales

En régime de chute de vitesse et de vitesse résiduelle, l'altération du verre en eau du COx présente la même séquence de régimes cinétiques que celle identifiée en eau pure mais avec des vitesses d'altération qui semblent plus élevées pour chacun des régimes considérés. Il a ainsi été observé qu'en régime de chute de vitesse, la quantité de verre altérée en eau du COx augmente d'un facteur 3 à 6 par rapport à des expériences faites dans des conditions identiques en eau pure. En régime de vitesse résiduelle, ce facteur varie entre 3 et 12 selon les conditions expérimentales (Fleury, 2013; Jollivet et al., 2014; Jollivet and Parisot, 2009).

Une diminution du pH de la solution en eau du COx a aussi été observée par rapport aux expériences en eau pure. Selon les conditions expérimentales, le pH du lixiviat en eau du COx est inférieur d'environ une unité à celui mesuré en eau pure, toutes choses égales par ailleurs (Jollivet et al., 2012a; Jollivet et al., 2014).

Enfin, seule la concentration en magnésium dans la solution diminue au cours de la lixiviation du verre, jusqu'à atteindre une valeur quasi nulle lorsque la lixiviation est faite en mode statique, sans renouvellement de la solution. Par ailleurs, les phases secondaires qui se forment en présence d'eau du COx contiennent du magnésium (Fleury, 2013; Jollivet et al., 2014; Bouakkaz et al., 2016). Il a été remarqué que, une fois le magnésium consommé, la vitesse d'altération du verre en eau du COx redevient similaire à celle du verre en eau pure.

#### 3.2.2.2. Les silicates magnésiens

Différentes études ont été menées pour identifier les silicates magnésiens néoformés (**Figure 1.10**). Premièrement, il a été démontré que, selon la température de lixiviation, la formation de ces phases secondaires n'est possible qu'au-dessus d'un pH d'environ 8,4 à 50°C et d'un pH d'environ 7 à 90°C (Fleury et al., 2013; Jollivet et al., 2012a).

En eau du COx, ce sont très souvent des smectites trioctaèdriques qui ont été identifiées (Aréna et al., 2016; Curti et al., 2006; Debure et al., 2016; Thien et al., 2010; Verney-Carron et al., 2008). Le rapport Mg:Si de ces smectites a été calculé à partir d'analyses en MEB-EDS. Des valeurs comprises entre 0,2 et 0,4 ou entre 0,6 et 0,8 ont été déterminées respectivement dans les études de Fleury et al., et Jollivet et al. (Fleury et al., 2013; Jollivet et al., 2012a). Cependant, ces minéraux n'ont pas pu être identifiés plus précisément car leur formation dépend des conditions expérimentales (Minet, 2014).



**Figure 1.10** – Observations MEB des silicates magnésiens formés lors de la lixiviation du verre SON68 en eau du COx en mode statique et un rapport S/V (Surface/Volume) de 3,3 cm<sup>-1</sup> pendant 673 jours (Jollivet et al., 2012a)

Par ailleurs, la présence d'autres minéraux a aussi été observée, comme la calcite, des sulfates mixtes de strontium et baryum, ainsi que de l'hydroxycarbonate de calcium et de terres rares, lors de l'altération du verre SON68 en eau du COx (Jollivet et al., 2014). Cependant, ces minéraux ne semblent pas avoir d'effet significatif sur la vitesse d'altération.

#### 3.2.2.3. Mécanismes mis en jeu

Il a été montré que l'augmentation de la vitesse d'altération est due à la formation des silicates magnésiens qui consomment le magnésium et le silicium dissous (Rolland et al., 2012). Ceci déplace l'état stationnaire du silicium observé dans l'eau pure entre la pellicule d'altération et la solution, et augmente l'altération du verre selon l'équation générale suivante :

$$4 \text{ Mg}^{2+} + 6 \text{ SiO}_2 + 11 \text{ H}_2 O \leftrightarrow \text{ Mg}_4 \text{Si}_6 \text{O}_{15}(\text{OH})_2, 6(\text{H}_2 \text{O}) + 8 \text{ H}^+$$
 Équation 1.4

D'après l'Équation 1.4, la formation des phases secondaires, de type silicates magnésiens, entraine une libération de protons dans la solution. La baisse de pH, associée à cette libération de protons, conduit à augmenter l'interdiffusion (Équation 1.1) consommant ainsi des protons ce qui fait remonter à son tour le pH. Ensuite, l'augmentation du pH entraîne à son tour une augmentation de la vitesse de précipitation des silicates magnésiens, de ce fait, une diminution du pH, et ainsi de suite.

Il est à noter que si la source de magnésium en solution est illimitée, la précipitation des phases secondaires induira le maintien d'une vitesse de dissolution du verre plus élevée qu'en eau pure (Jollivet et al., 2014). Par contre, lorsque le magnésium en solution est totalement consommé, la vitesse de dissolution du verre en eau du COx devient du même ordre de grandeur que celle mesurée en eau initialement pure (Rolland, 2012).

# 3.3. Impact de l'irradiation sur les cinétiques d'altération du verre en conditions environnementales

Peu d'études ont été réalisées sur des verres radioactifs en considérant les conditions environnementales du site de stockage géologique profond notamment par le biais de l'effet de l'eau du COx. De plus, la plupart de ces études se sont concentrées sur le comportement de certains radionucléides dans ces milieux complexes. Il a donc été choisi de présenter dans la suite de cette section les différentes études faites sur des verres radioactifs dans des milieux proches du stockage géologique profond (eaux environnementales, matériaux d'environnement).

#### 3.3.1. Eaux environnementales

Dans l'eau du Callovo-Oxfordien, une seule étude associe l'influence de l'irradiation sur l'altération du verre à la prise en compte de la chimie de l'eau du site. Dans le régime de vitesse résiduelle, l'influence des débits de dose de 0,05 et 5 kGy.h<sup>-1</sup> a été étudiée lors de la lixiviation du verre SON68 sous irradiation externe  $\gamma$  en eau du COx. Il a été observé que sous irradiation et hors irradiation, la précipitation des phases secondaires de silicates magnésiens induit un taux d'altération plus élevé en début d'expérience, ainsi qu'un pH de la solution lixiviante moins élevé qu'en eau pure (Rolland, 2012; Rolland et al., 2012). Comme présenté dans la **section 3.2**, il a aussi été constaté qu'une fois le magnésium consommé, la vitesse d'altération du verre devient du même ordre que celle en eau pure (**Figure 1.11**). Aucun effet notable de l'irradiation sur l'évolution de l'altération du verre en eau du COx n'a donc pas été mis en évidence dans ces conditions (Rolland, 2012).



Figure 1.11 – Evolution des pertes de masse normalisées en bore des différents systèmes étudiés dans l'eau de Callovo-Oxfordien (à 5 kGy.h<sup>-1</sup>, 0,05 kGy.h<sup>-1</sup> et hors irradiation) et dans l'eau pure. Tableau représentant les vitesses d'altération calculées par rapport aux relâchements en bore pour les différentes expériences (Rolland, 2012).

De plus, lors des irradiations externes à 90°C et pour des débits de dose jusqu'à 10 kGy.h<sup>-1</sup>, aucune différence significative n'a été observée lors de l'altération du verre dans une saumure ou en eau pure malgré l'augmentation des espèces radiolytiques (Bibler and Jantzen, 1987).

#### 3.3.2. Présence de matériaux d'environnement

En ce qui concerne le comportement du verre dans des environnements proches du stockage, il a souvent été constaté que la phénoménologie d'altération des verres radioactifs est similaire à celle observée sur une référence non radioactive. Pour des verres SON68 dopés en <sup>237</sup>Np ou <sup>239/240</sup>Pu, ainsi que pour leurs références inactives, altérés en milieu statique aéré à 90°C, il a été observé une altération modérée en présence de sable, granite ou bentonite hautement siliceuse, tandis qu'elle est plus importante en présence de smectite, illite ou argile de Boom. Dans le régime de vitesse initiale, en mode Soxhlet, l'altération du verre diminue avec l'augmentation de la teneur en granite (Glatz et al., 1995). D'autre part, en présence d'argile de Boom, il semble que l'irradiation  $\gamma$  favorise l'altération du verre. Par contre, les auteurs ne peuvent pas affirmer si cette augmentation est due à l'irradiation elle-même ou à l'acidification du milieu liée à formation de HNO<sub>3</sub> par radiolyse air/eau (Lemmens and Iseghem, 2001).

Des expériences d'altération *in situ* des verres dopés en actinides dans l'argile de Boom sont en accord avec les expériences de laboratoire. Lors de l'altération d'un verre dopé en actinides dans l'argile de Boom, l'épaisseur de la couche d'altération semble augmenter avec l'activité  $\alpha/\beta/\gamma$ . Par contre, du fait d'un manque d'informations sur la perte de masse du verre, il n'est pas possible de quantifier précisément l'augmentation d'altération du verre (Valcke et al., 2006).

A ce jour, l'impact de l'irradiation lors de l'altération des verres en conditions proches du stockage n'est pas complètement compris. Cependant, d'après les résultats obtenus dans la littérature (Glatz et al., 1995; Lemmens and Iseghem, 2001; Valcke et al., 2006), l'irradiation  $\alpha/\beta/\gamma$ , pour le débit de dose représentatif du verre en conditions de stockage (**Figure 1.1**), ne semble pas avoir un impact notable sur l'altération des verres.

# 3.4. Comportement des actinides

Certains actinides dont le Pu, l'U, le Np peuvent avoir différents degrés d'oxydation, alors que d'autres, comme l'Am, le Cm et le Th n'en ont qu'un seul. Selon leurs degrés d'oxydation, la solubilité de ces radioéléments est différente. Le comportement des radioéléments d'intérêt va dépendre donc des conditions de lixiviation, dont le pH, le renouvellement de la solution, le potentiel d'oxydo-réduction de la solution, ainsi que la présence des matériaux environnants (argile, fer, produits de corrosion du fer, entre autres).

En effet, dans le verre, on retrouve de l'Am<sup>III</sup>, du Cm<sup>III</sup> et du Pu<sup>IV</sup>, espèces très insolubles. Le relâchement de ces éléments en solution, sans changement du degré d'oxydation du plutonium, est donc très faible et les faibles quantités en solution peuvent se trouver sous forme de colloïdes (Pirlet, 2001; Rolland et al., 2013). Il a été montré que, dans l'eau pure, la rétention de ces espèces dans la couche d'altération est supérieure à 0,99 lors du régime de chute de vitesse alors qu'elle n'est que de 0,8 – 0,9 pour l'U et le Np (Bates et al., 1982; Inagaki et al., 1995). De plus, cette valeur est la même lors de l'altération dans l'eau d'un gel formé au préalable, montrant ainsi que le gel retient ces radionucléides (Jollivet and Parisot, 2005).

La lixiviation en mode dynamique (renouvellement de la solution) et en présence de complexants conduit à des vitesses de dissolution du verre plus importantes qu'en mode statique et s'accompagne d'une diminution du facteur de rétention des actinides (Bidoglio et al., 1987; Menard et al., 1998). En ce qui concerne le Pu, il a était présenté dans la littérature, en milieu oxydant et en présence de carbonates, que cet élément est sous sa forme  $Pu^{V}$  et est donc moins retenu dans la pellicule d'altération (Bidoglio et al., 1987), alors qu'en milieu réducteur, le facteur de rétention augmente (Iseghem et al., 1990; Lemmens et al., 1993; Vernaz and Godon, 1992). En présence de fer ou de produits de corrosion du fer, il a été observé une augmentation de la fraction colloïdale de plutonium qui résulte de l'augmentation de l'altération du verre dans ces conditions, même si la teneur en plutonium soluble n'est pas modifiée (Apted et al., 1986; Inagaki et al., 1997). De plus, en présence de silicates en solution aqueuse, il a été reporté la formation de complexes de silicates de plutonium dans des milieux acides ou alcalins (Shilov and Fedoseev, 2003; Yusov et al., 2004).

D'autre part, il a été observé que le Np est moins retenu dans la pellicule altérée en milieu oxydant qu'en milieu réducteur. Ceci est dû au fait qu'en milieu oxydant le Np est présent dans le milieu sous sa forme oxydée soluble Np<sup>V</sup> (Bidoglio et al., 1985; Lemmens et al., 1993; Pirlet et al., 2002; Vernaz and Godon, 1992), alors qu'en milieu réducteur, cet élément est sous sa forme Np<sup>IV</sup> et devient moins soluble : il peut aussi être sorbé sur l'argile ou précipiter sous forme colloïdale (Bidoglio et al., 1985; Lemmens et al., 1993; Pirlet et al., 2002). En présence de produits de corrosion du fer, le Np précipite sous forme de colloïdes car il est réduit sous forme Np<sup>IV</sup> à la surface du Fe<sup>II</sup> dans l'eau pure ainsi qu'en milieux argileux et salin (Apted et al., 1986; Bidoglio et al., 1985; Inagaki et al., 1997; Pirlet et al., 2002).

De ce fait, l'ensemble de ces essais montre qu'en général la rétention des actinides est assez importante dans la pellicule d'altération dans des milieux réducteurs, milieu prédominant dans le cas du stockage géologique profond.

## 4. Altération du verre en présence de fer

Le surconteneur en acier faiblement allié, d'une épaisseur d'environ 55 mm, a pour fonction principale de retarder l'arrivée de l'eau au contact du verre pendant la phase thermique. Sa durée de vie étant estimée à plusieurs milliers d'années (ANDRA, 2005) et sa dégradation conduisant à libérer du fer en solution, il est important de comprendre l'influence de cet élément sur l'altération du verre.

#### 4.1. Corrosion du fer en condition de stockage

Lors de la fermeture du site de stockage géologique des déchets vitrifiés, une première phase de corrosion des enveloppes métalliques autour du colis de déchets s'instaure. Pendant cette période, d'environ une centaine d'années, une oxydation des métaux en milieu aéré et sec s'instaure. L'oxygène sera consommé par l'activité microbienne ainsi que par la corrosion des métaux. Un environnement réducteur va donc s'instaurer. Dans ces conditions, la poursuite de la corrosion des enveloppes métalliques en milieux anoxique et réducteur conduira à la solubilisation de Fe<sup>II</sup>. Bien que les processus instaurés aux premiers stades ne soient sans doute pas négligeables, dans cette étude nous nous focaliserons seulement sur la période de corrosion à long terme en conditions réductrices et saturées.

#### 4.1.1. Généralités

La corrosion du fer, due à l'interaction physico-chimique entre le métal et son environnement, entraîne des modifications des propriétés de ce dernier ainsi que du système environnant. Le fer peut se présenter sous différentes formes : dissous en solution, sous forme de produits de corrosion, ou sous sa forme initiale (métal non corrodé).

#### 4.1.1.1. Corrosion du fer en milieu aqueux

En milieu aqueux, la corrosion du fer métal se traduit par deux réactions simultanées d'oxydoréduction : une réaction anodique (Équation 1.5) et une réaction cathodique de  $O_2$  en milieu oxydant (Équation 1.6) ou de  $H_2O$  en milieu réducteur (Équation 1.7).

$$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$
 Équation 1.5

$$0_2 + 2 H_2 0 + 4 e^- \rightarrow 4 0 H^-$$
 Équation 1.6

$$H_2 0 + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 (g) + 0 H^-$$
 Équation 1.7

Le fer possède plusieurs degrés d'oxydation. En milieu aqueux, il est principalement au degré d'oxydation II ou III, selon les conditions de corrosion. En milieu réducteur, milieu attendu dans le stockage géologique profond, la réaction de corrosion du fer s'exprime selon l'équation globale suivante :

$$Fe^{0} + 2 H_{2}O \rightarrow Fe^{2+} + 2 OH^{-} + H_{2}(g)$$
 Équation 1.8

Cette réaction peut être influencée par différents facteurs dont la composition de l'eau ainsi que la température.

#### 4.1.1.2. Produits de corrosion

Depuis quelques années, des études sont menées sur les produits susceptibles de se former par corrosion du surconteneur dans des conditions proches de celles du site de stockage. D'une part, les essais réalisés en laboratoire amènent à une bonne compréhension des mécanismes de corrosion à court terme. D'autre part, des études sur des analogues archéologiques ferreux sont réalisées en complément afin de mieux décrire les produits de corrosion susceptibles de se former sur le long terme (Dillmann et al., 2016; Libourel et al., 2011; Michelin et al., 2015; Saheb et al., 2008). La formation de ces produits de corrosion dépend des conditions locales de pH, du milieu de corrosion (désaéré, aqueux, oxydant ou réducteur) ainsi que des éléments présents dans le milieu. Les principaux minéraux du fer sont ainsi présentés dans le **Tableau 1.4**.

Nom du minéral	Formule	Degré d'oxydation du fer
Goethite	α-FeOOH	Fe <sup>III</sup>
Lépidocrocite	γ-FeOOH	Fe <sup>III</sup>
Akaganéite	β-FeOOH	Fe <sup>III</sup>
Hématite	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>III</sup>
Maghémite	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>III</sup>
Ferrihydrite	FeOOH,nH₂O	Fe <sup>III</sup>
Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>III</sup> - Fe <sup>III</sup>
<b>Rouilles vertes</b>	Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> Fe <sup>III</sup> O <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub>	Fe <sup>III</sup> – Fe <sup>III</sup>
Greenalite	Fe <sup>II</sup> <sub>2.3</sub> Fe <sup>III</sup> <sub>0.5</sub> Si <sub>2.2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>3.3</sub>	Fe <sup>II</sup> - Fe <sup>III</sup>
Cronstedtite	Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Fe <sup>III</sup> – Fe <sup>III</sup>
Hydroxychlorure	β-Fe₂(OH)₃Cl	Fe <sup>II</sup>
Chukanovite	Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fe <sup>II</sup>
Sidérite	FeCO <sub>3</sub>	Fe <sup>II</sup>
Pyrite	FeS <sub>2</sub>	Fe <sup>II</sup>
Chlorite	(Fe,Mg,Al) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	Fe <sup>III</sup> - Fe <sup>IIII</sup>

Tableau 1.4 – Principaux composés oxydés du fer qui pourraient se former, transitoirement ou sur le long terme, lors de la corrosion du fer lors du stockage des colis nucléaires en site géologique profond.

#### 4.1.2. Nature des produits de corrosion attendus en condition de stockage

Dans le concept étudié en France, la corrosion du fer aura lieu principalement dans un milieu carbonaté, anoxique et réducteur (ANDRA, 2005). Le dihydrogène formé est donc libéré sous forme gazeuse. Les ions ferreux libérés peuvent ensuite se complexer et précipiter pour donner différents minéraux sous forme d'oxydes, hydroxydes, oxy-hydroxydes, carbonates et sulfates de fer. Dans ces conditions, il a été observé que la corrosion du fer entraîne principalement la formation de

sidérite (FeCO<sub>3</sub>), chukanovite (Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (Azoulay et al., 2013; Neff et al., 2005; Odorowski et al., 2017; Saheb et al., 2010; Saheb et al., 2014; Saheb et al., 2008). A titre d'exemple, le diagramme de Pourbaix représenté dans la **Figure 1.12**, montre les espèces susceptibles de se former dans un milieu carbonaté. Ce diagramme, représentant la spéciation du fer en eau carbonatée à 70°C, nous montre que la présence de carbonates, pour un pH compris entre 6 et 10, entraîne la formation de sidérite, minéral contenant du Fe<sup>II</sup>. Cependant, la formation de minéraux riches en fer dépendra des conditions environnantes qui vont s'instaurer dans le stockage.



**Figure 1.12** – Diagramme de Pourbaix du fer pour une concentration totale en fer de 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> à 70°C en eau carbonatée avec une concentration de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> de 1,12.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>, tracé avec le logiciel CHESS en utilisant la base de données ThermoChimie (Giffaut et al., 2014; Van der Lee, 1998; Van der Lee et al., 2003).

## 4.2. Mécanismes associés lors de l'altération du verre

Plusieurs études ont été menées sur l'altération du verre en présence de fer avec des formes différentes du fer comme de la poudre de métal ou une lame de fer ainsi qu'avec des produits de corrosion tels que la magnétite, la sidérite ou la goethite. À l'état actuel des connaissances, de manière générale, il a été observé que l'altération du verre est plus élevée en présence d'une source de fer. Les mécanismes associés sont discutés dans la suite de ce chapitre.

#### 4.2.1. Sorption du silicium sur les produits de corrosion

Certains produits de corrosion du fer ont la capacité de sorber le silicium (Bart et al., 1986; Grambow, 1987; Mayant et al., 2008; Philippini et al., 2006). En présence de ces minéraux, le silicium se fixe sur des sites de surface. Il est donc important de connaître la capacité de sorption des différents produits de corrosion du fer. Une étude sur les principaux produits de corrosion susceptibles d'être rencontrés lors du stockage (magnétite, goethite et sidérite) a été menée (Philippini et al., 2006). Il a été démontré que la sorption est maximale pour des pH compris entre 6 et 9. Le **Tableau 1.5** présente les résultats obtenus à pH 8,5.

Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	20 ± 2	1,8 ± 0,2	0,45 ± 0,02
Consommation du silicium (mg <sub>si</sub> .g <sup>-1</sup> )	2,2 ± 0,6	0,5 ± 0,4	0,6 ± 0,2
Consommation du silicium (mg <sub>si</sub> .m <sup>-2</sup> )	0,11	0,28	0,33

Goethite α-FeOOH Magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Sidérite FeCO<sub>3</sub>

Tableau 1.5 – Surface spécifique et capacité de sorption de la goethite, magnétite et sidérite(Philippini et al., 2006).

Cependant, cette capacité de sorption est limitée par la quantité de sites de surface disponibles. Plus la capacité de sorption est importante (quantité, surface spécifique) plus le temps d'atteinte de la saturation de la solution vis-à-vis du silicium est important et, par conséquent, plus le verre s'altère. Par exemple, il a été constaté que la dissolution du verre est plus importante lorsque la quantité de magnétite augmente (**Figure 1.13**) (Godon et al., 2013). De plus, il a aussi été observé que le phénomène de sorption du silicium par la magnétite n'est que partiellement réversible. En effet, après une, deux et trois étapes de désorption, 27,1 %, 40,1 % et 49,2 % de l'acide silicique sont respectivement relâchés en solution (Grambow, 1987; Grambow et al., 1987).



Figure 1.13 – Evolution de la concentration du bore en solution en fonction du temps à une température de 50°C et pH = 6,7 lors de la lixiviation du verre SON68 seul (bleu), avec de la magnétite (rouge) et avec deux fois plus de magnétite (vert). Les pointillés présentent une modélisation tenant compte seulement de la sorption. Les lignes pleines présentent une modélisation tenant compte de la sorption et la précipitation des phases secondaires (Godon et al., 2013).

Cependant, le mécanisme de sorption de silicium par les produits de corrosion du fer ne suffit pas pour expliquer à lui seul les quantités de verre altérées (**Figure 1.13**). En effet, en modélisant l'expérience, si on ne considère que la sorption, le calcul sous-estime considérablement les quantités de verre altéré (Godon et al., 2013). La **Figure 1.14** montre que lors de l'altération d'un verre en présence de produits de corrosion du fer, une première étape de sorption se met en place à court terme. A plus long terme, la formation d'un gel ainsi que la précipitation de silicates de fer (mécanisme détaillé dans la suite de ce document) sont prédominants (Rébiscoul et al., 2015).



**Figure 1.14** – Schéma représentant les différents mécanismes lors de l'altération d'un verre en présence de magnétite à court terme et sur le long terme (Rébiscoul et al., 2015).

## 4.2.2. Précipitation des silicates de fer

Il a été mis en évidence que l'influence du fer sur l'altération du verre se traduit aussi par la précipitation de phases de silicates de fer qui consomment le silicium et contrôlent ainsi la vitesse résiduelle (de Combarieu et al., 2011; Fleury et al., 2013; Grambow, 1987; Mayant et al., 2008; Michelin et al., 2013b; Philippini et al., 2006; Rébiscoul et al., 2015).

Il faut préciser que la formation de ces phases est de faible ampleur lors de l'altération du verre en présence des produits de corrosion du fer (**Figure 1.15**). En revanche, en présence de fer métallique, ces silicates se forment dès le début de l'altération et peuvent donc être observés plus facilement (**Figure 1.16**) (Carriere, 2017; Dillmann et al., 2016; Michelin et al., 2013a; Rébiscoul et al., 2013b).

La plupart des auteurs suggèrent la formation de ces précipités à la surface du verre. Le **Tableau 1.6** présente les différents précipités observés au cours de différentes études de lixiviation du verre en présence de fer.



**Figure 1.15** – Cliché MET de l'altération d'un verre SON68 en présence de magnétite altéré pendant 1250 jours dans l'eau du Callovo-Oxfordien à 50°C (Rébiscoul et al., 2015).





Par ailleurs, il a été observé que lors des interactions verre-fer un effet synergique : la dissolution du verre est accélérée par le fer mais accroit aussi la corrosion de ce dernier (**Figure 1.21**) (Grambow, 1987; McVay and Buckwalter, 1983; Rébiscoul et al., 2013b).

Pour conclure, les silicates de fer consomment le silicium issu du verre et inhibent les effets de saturation locale, condition requise pour former un gel passivant. Ce phénomène peut intervenir dès le début de l'altération du verre, si la quantité de fer dissous est suffisamment importante. Ceci pourrait induire le maintien d'une vitesse d'altération plus élevée que celle observée en eau pure. L'identification des phases secondaires responsables de cet effet et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques et cinétiques sont donc essentielles afin de prédire le comportement du colis de déchets sur le long terme.

Type de verre	Source de fer	Eau	T ºC	S/V (m⁻¹)	Milieu	Phases observées	Référence
Monolithe PNL 76-68	Fe	Eau désionisée, Eau basaltique Tuff	90	10	Aéré	Après 28 jours : Composés amorphes, colloïdes en suspension	(McVay G. L. et al., 1983)
Monolithe MCC 76-68	Fe	Eau désionisée Eau saturée en NaCl	50 150	ND	Aéré	Sépiolite, talc	(Shade J. W. et al., 1983)
JSS-A	Fe₃O₄	ND	ND	1100 4000	ND	Après 91 jours : colloïdes contenant Pu et Am	(Björner IK. et al., 1988)
Monolithe HLW	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eau désionisée Eau du site	ND	ND	Aéré	Silicates de Fer riches en Ti, Ca, U	(Shanggeng L. et al., 1994)
Verre borosilicaté	Fe	Eau désionisée	72	ND	Aéré et anoxique (N2)	Après 25 jours : silicates de fer nanocolloïdaux	(Kim S. S. et al., 1997)
P0798	Fe Fe₃O₄	ND	30	ND	Anoxique	ND	(Mitsui S. et al., 2001)
SON68	Fe	Eau désionisée	90	0,1 2000	Anoxique	Silicates de fer en feuillets : Fe-Si-Al- Ca-Na -	(Frugier P. et al., 2007)
SON68	Fe	Eau du COx	90	ND	Anoxique	Silicates de fer peu ordonnés	(de Combarieu G. et al., 2011)
SON68 Echantillon de	Fe	Eau de Glinet synthétique Eau de Glinet	50 10	ND	Anoxique	Apatite, Silicates de fer	(Michelin A. et al., 2013b)
Glinet Synthétique	Fe FeCO₃	Eau de Glinet	50	0,75	Anoxique	Silicates de fer	(Michelin A. et al., 2013a)
SON68	Fe	Eau du COx	50	ND	Anaérobie	Silicates de fer	(Burger E. et al., 2013)
SON68	Fe Fe₂O₄	Eau du COx	50	ND	Anaérobie	Apatite, Calcite, Silicates de Fe/Mg	(Rébiscoul D. et al., 2013a)
SON68	Fe₃O₄	Eau du COx	50	7400	Anoxique	Silicates de fer et Silicates magnésiens	(Godon N. et al., 2013)
ISG	Fe <sup>2+</sup>	Solution de FeCl <sub>2</sub>	50	20000	Anoxique	Silicates de fer	(Aréna H., 2016)
SON68	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Eau du COx	50	2000	Anoxique	Silicates de fer	(Rébiscoul D. et al., 2015)
SON68	Fe	Eau du COx	90	ND	Anoxique	Silicates de fer trioctaédriques	(Schlegel M. L. et al., 2016)
SON68	Fe PC	Eau du COx	50	ND	Anoxique	Silicates de fer amorphes et peu cristallisés (identification de Greenalite, Smectite, nontronite)	(Dillmann P. et al., 2016)

 Tableau 1.6 – Identification des précipités observés au cours de différentes expériences de lixiviation du verre en présence d'une source de fer. PNL, MCC, JSS-A, P0798, SON68 sont des verres borosilicatés d'environ 30 oxydes avec différents pourcentages d'oxydes. Le verre de Glinet synthétique est un verre silico-calcique à 7 oxydes avec ajout de bore. ISG est un verre borosilicaté simplifié à 6 oxydes. « ND » représente les données non déterminées par les auteurs.

#### 4.2.3. Le fer dans la couche d'altération

La formation de silicates de fer ainsi que la sorption du silicium peuvent avoir des conséquences directes sur la morphologie et la structure du gel en limitant son caractère protecteur. Après observation de la pellicule d'altération formée lors de la lixiviation du verre SON68 en présence de fer, il apparait que le gel est aussi affecté. Il a été proposé que la plus forte altération du verre en présence de fer provienne de la formation d'un gel plus poreux, donc moins protecteur comme illustré sur la **Figure 1.17** (Aréna et al., 2017; de Combarieu et al., 2011).



**Figure 1.17** – Cliché MET et analyses EDS du fer et zirconium d'une lame FIB d'un verre ISG altéré dans l'eau pure pendant 511 jours à 50°C avec des rajouts de FeCl pour atteindre une concentration de 10 mmol.L<sup>-1</sup> (Aréna et al., 2017)

L'incorporation de fer dans le gel n'a été observée que dans des conditions où le fer métallique se corrode en même temps que le verre s'altère. Dès la première étape (vitesse initiale), une grande quantité de fer, provenant du fer métallique, se dissout en solution sous forme Fe<sup>II</sup> (milieu anoxique et réducteur). Il semble que la morphologie, la composition et la structure de la pellicule d'altération soient alors modifiées (de Combarieu, 2007; Dillmann et al., 2016).

Dans la plupart de ces études, une rétention du fer dans la pellicule d'altération a été constatée. L'étude du degré d'oxydation du fer permet de comprendre si le fer contenu de la pellicule d'altération provient du verre (sous forme Fe<sup>III</sup>) ou de la corrosion du fer métallique (sous forme Fe<sup>III</sup> en milieu anoxique et réducteur).

Pour les verres comme le SON68 qui contiennent déjà du fer, il a été démontré que le fer s'incorporant dans le gel provient majoritairement du fer en solution issu de la source externe. En effet, la concentration de celui-ci décroit au sein de la pellicule d'altération depuis la surface de la couche d'altération jusqu'à la surface du verre sain (Michelin et al., 2013b; Rébiscoul et al., 2013a; Schlegel et al., 2016). De plus, il a aussi été observé que l'environnement local et l'état d'oxydoréduction du fer est semblable à ceux des silicates de fer formés en surface de la pellicule d'altération (Burger et al., 2013; Michelin et al., 2013b). Par ailleurs, une autre étude plus récente, montre la formation de pores assez grands qui permettraient la précipitation des silicates de fer directement dans la couche d'altération (Dillmann et al., 2016). D'après la littérature, le fer pourrait donc être retenu dans la pellicule d'altération de deux manières : par rétention dans le gel en s'intégrant dans sa structure (Brossel, 2017) ou par incorporation dans les pores du gel en tant que nanoprécipités de silicate de fer (Pèlegrin et al., 2010).

Les résultats montrant le même ratio Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> à l'intérieur et à l'extérieur de la pellicule d'altération soutiennent l'hypothèse d'incorporation de silicates de fer dans les pores du gel (**Figure 1.18**)

(Burger et al., 2013; Dillmann et al., 2016; Rébiscoul et al., 2013a). Dans ce cas, le fer diffuse dans les pores du gel, en précipitant avec le silicium provenant de l'interface verre hydraté/gel. Cette réaction entraîne la formation de cristaux de silicates de fer nanométriques fixés dans le réseau poreux amorphe.



Figure 1.18 – Zone des analyses STXM (gauche) et spectres correspondant aux zones A, B, C. GAL correspond à la couche d'altération du verre (Dillmann et al., 2016).

Par contre, peu d'études ont permis d'identifier ces phases. Dans une étude récente, des silicates de fer formés à l'intérieur du gel ont été identifiés comme des phases greenalite (**Figure 1.19**) (Dillmann et al., 2016). Ces phases ont aussi été rencontrées à la surface du gel. Par ailleurs, une autre étude a montré la formation de phases secondaires de type smectites trioctaèdriques à l'intérieur et à la surface du gel (Aréna, 2016). Ces études soutiennent donc l'hypothèse de l'incorporation du fer sous forme de silicates de fer précipités dans les pores du gel.

Globalement, ces études suggèrent que les silicates de fer précipités dans le gel jouent le même rôle que ceux formés à la surface du verre, entraînant la consommation de silicium dont l'effet sur le verre s'avère négatif (Burger et al., 2013). Bien que ce dernier phénomène ait été observé par plusieurs auteurs, les mécanismes d'incorporation du fer dans la couche d'altération du verre ne sont pas encore bien compris. Le constat de la précipitation de ces silicates de fer peut induire des conclusions ambivalentes : d'une part, ces phases peuvent jouer le rôle de « pompe à silicium » en retardant l'atteinte de la saturation de la solution vis-à-vis du gel passivant. D'autre part, la formation de ces silicates de fer pourrait opturer les pores du gel en le rendant potentiellement plus passivant (Rébiscoul et al., 2013a). Il a aussi été proposé que la formation de ces silicates puisse renforcer le gel qui a une structure fragile (Michelin et al., 2013a).



**Figure 1.19** – Cliché MET représentant la couche d'altération d'un verre SON68 altéré dans l'eau du Callovo-Oxfordien en présence de fer métallique pendant 169 jours à 50°C (a). Cliché de diffraction des électrons (b) et diffractogramme (c). En rouge les lignes de diffraction de la greenalite d'après Shirozu et Bailey (Dillmann et al., 2016; Shirozu and Bailey, 1965).

#### 4.3. Importance du dimensionnement des essais

Lors des études sur le comportement du verre en présence de fer (fer métallique ou produits de corrosion du fer), il a été observé que le dimensionnement des essais est important. Nous allons donc ici prendre soin de découpler les principaux effets en fonction de certains paramètres expérimentaux.

#### 4.3.1. Impact du ratio S/V

Une étude sur l'altération du verre et du fer métallique en eau pure a montré que pour des ratios surface de verre sur volume de solution faibles (typiquement  $\approx 0,1$  cm<sup>-1</sup>), l'altération du verre n'est pas suffisamment élevée pour permettre l'instauration des conditions de saturation propices à une diminution de la cinétique d'altération du verre. Il y a dans ce cas une forte réactivité entre le verre et le fer. Il a ainsi été observé que la vitesse d'altération du verre se maintient à une vitesse proche de la vitesse initiale (Frugier et al., 2007).

Par contre, pour des rapports S/V élevés (environ 2000 cm<sup>-1</sup>), cette même étude a montré que la vitesse résiduelle est la même en présence ou en absence de fer en eau initialement pure (Frugier, 2006; Frugier et al., 2007). La **Figure 1.20** présente les vitesses d'altération d'un verre SON68 (lixiviation à 90°C) calculées par rapport au relâchement du bore en solution. Avec ou sans fer métal, et quel que soit le ratio verre/fer, la solution atteint rapidement les conditions dites de saturation. La

réactivité du fer dans ce cas est très faible et elle ne modifie donc pas significativement les cinétiques d'altération du verre aux incertitudes de mesure près (Frugier, 2006; Frugier et al., 2007).



Figure 1.20 – Vitesses résiduelles d'altération du verre SON68 par rapport au relâchement du bore calculées par régression linéaire sur les 5 dernières échéances et normées à la surface spécifique mesurée par BET (Frugier et al., 2007)

Il est possible d'envisager que les mécanismes d'altération entre le verre et le fer dépendent du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de la solution. En effet, en eau initialement pure, le pH de la solution peut varier selon la quantité de verre ou de fer en solution. Lorsque la quantité de verre est assez élevée (ratio S/V du verre de 2000 cm<sup>-1</sup>), le pH est imposé par la dissolution du verre (pH d'environ 9,5, température 90°C) (Frugier et al., 2007). Dans ces conditions, la dissolution du fer est plus lente. La concentration de fer en solution n'est donc pas assez élevée pour mobiliser une quantité importante de silicium en solution et induire une précipitation de silicates de fer. L'altération est donc la même en présence ou absence de fer. Par contre, à faible S/V, l'atteinte de la saturation de la solution en silicium est plus longue et les concentrations en solution des espèces provenant du verre sont plus faibles. Le pH est proche du pH de l'eau pure (valeur d'environ 7 ou 8). Dans ces conditions, la dissolution du fer est plus faibles. Le pI est proche du pH de l'eau pure (valeur d'environ 7 ou 8). Dans ces conditions, la dissolution du fer est plus élevée qu'à pH 9,5. La concentration en fer en solution est alors assez élevée pour réagir avec le silicium. Ceci contribue à retarder l'atteinte de la saturation en silicium de la solution et donc à maintenir une vitesse d'altération proche de la vitesse initiale V<sub>0</sub>. Il est à noter que ces tendances sont qualitatives et ne s'appuient pas sur des calculs géochimiques.

#### 4.3.2. Impact de la distance Verre – Fer ou Verre – produit de corrosion du fer

Il a été observé un impact de la position relative des matériaux verre – fer ou produit de corrosion dans les essais. Les mécanismes d'altération mis en jeu semblent agir localement, à l'interface verre/fer. Ils semblent s'atténuer fortement lorsque le verre est éloigné de la source de fer. En effet, dans les expériences où une couche de grains de verre est en contact avec une couche de grains de fer, seuls les grains de verre situés près du fer sont affectés, alors que les grains de verre éloignés s'altèrent avec une vitesse semblable à celle mesurée sans présence de fer (**Figure 1.21**) (Burger et al., 2013; Rébiscoul et al., 2013a). Une notion de distance critique a donc été introduite, distance au-dessous de laquelle l'impact de la présence de fer est perceptible sur l'altération du verre. Cette distance dépend de la cinétique de réaction silicium-fer, ainsi que du transport des éléments fer et silicium en solution. Par contre, la vitesse de réaction entre le silicium et le fer étant inconnue, il est difficile de définir

numériquement cette distance. Une étude complémentaire a confirmé que le transport du fer en solution est un facteur limitant (Rébiscoul et al., 2015).



Figure 1.21 – Cliché MEB de la lixiviation d'un verre SON68 en présence d'une poudre de fer en couches successives (Rébiscoul et al., 2013b)

## 4.3.3. Impact de la nature de la source de fer

Il a été observé que selon la source de fer, les cinétiques ainsi que les mécanismes d'interaction avec le verre diffèrent selon la source de fer utilisée (fer ou produit de corrosion).

Comme rappelé par ailleurs, le verre s'altère plus en présence de fer métallique qu'en présence des produits de corrosion du fer (**Figure 1.22**). En effet, la dissolution du fer métallique est plus élevée que celle des produits de corrosion. Cette dissolution induit un fort relâchement de fer en solution. Celui-ci réagit donc avec le silicium en solution en formant une grande quantité de phases secondaires. Le relâchement du silicium provenant du verre augmente afin d'atteindre les conditions de saturation en silicium dans la solution. La formation de ces phases, qui consomment le silicium, induit donc une altération plus élevée du verre.



Figure 1.22 – Couche d'altération du verre en présence d'une poudre de fer métallique : échéance de 1061 jours (gauche). Couche d'altération du verre en présence de magnétite : échéance de 611 jours (droite) (Rébiscoul et al., 2013b).

# 5. Modélisation de l'altération du verre

Des modèles d'altération des verres nucléaires ont été proposés à partir des années 1980 pour décrire la phénoménologie de l'altération aqueuse des verres. La suite de ce document présente un bref historique de l'évolution des différents modèles proposés.

# 5.1. Premiers modèles d'altération des verres

Les premiers modèles ont été initialement basés sur une approche thermodynamique à partir des verres basaltiques pour lesquels il existe des données allant jusqu'à plusieurs millions d'années. Les verres basaltiques étant considérés comme des analogues des verres nucléaires, ils ont permis de construire une base de données et un modèle géochimique pour prédire les phases secondaires qui précipitent ainsi que l'épaisseur de la couche d'altération à des températures entre 3 et 90°C et des durées de 70 et 600 jours (Crovisier et al., 1985).

En 1985, il a été proposé par Grambow (Grambow, 1985) une loi générale d'altération d'un verre borosilicaté, issue des travaux pionniers de Aagaard et Helgeson à Berkeley sur l'application de la théorie de l'état de transition aux minéraux silicatés (Aagaard and Helgeson, 1982). Il a observé que la cinétique d'altération du verre est directement corrélée à l'évolution de la concentration en silicium en solution. Grambow interprète ces résultats comme un équilibre local à l'interface réactionnelle verre/gel et postule que l'étape limitante est la rupture de la dernière liaison reliant un tétraèdre SiO<sub>2</sub> à ses voisins ; cette rupture entrainant la libération de H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> en solution. Cette interprétation a permis d'établir un modèle sous la forme d'une loi du premier ordre ne dépendant que du pH et de l'activité aqueuse de H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Ce modèle n'est basé que sur des observations expérimentales macroscopiques et est limité par la nécessité de disposer d'une base de données importante pour pouvoir ajuster les paramètres de la loi cinétique et les données géochimiques des phases secondaires.

D'autre part, pour Berger et al. (Berger et al., 1994), l'hydrolyse du verre est plutôt contrôlée par l'hydrolyse des oxydes formateurs tel que Si, Al et Fe. Le modèle proposé invoque des mécanismes parallèles et indépendants en définissant une fonction de l'affinité pour chaque réaction d'hydrolyse d'un oxyde simple. C'est le mécanisme le plus rapide qui contrôle la cinétique d'altération du verre. Ces auteurs font donc l'hypothèse que la liaison  $\equiv$ Si-OH est la plus réactive à pH neutre et que la silice amorphe peut être considérée comme équivalente à la silice contenue dans le verre. Il faut aussi prendre en compte le fait que la formation du gel consomme 2/3 de la silice disponible en solution (Guy and Schott, 1989). Par contre, ce modèle n'est pas généralisable étant donné que le taux de rétention de la silice dépend fortement des conditions expérimentales.

Bourcier et al. présentent un modèle dans lequel l'altération du verre suit une fonction d'affinité chimique de dissolution du gel (Bourcier et al., 1990). Le gel est considéré comme une couche amorphe aluminosilicatée, décrite comme une solution solide de composants amorphes et/ou hydroxydes. Cette approche prend en compte tous les constituants du verre lors de la formation du gel par rapport à Berger et al. (Berger et al., 1994). Par contre, la vitesse apparente de dissolution devient nulle une fois la saturation atteinte, alors qu'en réalité l'expérience montre le verre continue de s'altérer. Daux et al. (Daux et al., 1994) poursuivent ces travaux mais en considérant qu'il y a un équilibre entre le verre et une couche de verre hydraté lors de l'altération des verres basaltiques. Dans ce cas, les auteurs utilisent les données thermodynamiques du gel lui-même. Ceci a permis de simuler plus fidèlement l'altération des verres basaltiques dans le régime de chute de vitesse mais le modèle n'a pas été testé dans le régime de vitesse résiduelle.

# 5.2. Effet d'une barrière diffusionnelle du gel

De nombreuses études ont montré que la pellicule d'altération qui se forme à la surface du verre peut avoir une forte influence sur la cinétique d'altération du verre (Dran et al., 1989; Guy and Schott, 1989). Les travaux de Delage et al. (Delage et al., 1993) l'ont donc introduit dans le modèle de Grambow pour l'étude de l'altération du verre R7T7. Le modèle, créé en 1993 et nommé LIXIVER, prend en compte le rôle de barrière diffusionnelle de la pellicule d'altération, l'étape cinétique limitante étant l'hydrolyse du verre. Le code a permis d'estimer les coefficients de diffusion du silicium dans la pellicule d'altération qui varient entre  $10^{-13}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et  $10^{-16}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> selon la température. Il convient de noter que dans ce modèle, la chute de vitesse intervient avant celle prédite par les modèles précédents même en ajustant la solubilité de silice.

A partir de 2001, un nouveau modèle a été développé en se basant sur le code LIXIVER (Ribet et al., 2001). Le modèle V(t) introduit trois grandeurs : dont un terme de partage du silicium entre la solution et le gel, le coefficient de diffusion du silicium dans le gel et la concentration de silicium dans la solution. Le paramétrage de ce modèle a été réalisé à partir d'un ensemble d'expériences faites sur le verre SON68 entre 50 et 90°C. Il est apparu une difficulté liée au fait qu'un paramètre dépendait de grandeurs extensives comme le rapport S/V.

Un autre modèle a été développé en 2001 par Grambow et Müller qui prennent en compte de manière plus précise la formation de la pellicule d'altération par l'hydrolyse et la rétention de silicium dans celle-ci (Grambow and Müller, 2001). Ce modèle appelé GM2001 est une extension de la première loi cinétique du modèle de Grambow. Elle se base sur deux mécanismes : premièrement l'hydratation du verre où la diffusion de l'eau et l'échange ionique prédominent, et dans un deuxième temps, la diffusion de la silice dans un gel poreux permettant la mobilité de l'eau et des ions sans limitation cinétique. Dans ce modèle, la diffusion de l'eau et l'échange ionique dominent dans les premiers instants de l'altération du verre avant devenir négligeables lors de la formation du gel. Le gel se développe donc tant que la saturation en silicium en solution n'est pas atteinte. Dans ce cas, la dissolution du verre est considérée comme isovolumique. Cependant, une limite de ce modèle est la nécessité d'obtenir et d'ajuster différents paramètres selon les conditions expérimentales.

# 5.3. Bilan historique des différents modèles

Le **Tableau 1.7** présente un bref bilan des différents modèles proposés pour modéliser la dissolution d'un verre borosilicaté ou basaltique dans un milieu aqueux. Celui-ci montre l'évolution des modèles au cours du temps. On part d'abord d'une loi d'affinité simple vers la prise en compte plus détaillée de la formation de la pellicule d'altération du verre. Il est important de relever que la prise en compte d'une couche hydratée, de faible épaisseur mais protectrice, entre le verre sain et la pellicule d'altération, est nécessaire afin de mieux modéliser l'altération du verre. C'est sur la base de ce constat que le modèle GRAAL a été développé.

Modèle	Verre	Etape cinétique- ment limitante	Equilibre	Terme d'affinité	Equation
Crovisier et al., 1986	Basalti- que	Vitesse initiale de dissolution du verre	Solide/liquide (précipitation dès le seuil atteint)	aucun	Dissolution-précipitation
Grambow, 1985	Nucléaire	Hydrolyse d'un complexe de surface siliceux	Verre/solution homogène	Phase de silice pure	$V = k^{+} a_{H+}^{n} \left( 1 - \frac{a_{H+SIO4}}{a_{H+SIO4}^{*}} \right)$
Daux et al.,1997	Basalti- que	Hydrolyse du verre hydraté	Verre hydraté/solution homogène	Verre hydraté	$V = k^{+} a_{OH^{-}}^{0,39} \left( 1 - \frac{Q}{K_{VH}} \right) (90^{\circ}\text{C})$
LIXIVER 1993 et 1997	R7T7	Hydrolyse du verre sain par la solution interstitielle du gel, enrichie en éléments du fait que le gel est une barrière diffusionnelle.	Verre/solution interstitielle du gel	Verre sain ~ phase silicatée	$V = V_0 \frac{1 - \frac{C_{si}}{C_{si}^*}}{1 + \frac{V_0 e(t) C_v (1 - f_{si})}{D_g C_{si}^*}}$ e(t) : épaisseur de verre altéré $V_0 = k^+ e^{-\frac{Ea}{RT}} 10^{n(T) \cdot \max(pH-7;0)}$ $C_{H4SiO4}^* = f(T) ; C_{Si}^* \text{ représente la concentration en Si total, avec spéciation en H_4SiO_4, H_3SiO_4^- et H_2SiO_4^{2^-}}$ $f_{Si} = \min(a + bC_{si}; f_{max})$
V(t) 2001	R7T7	Hydrolyse du verre sain par la solution en contact avec le verre ; inhibition du contact verre- solution par le gel ; description de cette inhibition par un coefficient de diffusion équivalent	Verre/solution en contact	Verre sain ~ phase silicatée	Mêmes équations que pour LIXIVER à ceci près que : $f_{SI} = 1 - e^{-\alpha C_{SI}}$ ; Dg = f(T; S/V); C <sub>SI</sub> * = g(T; S/V); C <sub>SI</sub> * étant indépendant du pH.
GM2001/2003 Grambow et Müller	Verre Nucléaire	Hydrolyse du verre hydraté assimilé à un complexe de surface siliceux	Verre hydraté/solution homogène	Phase de silice pure	$U(t) = \frac{\partial L}{\partial t} = \frac{k^+}{\rho_{glass}} \left( 1 - \frac{a_{SI}}{K_{SIO2}} \right)$ Formation du verre hydraté par diffusion de l'eau

**Tableau 1.7** – Récapitulatif du bilan historique des différents modèles proposés sur les lois cinétiques de la dissolution des verres borosilicatés et basaltiques en milieu aqueux (Godon et al., 2012).

# 5.4. Le modèle GRAAL

Les modèles présentés auparavant simulent la dissolution du verre principalement par une loi du premier ordre dont le terme d'affinité varie selon les approches. Dans la plupart des cas, la dissolution du verre est congruente et la vitesse d'altération du verre devient théoriquement nulle quand la saturation en solution est atteinte. La simulation de la chute de vitesse est bien représentée alors que la vitesse résiduelle ne l'est pas. Ainsi, en 2008 le modèle GRAAL (*Glass Reactivity with Allowance for Alteration Layer*) a été développé par le CEA afin d'obtenir une meilleure description de la vitesse résiduelle d'altération des verres (Frugier et al., 2008).

Les mécanismes retenus dans ce modèle pour simuler ce régime sont la formation d'une couche de verre hydraté passivante, l'hydrolyse de cette couche et la formation d'une couche de gel non passivante ainsi que la formation de phases secondaires (**Figure 1.23**). Ce modèle est basé sur la formation et la réactivité de la couche passivante nommée Interface Réactive Passivante (IRP) qui limite les échanges par diffusion entre le verre et la solution. Cette couche est une zone dense formée par des éléments peu solubles dans le verre et par la recondensation d'une partie de la silice hydrolysée. Les paramètres internes du modèle (vitesse de dissolution de l'IRP, coefficient de diffusion des espèces mobiles au sein de l'IRP et solubilité de l'IRP) sont indépendants et modifiables selon les expériences. Ce modèle est implémenté dans le code de transport réactif HYTEC qui intègre un module dédié aux réactions chimiques nommé CHESS (Van der Lee, 1998) et un module de transport/hydrodynamique nommé R2D2 (Van der Lee et al., 2003).



Figure 1.23 – Représentation schématique du modèle GRAAL.
# 6. Bilan et présentation de l'étude

En France, les déchets de haute activité issus du retraitement du combustible usé sont vitrifiés en vue d'un stockage en couche géologique profonde (projet CIGEO). Après quelques centaines à quelques milliers d'années, l'eau entrera en contact du colis de déchets et sera le principal vecteur de dissémination des radionucléides.

L'eau qui sera en contact avec le colis de verre est une eau chargée en anions et en cations provenant de la dissolution des minéraux de l'argilite du Callovo-Oxfordien. D'après les différentes études réalisées hors irradiation, les mécanismes d'altération du verre semblent être similaires à ceux déterminés en eau pure. Par contre, les caractéristiques chimiques de cette eau induisent des vitesses de dissolution du verre plus élevées et retardent l'atteinte des conditions les plus favorables à la passivation du verre et donc du régime de vitesse résiduelle. Sur le long terme, la présence de magnésium induit la formation de phases secondaires de silicates de magnésium. Ceux-ci consomment le silicium issu du verre et augmentent l'altération de ce dernier. La formation de ces phases est limitée par la source de magnésium en solution ainsi que par le pH de la solution et la température.

D'autre part, le surconteneur métallique à proximité du verre sera corrodé par l'eau du site jusqu'à perdre son intégrité mécanique. Le verre sera donc en contact direct avec l'eau du site et devrait donc donc s'altérer en présence d'une solution riche en fer, carbonatée, anoxique et réductrice. Globalement, il a été démontré que le verre s'altère plus en présence de fer, ou produits de corrosion du fer, qu'en absence de ceux-ci. La vitesse de corrosion du fer ainsi que celle de l'altération du verre vont dépendre de plusieurs facteurs : du pH, du potentiel d'oxydoréduction de la solution, ainsi que de la température. Une même cause semble expliquer les effets du fer sur l'altération du verre : la consommation du silicium par le fer qui entretient l'altération du verre. En effet, ce phénomène est dû à la sorption du silicium par les produits de corrosion du fer, à la formation de phases secondaires de silicates de fer, et/ou à l'incorporation du fer dans le gel.

Sur le long terme, il semble que les mécanismes conduisant à la précipitation de phases secondaires de silicates de fer ainsi que de silicates de magnésium puissent être la force motrice de l'altération du verre en eau du COx et en présence de fer. Cette précipitation n'est possible que lorsqu'il y a des concentrations en fer, en magnésium et en silicium assez élevées en solution. Par contre, à ce jour, leur nature ainsi que leurs propriétés thermodynamiques et cinétiques restent mal connues.

Par ailleurs, l'influence de l'irradiation sur l'altération des verres nucléaires est étudiée depuis de nombreuses années. Sur le long terme, les conséquences d'un cumul de désintégrations  $\alpha$  sur l'évolution de la structure du verre sont connues. Sous eau et sous irradiation, différentes études ont été menées en eau pure principalement et peu d'études en milieux simulant le stockage. Cependant, il a été observé globalement, que sur le long terme, le débit de dose  $\alpha$ , représentatif du stockage, ne semble pas avoir d'effets sur les cinétiques d'altération du verre, mais que ce soit plutôt le cumul de dose  $\alpha$  qui induise temporairement une cinétique d'altération plus élevée.

On peut constater que plusieurs études ont été réalisées hors irradiation et qu'il demeure des incertitudes sur le comportement du verre en présence de fer principalement et sur la nature des phases secondaires formées en présence de certaines espèces chimiques (dont principalement le fer et le magnésium). De plus, dans le cas français, une seule étude associe l'influence de l'irradiation sur le verre à la prise en compte de l'eau du site, et aucune référence ne porte sur l'influence de l'irradiation qui prédominera sur le long terme. L'objectif des travaux présentés dans la suite de ce manuscrit est donc d'évaluer les effets potentiels de l'irradiation  $\alpha$  sur

les mécanismes d'altération du verre SON68 dans des conditions proches du stockage (en eau du site et présence de fer).

Pour répondre à cette problématique, différentes études ont été réalisées sous irradiation et hors irradiation en découplant les différents paramètres (verre, irradiation, fer, eau du COx) afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans ce système complexe (**Figure 1.24**). Le **Chapitre 2** présente ainsi les méthodologies expérimentales utilisées. L'étude a été réalisée en utilisant deux approches différentes : par l'utilisation d'un verre de référence non radioactif et par l'utilisation d'un verre auto-irradiant, dopé en <sup>238</sup>Pu. Ceci nous a permis tout d'abord de découpler l'effet de l'irradiation sur l'altération du verre en tenant compte de l'environnement de stockage. L'étude sur le verre non radioactif se divise en deux parties différentes : l'étude de l'influence de l'eau du Callovo-Oxfordien sur l'altération du verre, présentée dans le **Chapitre 3**, et l'étude de l'influence de la corrosion du fer sur l'altération du verre, présentée dans le **Chapitre 4**. Finalement, une étude sur le verre radioactif émetteur  $\alpha$  lixivié dans un milieu complexe (fer + eau du COx) a été mise en place. Ces résultats sont détaillés dans le **Chapitre 5**. Ainsi, les travaux présentés à la suite de ce document représentent une première étape dans la compréhension de l'altération des verres nucléaires dans un milieu complexe proche des conditions de stockage.



Figure 1.24 – Représentation schématique des études à réaliser afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans un système complexe

# 7. Références – Chapitre 1

Aagaard, P., Helgeson, H.C., 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I, Theoretical considerations. American journal of Science 282, 237-285.

Advocat, T., Crovisier, J.L., Vernaz, E., Ehret, G., Charpentier, H., 1991. Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media : mechanisms and rates as a function of pH. Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xiv 212, 57-64.

Advocat, T., Jollivet, P., Crovisier, J.L., del Nero, M., 2001. Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass. Journal of Nuclear Materials 298, 55-62.

ANDRA, 2005. Dossier 2005 : Argile, Évaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse.

ANDRA, 2012. Projet Cigéo.

Apted, M.J., McVay, G.L., Wald, J.W., 1986. Release of Actinides from Defense Waste Glass Under Simulated Repository Conditions. Nuclear Technology 73, 165-178.

Aréna, H., 2016. Effets cumulatifs et compétitifs des éléments chimiques sur l'altération des verres nucléaires, Chimie et Physico-chimie des matériaux. Université de Montpellier.

Aréna, H., Godon, N., Rebiscoul, D., Frugier, R., Podor, R., Garces, E., Cabie, M., Mestre, J.P., 2017. Impact of iron and magnesium on glass alteration: Characterization of the secondary phases and determination of their solubility constants. Applied Geochemistry 82, 119-133.

Aréna, H., Godon, N., Rébiscoul, D., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M., Mestre, J.P., 2016. Impact of Zn, Mg, Ni and Co elements on glass alteration: Additive effects. Journal of Nuclear Materials 470, 55-67.

Azoulay, I., Conforto, E., Refait, P., Rémazeilles, C., 2013. Study of ferrous corrosion products on iron archaeological objects by electron backscattered diffraction (EBSD). Applied Physics A 110, 379-388.

Bart, G., Zwicky, H.U., Aerne, E.T., Graber, T., Z'berg, D., Tokiwai, M., 1986. Borosilicate Glass Corrosion in the Presence of Steel Corrosion Products. MRS Proceedings 84, 459 (412 pages).

Bates, J.K., Lam, D.J., Steindler, M.J., 1982. Extended Leach Studies of Actinide-Doped SRL 131 Glass. MRS Proceedings 15, 183.

Berger, G., Claparols, C., Guy, C., Daux, V., 1994. Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions: Implications for long-term alteration. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 4875-4886.

Bibler, N.E., Jantzen, C.M., 1987. Materials Interactions Relating to Long-Term Geologic Disposal of Nuclear Waste Glass. MRS Proceedings 84, 47.

Bidoglio, G., Avogadro, A., Plano, A.D., 1985. Influence of Redox Environments on the Geochemical Behaviour of Radionuclides. MRS Proceedings 50, 709.

Bidoglio, G., Offermann, P., De Plano, A., Lazzari, G.P., 1987. Influence of Groundwater Composition on Glass Leaching and Actinide Speciation. MRS Proceedings 112, 621.

Boizot, B., Ollier, N., Olivier, F., Petite, G., Ghaleb, D., Malchukova, E., 2005. Irradiation effects in simplified nuclear waste glasses. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms 240, 146-151.

Bonniaud, R., Cohen, P., Sombret, C., 1958. Essais d'incorporation de solutions concentrées de produits de fission dans des verres et des micas, 2ème Conférence Internationale des Nations Unies, Combustibles irradiés et matières radioactives : Protection contre le rayonnement, Genève (Suisse).

Bouakkaz, R., Abdelouas, A., El Mendili, Y., Grambow, B., Gin, S., 2016. SON68 glass alteration under Si-rich solutions at low temperature (35–90° C): kinetics, secondary phases and isotopic exchange studies. RSC Advances 6, 72616-72633.

Bourcier, W.L., Peiffer, D.W., Knauss, K.G., McKeegan, K.D., Smith, D.K., 1990. A Kinetic Model for Borosilicate Glass Dissolution Based on the Dissolution Affinity of a Surface Alteration Layer. MRS Proceedings 176, 209.

Brossel, M., 2017. Compréhension des mécanismes d'intégration du fer dans la couche d'altération du verre nucléaire - impact sur ses propriétés de transport et sa stabilité, Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB). Evry-Val - D'Essone, Université Paris-Saclay.

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.

Burns, W.G., Hughes, A.E., Marples, J.A.C., Nelson, R.S., Stoneham, A.M., 1982. Effects of radiation on the leach rates of vitrified radioactive-waste. Journal of Nuclear Materials 107, 245-270.

Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Gin, S., Jestin, J., Jollivet, P., Spalla, O., 2008. Insight into silicateglass corrosion mechanisms. Nat. Mater. 7, 978-983.

Carriere, C., 2017. Influence de la corrosion du fer sur les processus d'altération du verre: approche analytique multi-échelle, Physique et Chimie des matériaux. Pierre et Marie Curie - Sorbonne Université.

CEA-DEN, 2008. Le conditionnement des déchets nucléaires.

Chautard, C., 2013. Interactions fer/argile en conditions de stockage géologique profond - Impacts d'activités bactériennes et d'hétérogénéités. Ecole normale supérieur des mines de Paris.

Chave, T., 2007. Etude des mécanismes d'altération par l'eau du verre R7T7 en milieu confiné. Compréhension et modélisation de la cinétique résiduelle. Université Montpellier II.

Crovisier, J.L., Fritz, B., Grambow, B., Eberhart, J.P., 1985. Dissolution of Basaltic Glass in Seawater : Experiments and Thermodynamic Modelling. MRS Proceedings 50, 273.

Curti, E., Crovisier, J.L., Morvan, G., Karpoff, A.M., 2006. Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study. Applied Geochemistry 21, 1152-1168.

Daux, V., Crovisier, J.L., Hemond, C., Petit, J.C., 1994. Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering: Fate of the major elements, rare earth elements, and thorium. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 4941-4954.

de Combarieu, G., 2007. Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique, Thèse Université Paris-Sud, Orsay. Université Paris-Sud, Orsay.

de Combarieu, G., Schlegel, M.L., Neff, D., Foy, E., Vantelon, D., Barboux, P., Gin, S., 2011. Glass–iron– clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment. Applied Geochemistry 26, 65-79.

De Windt, L., Marsal, F., Corvisier, J., Pellegrini, D., 2014. Modeling of oxygen gas diffusion and consumption during the oxic transient in a disposal cell of radioactive waste. Applied Geochemistry 41, 115-127.

Debure, M., De Windt, L., Frugier, P., Gin, S., Vieillard, P., 2016. Mineralogy and thermodynamic properties of magnesium phyllosilicates formed during the alteration of a simplified nuclear glass. Journal of Nuclear Materials 475, 255-265.

Delage, F., Larche, F., Vernaz, E., 1993. Dissolution of R7T7 Glass in Static and Flowing Conditions: Influence of Si Diffusion Mechanism in the Leached Layer. MRS Proceedings 294, 171.

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.

Dran, J.C., Petit, J.C., Trotignon, L., Paccagnella, A., Delia Mea, G., 1989. Hydration Mechanisms of Silicate Glasses: Discussion of the Respective Role of ion Exchange and Water Permeation. MRS Proceedings 127, 25.

Feron, D., Richet, C., Bonin, B., 2010. Corrosion et altération des matériaux du nucléaire., in: Moniteur, G. (Ed.), Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA. CEA Saclay.

Fillet, S., 1987. Mécanismes de corrosion et comportement des actinides dans le verre nucléaire "R7T7". Université Montpellier II, pp. [1] f., 338 p.

Fleury, B., 2013. Etude de la sensibilité de la vitesse résiduelle d'altération et de ses paramètres de modélisation à la composition des verres, Chimie et physico-chimie des matériaux. Université de Montpellier II.

Fleury, B., Godon, N., Ayral, A., Gin, S., 2013. SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation. Journal of Nuclear Materials 442, 17-28.

Fournier, M., Frugier, P., Gin, S., 2013. Effect of Zeolite Formation on Borosilicate Glass Dissolution Kinetics. Procedia Earth and Planetary Science 7, 264-267.

Fournier, M., Frugier, P., Gin, S., 2018. Application of GRAAL model to the resumption of International Simple Glass alteration. npj Materials Degradation 2, 21.

Fournier, M., Gin, S., Frugier, P., 2014. Resumption of nuclear glass alteration: State of the art. Journal of Nuclear Materials 448, 348-363.

Frugier, P., 2006. Effet du fer sur les mécanismes de la vitesse residuelle, CEA Internal Reports.

Frugier, P., Bruguier, F., Petit, S., Chouchan, J.L., Mestre, J.P., 2007. Effet du fer sur l'altération du verre, CEA Internal Reports.

Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.E., Jollivet, P., Ayral, A., De Windt, L., Santarini, G., 2008. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. Journal of Nuclear Materials 380, 8-21.

Geisler, T., Nagel, T., Kilburn, M.R., Janssen, A., Icenhower, J.P., Fonseca, R.O.C., Grange, M., Nemchin, A.A., 2015. The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited. Geochimica Et Cosmochimica Acta 158, 112-129.

Geneste, G., Bouyer, F., Gin, S., 2006. Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles. J. Non-Cryst. Solids 352, 3147-3152.

Giffaut, E., Grivé, M., Blanc, P., Vieillard, P., Colàs, E., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Marty, N., Madé, B., Duro, L., 2014. Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. Applied Geochemistry 49, 225-236.

Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Angeli, F., Frugier, P., Charpentier, T., 2015. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. Nature Communications 6.

Gin, S., Mestre, J.P., 2001. SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. Journal of Nuclear Materials 295, 83-96.

Gin, S., Neill, L., Fournier, M., Frugier, P., Ducasse, T., Tribet, M., Abdelouas, A., Parruzot, B., Neeway, J., Wall, N., 2016. The controversial role of inter-diffusion in glass alteration. Chem. Geol. 440, 115-123.

Glatz, J.P., Toscano, E.H., Paghosa, G., Nicholl, A., 1995. Influence of granite on the leaching behaviour of different nuclear waste forms. Journal of Nuclear Materials 223, 84-89.

Godon, N., 2004. Dossier de référence sur le comportement à long terme des verres nucléaires. CEA Internal Reports.

Godon, N., Gin, S., Rebiscoul, D., Frugier, P., 2013. SON68 Glass Alteration Enhanced by Magnetite. Procedia Earth and Planetary Science 7, 300-303.

Godon, N., Peuget, S., Bouyer, F., Angeli, F., Depierre, S., Pinet, O., Tribet, M., Boizot, B., Delaye, J.M., Dussossoy, J.L., Ollier, N., Gin, S., Jegou, C., Ribet, I., 2012. Contribution CEA au référentiel de comportement des déchets vitrifiés, CEA Internal Reports.

Grambow, B., 1985. A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion. MRS Proceedings 44, 15.

Grambow, B., 1987. Nuclear Waste glass dissolution: Mechanism, model and application in: JSS-Projecy (Ed.), Report to the JSS-Project Phase IV.

Grambow, B., Müller, R., 2001. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. Journal of Nuclear Materials 298, 112-124.

Grambow, B., Zwicky, H.U., Bart, G., Bjorner, I.K., Werme, L.O., 1987. Modeling of the Effect of Iron Corrosion Products on Nuclear Waste Glass Performance. MRS Proceedings 84, 471.

Guy, C., Schott, J., 1989. Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. Chem. Geol. 78, 181-204.

Hellmann, R., Cotte, S., Cadel, E., Malladi, S., Karlsson, L.S., Lozano-Perez, S., Cabie, M., Seyeux, A., 2015. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution-reprecipitation control of silicate glass corrosion. Nat. Mater. 14, 307-311.

Inagaki, Y., Sakata, H., Furuya, H., Idemitsu, K., Arima, T., Banba, T., Maeda, T., Matsumoto, S., Tamura, Y., Kikkawa, S., 1997. Effects of Water Redox Conditions and Presence of Magnetite on Leaching of Pu and Np From HLW Glass. MRS Proceedings 506, 177.

Iseghem, P.V., Berghman, K., Timmermans, W., 1990. The Interaction Between Nuclear Waste Glasses and Clay-II. MRS Proceedings 176, 291.

Jollivet, P., Frugier, P., Parisot, G., Mestre, J.P., Brackx, E., Gin, S., Schumacher, S., 2012a. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68. Journal of Nuclear Materials 420, 508-518.

Jollivet, P., Gin, S., Schumacher, S., 2012b. Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. Chem. Geol. 330–331, 207-217.

Jollivet, P., Marcou, C., Mestre, J.P., 2014. Influence de l'eau du COx sur la vitesse de dissolution du verre SON68 à 70°C, CEA Internal Reports.

Jollivet, P., Parisot, G., 2005. Leach testing at 50°C of  $\alpha$ -doped SON68 glass alteration gels. Journal of Nuclear Materials 345, 46-64.

Jollivet, P., Parisot, G., 2009. Influence de l'eau de Bure sur la vitesse initiale de dissolution et sour la vitesse residuelle du verre SON68, CEA Internal Reports.

Kanda, Y., Momose, T., Taira, M., 1996. Characterization of radiolytic products from air at a high-energy electron-positron storage ring. Radiat. Phys. Chem. 48, 49-54.

Lemmens, K., Iseghem, P.V., 2001. The Effect of Gamma Radiation on the Dissolution of High-Level Waste Glass in Boom Clay. MRS Proceedings 663, 227.

Lemmens, K., Van iseghem, P., Wang, L., 1993. The Leaching of Pu, Am, Np and Tc from High-Level Waste Glasses in Clay Media. MRS Proceedings 294, 147.

Libourel, G., Verney-Carron, A., Morlok, A., Gin, S., Sterpenich, J., Michelin, A., Neff, D., Dillmann, P., 2011. The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses. Comptes Rendus Geoscience 343, 237-245.

Inagaki, Y., Ogata, A., Furuya, H., Idemitsu, K., Banba, T., Maeda, T., 1995. Effects of Redox Condition on Waste Glass Corrosion in the Presence of Magnetite. MRS Proceedings 412, 257.

Mayant, C., Grambow, B., Abdelouas, A., Ribet, S., Ledercq, S., 2008. Surface site density, silicic acid retention and transport properties of compacted magnetite powder. Physics and Chemistry of the Earth 33, 991-999.

McGrail, B.P., Icenhower, J.P., Shuh, D.K., Liu, P., Darab, J.G., Baer, D.R., Thevuthasen, S., Shutthanandan, V., Engelhard, M.H., Booth, C.H., Nachimuthu, P., 2001. The structure of Na2O–Al2O3–SiO2 glass: impact on sodium ion exchange in H2O and D2O. J. Non-Cryst. Solids 296, 10-26.

McVay, G.L., Buckwalter, C.Q., 1983. Effect of Iron on Waste-Glass Leaching. Journal of the American Ceramic Society 66, 170-174.

McVay, G.L., Pederson, L.R., 1981. Effect of Gamma-Radiation on Glass Leachinf. Journal of the American Ceramic Society 64, 154-158.

Menard, O., 1995. Partage des terres rares et des actinides entre solution et produits d'altération du verrre nucléaire type R7T7 en fonction des conditions de stockage. Université d'Aix-Marseille 3, p. 273 p.

Menard, O., Advocat, T., Ambrosi, J.P., Michard, A., 1998. Behaviour of actinides (Th, U, Np and Pu) and rare earths (La, Ce and Nd) during aqueous leaching of a nuclear glass under geological disposal conditions. Applied Geochemistry 13, 105-126.

Michelin, A., Burger, E., Leroy, E., Foy, E., Neff, D., Benzerara, K., Dillmann, P., Gin, S., 2013a. Effect of iron metal and siderite on the durability of simulated archeological glassy material. Corrosion Science 76, 403-414.

Michelin, A., Burger, E., Rebiscoul, D., Neff, D., Bruguier, F., Drouet, E., Dillmann, P., Gin, S., 2013b. Silicate Glass Alteration Enhanced by Iron: Origin and Long-Term Implications. Environmental Science & Technology 47, 750-756.

Michelin, A., Leroy, E., Neff, D., Dynes, J.J., Dillmann, P., Gin, S., 2015. Archeological slag from Glinet: An example of silicate glass altered in an anoxic iron-rich environment. Chem. Geol. 413, 28-43.

Minet, Y., 2014. Calculs d'altération d'échantillons de verre à long terme avec le modèle GRAAL: Etude de l'effet du rapport S/V et du débit surfacique, CEA Internal Reports.

Mougnaud, S., 2016. Effets de l'irradiation sur l'évolution de la pellicule d'altération formée lors de la lixiviation des verres borosilicatés nucléaires, Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB). Université Paris-Saclay.

Nagaishi, R., 2001. A model for radiolysis of nitric acid and its application to the radiation chemistry of uranium ion in nitric acid medium. Radiat. Phys. Chem. 60, 369-375.

Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., Beranger, G., 2005. Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. Corrosion Science 47, 515-535.

Odorowski, M., Jegou, C., De Windt, L., Broudic, V., Jouan, G., Peuget, S., Martin, C., 2017. Effect of metallic iron on the oxidative dissolution of UO2 doped with a radioactive alpha emitter in synthetic Callovian-Oxfordian groundwater. Geochimica et Cosmochimica Acta 219, 1-21.

Ojovan, M.I., Lee, W.E., 2004. Alkali ion exchange in gamma-irradiated glasses. Journal of Nuclear Materials 335, 425-432.

Pèlegrin, E., Calas, G., Ildefonse, P., Jollivet, P., Galoisy, L., 2010. Structural evolution of glass surface during alteration: Application to nuclear waste glasses. J. Non-Cryst. Solids 356, 2497-2508.

Peuget, S., Broudic, V., Jégou, C., Frugier, P., Roudil, D., Deschanels, X., Rabiller, H., Noel, P.Y., 2007. Effect of alpha radiation on the leaching behaviour of nuclear glass. Journal of Nuclear Materials 362, 474-479.

Peuget, S., Tribet, M., 2016. Argumentaire scientifique relatif à l'augmentation de la borne alpha à  $2,5x10^{19} \alpha/g$ ., CEA Internal Reports.

Philippini, V., Naveau, A., Catalette, H., Leclercq, S., 2006. Sorption of silicon on magnetite and other corrosion products of iron. Journal of Nuclear Materials 348, 60-69.

Pirlet, V., 2001. Overview of actinides (Np, Pu, Am) and Tc release from waste glasses: influence of solution composition. Journal of Nuclear Materials 298, 47-54.

Pirlet, V., Lemmens, K., Iseghem, P.V., 2002. Leaching of Np and Tc From Doped Nuclear Waste Glasses in Clay Media: The Effects of Redox Conditions. MRS Proceedings 713, JJ13.16.

Rébiscoul, D., Burger, E., Bruguier, F., Godon, N., Chouchan, J.L., Mestre, J.P., Frugier, P., Lartigue, J.E., Gin, S., 2013a. Glass-Iron-Clay interactions in a radioactive waste geological disposal: a multiscale approach. MRS Proceedings 1518, 185-190.

Rébiscoul, D., Burger, E., Bruguier, F., Planes, I., Mestre, J.P., Chouchan, J.L., 2013b. Synthèse sur la caractérisation des expériences intégrales. Groupement de laboratoire verre-fer-argile, CEA Internal Reports.

Rébiscoul, D., Tormos, V., Godon, N., Mestre, J.P., Cabie, M., Amiard, G., Foy, E., Frugier, P., Gin, S., 2015. Reactive transport processes occurring during nuclear glass alteration in presence of magnetite. Applied Geochemistry 58, 26-37.

Ribet, I., Gin, S., Minet, Y., Vernaz, E., Chaix, P., Do Quang, R., 2001. Long-term behavior of nuclear glass: the r (t) operational model, GLOBAL-International conference on:" Back-End of the fuel cycle: from research to solution", 9th-13th September, Paris.

Ribet, S., Gin, S., 2004. Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. Journal of Nuclear Materials 324, 152-164.

Rolland, S., 2012. La lixiviation des verres nucléaires de type R7T7 sous irradiation. Étude du régime de cinétique résiduelle d'altération, Thèse Université Claude Bernard Lyon 1. Université Claude Bernard Lyon 1.

Rolland, S., Tribet, M., Broudic, V., Jollivet, P., Jégou, C., Toulhoat, P., 2012. Effect of Groundwater on the Dissolution Rate of the Simulated Nuclear Waste Glass SON68 under Gamma Irradiation. Procedia Chemistry 7, 587-592.

Rolland, S., Tribet, M., Jegou, C., Broudic, V., Magnin, M., Peuget, S., Wiss, T., Janssen, A., Blondel, A., Toulhoat, P., 2013. Tc-99- and Pu-239-Doped Glass Leaching Experiments: Residual Alteration Rate and Radionuclide Behavior. Int. J. Appl. Glass Sci. 4, 295-306.

Saheb, M., 2009. Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrrosion multiséculaire en milieu anoxique, Chimie et Science des Matériaux. Université Paris-Est.

Saheb, M., Descostes, M., Neff, D., Matthiesen, H., Michelin, A., Dillmann, P., 2010. Iron corrosion in an anoxic soil: Comparison between thermodynamic modelling and ferrous archaeological artefacts characterised along with the local in situ geochemical conditions. Applied Geochemistry 25, 1937-1948.

Saheb, M., Gallien, J.P., Descostes, M., Raimbault, L., Perez, A., Neff, D., Marsal, F., Pellegrini, D., Dillmann, P., 2014. Influence of an aerated/anoxic transient phase on the long-term corrosion of iron. Corrosion Science 86, 71-80.

Saheb, M., Neff, D., Dillmann, P., Matthiesen, H., Foy, E., 2008. Long-term corrosion behaviour of lowcarbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts. Journal of Nuclear Materials 379, 118-123.

Schlegel, M.L., Martin, C., Brucker, F., Bataillon, C., Blanc, C., Chorro, M., Jollivet, P., 2016. Alteration of nuclear glass in contact with iron and claystone at 90°C under anoxic conditions: Characterization of the alteration products after two years of interaction. Applied Geochemistry 70, 27-42.

Shilov, V., Fedoseev, A., 2003. Solubility of Pu (IV) in weakly alkaline solutions (pH 9-14) containing silicate anions. Radiochemistry 45, 491-494.

Shirozu, H., Bailey, S.W., 1965. Chlorite polytypism: III. Crystal structure of an orthohexagonal iron chlorite. American Mineralogist 50, 868-885.

Thien, B., Godon, N., Hubert, F., Angeli, F., Gin, S., Ayral, A., 2010. Structural identification of a trioctahedral smectite formed by the aqueous alteration of a nuclear glass. Applied Clay Science 49, 135-141.

Tournassat C., Blanc P., E.C., G., 2008. Estimation de la composition de l'eau porale du Callovo-Oxfordien à 50, 80 et 90°C, BRGM/RP-56171-FR.

Tribet, M., Peuget, S., Broudic, V., Marques, C., Jollivet, P., Delaye, J.M., Jegou, C., 2017. Impact de l'irradiation sur l'altération par l'eau des verres nucléaires : bilan des connaissances et perspectives d'études, CEA Internal Reports.

Valcke, E., Smets, S., Labat, S., Lemmens, K., Iseghem, P.V., Thomas, P., Godon, N., Jollivet, P., Parisot, G., Mestre, J.-P., Jockwer, N., Wieczorek, K., Pozo, C., 2006. CORALUS: An Integrated In Situ Corrosion Test on  $\alpha$ -Active HLW Glass. MRS Proceedings 932, 118.111.

Valle, N., Verney-Carron, A., Sterpenich, J., Libourel, G., Deloule, E., Jollivet, P., 2010. Elemental and isotopic (29Si and 18O) tracing of glass alteration mechanisms. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 3412-3431.

Van der Lee, J., 1998. Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS, Technical Report. Ecole des Mines de Paris, Ecole des Mines de Paris.

Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. Comput. Geosci. 29, 265-275.

Van Iseghem, P., Aertsens, M., Gin, S., Deneele, D., Grambow, B., Strachan, D., McGrail, P., Wicks, G., 2009. Glamor - or how we achieved a common understanding on the decrease of glass dissolution kinetics, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries Xii. Amer Ceramic Soc, Westerville, pp. 115-126.

Vernaz, E.Y., Godon, N., 1992. Leaching of Actinides from Nuclear Waste Glass: French Experience. MRS Proceedings 257, 37.

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

Wellman, D.M., Icenhower, J.P., Weber, W.J., 2005. Elemental dissolution study of Pu-bearing borosilicate glasses. Journal of Nuclear Materials 340, 149-162.

Yusov, A., Fedosseev, A., Delegard, C.H., 2004. Hydrolysis of Np (IV) and Pu (IV) and their complexation by aqueous Si (OH) 4. Radiochim. Acta 92, 869-881.

# Chapitre 2 Méthodologie et protocoles expérimentaux



Chaîne blindée à DHA - Atalante

# 1. Introduction

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les effets de l'irradiation  $\alpha$  sur l'altération du verre SON68 en conditions représentatives du stockage. Pour cela, une approche expérimentale de complexification progressive du milieu de lixiviation du verre a été utilisée. Différentes études ont donc été menées sous irradiation et hors irradiation en découplant différents paramètres (verre, irradiation, fer, eau du COx) (**Figure 2.1**). Ce chapitre présente la démarche expérimentale en détaillant les protocoles expérimentaux ainsi que les techniques d'analyse utilisées.



Analyses du Lixiviat et Analyses du Solide

**Figure 2.1** – Représentation schématique de la démarche expérimentale pour l'étude de l'altération d'un verre nucléaire en conditions proches du stockage.

# 2. Préparation des verres

Les verres nucléaires actuellement produits en France sont des verres borosilicatés constitués d'une trentaine d'oxydes. Leur structure permet de confiner les déchets de haute activité, constitués de produits de fission dont une fraction est constituée d'isotopes radioactifs, et d'actinides mineurs. Au cours de cette thèse, nous avons travaillé sur deux types de verres : un verre borosilicaté non radioactif et un verre borosilicaté dopé en émetteurs  $\alpha$ . Les compositions chimiques mesurées et théoriques de ces verres sont similaires.

# 2.1. Verre non radioactif

# 2.1.1. Compositions

Il a été choisi de travailler avec un analogue non radioactif du verre complexe R7T7 (verre industriel contenant les déchets de haute activité), le verre SON68. Deux compositions légèrement différentes ont été utilisées au cours de ces travaux. Le premier, le verre de base SON68-TC42 (Jacquet-Francillon, 1997) et un deuxième verre de composition légèrement modifiée, le verre SON68-T7 utilisé lors d'études précédentes (Rolland, 2012). Leurs compositions théoriques sont présentées dans le **Tableau 2.1**.

Oxydes	SiO2	$B_2O_3$	Na₂O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZnO	Li₂O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	$Cr_2O_3$
SON68 TC42	45,6	14,06	9,89	4,93	4,05	2,51	1,99	2,92	0,28	0,74	0,51
SON68 T7	47,53	14,89	10,93	4,92	4,14	2,42	2,1	0,76	0,3	0,24	0,13
Oxydes	ZrO <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> O	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO₃	MnO <sub>2</sub>	CoO	Ag <sub>2</sub> O	CdO	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO₂
SON68 TC42	2,66	1,42	0,33	0,2	1,71	0,72	0,12	0,03	0,03	0,01	0,02
SON68 T7	2,2	1,13	0,29	0,21	1,66	0,39	-	-	-	-	-
Oxydes	TeO <sub>2</sub>	BaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Nd_2O_3$	RuO <sub>2</sub>	Pd	Rh		
SON68 TC42	0,23	0,6	0,9	0,93	0,9	0,93	-	-	-		
SON68 T7	0,24	0,63	0,48	0,88	0,48	0,88	0,96	0,46	0,06		

 Tableau 2.1 – Compositions théoriques des verres SON68-TC42 et SON68-T7 non radioactifs. Les valeurs sont exprimées en pourcentages massiques d'oxydes.

L'utilisation de ces verres nous permet d'avoir une première approche du comportement du verre de type R7T7 dans un milieu aqueux et complexe en s'affranchissant de l'effet du débit de dose et de la dose cumulée du verre ainsi que des contraintes expérimentales liées à l'utilisation d'un verre radioactif. Cela permet également de réaliser les expériences de référence qui serviront de base de comparaison pour les tests sur le verre dopé  $\alpha$ . Enfin, le verre SON68 a été utilisé par différentes équipes de recherche et nous permet de pouvoir mettre en relation les différentes études ainsi que d'utiliser les modèles associés.

# 2.1.2. Elaboration des verres

Les verres SON68 non radioactifs ont été élaborés au Laboratoire d'études de Développement de Matrices de Conditionnement du CEA de Marcoule. Ils sont préparés par pesée et mélange de différentes poudres d'oxydes ou carbonates. Une fois l'ensemble mélangé, la poudre est versée dans un creuset en platine rhodié (**Figure 2.2**) et ensuite chauffée avec une rampe de température d'environ 100°C par heure jusqu'à la température d'élaboration de 1150°C pour le verre SON68-TC42 et 1200°C pour le verre SON68-T7. Une fois la température d'élaboration atteinte, le verre est affiné pendant 3 heures. Le verre fondu est ensuite coulé dans des creusets en graphite afin de subir un recuit à 520°C pendant 1 heure qui permet le relâchement des contraintes internes. Une fois le recuit effectué, les creusets restent dans le four afin de subir un refroidissement lent.





# 2.1.3. Préparation de la poudre de verre

Une partie du verre coulé est concassée au marteau et ensuite broyée dans des bols en carbure de tungstène grâce à un broyeur planétaire à billes (Fritsch Pulverisette 5). Entre chaque broyage, la poudre de verre obtenue est tamisée selon la granulométrie voulue. Dans le cadre de cette thèse, seule la granulométrie 63 - 125  $\mu$ m a été retenue. Après tamisage, la poudre est lavée tout d'abord dans l'acétone et ensuite dans l'éthanol absolu jusqu'à l'élimination des fines particules. Une fois le lavage effectué, elle est séchée pendant plusieurs heures à 50°C.

Trois lots de poudre de verre ont été élaborés au cours de cette thèse. Leur surface spécifique est mesurée par adsorption de krypton sur la surface de l'échantillon et application du modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller) (Brunauer et al., 1938) avec un dégazage préalable de 4 heures à 200°C sous vide (1 µm Hg au minimum). Les valeurs de surfaces spécifiques des différents lots de poudre de verre sont présentées dans le **Tableau 2.7**.

# 2.1.4. Préparation des monolithes de verre

Des monolithes de verre ont aussi été utilisés dans cette thèse. Les lingots de verre obtenus lors de l'élaboration du verre SON68 TC42 (section 2.1.2) sont découpés par une tronçonneuse équipée d'un

disque diamanté (**Figure 2.3**). Ceci a permis d'obtenir des pastilles carrées de 25x25 mm et d'épaisseur d'environ 1 mm. Les pastilles sont ensuite polies sur les deux faces jusqu'au grade de 1 µm. Elles sont alors découpées en deux par une scie à fil diamanté, pour obtenir des monolithes de géométrie finale 12x25x1 mm. Toutes les pastilles sont nettoyées aux ultrasons à l'acétone et à l'éthanol absolu, puis séchées à température ambiante.



Figure 2.3 – Représentation schématique de la préparation des monolithes de verre SON68 non radioactif.

#### 2.2. Verre radioactif, dopé en émetteur α

#### 2.2.1. Historique

Afin de se rapprocher des conditions réelles de l'altération des verres nucléaires industriels en condition de stockage, un verre radioactif dopé en émetteur  $\alpha$  a été utilisé. Le verre radioactif utilisé dans cette thèse est un verre SON68 TC42 dopé en <sup>238</sup>Pu, dont l'activité provient principalement de l'isotope 238 du plutonium. Celui-ci a été élaboré dans les laboratoires Vulcain de l'Atelier Pilote de Marcoule (APM) en 1985. La composition théorique de ce verre est présentée dans le **Tableau 2.2**.

Oxydes	SiO2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na₂O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZnO	Li₂O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO
SON68 <sup>238</sup> Pu	45,48	14,02	9,86	4,91	4,04	2,5	1,98	2,91	0,28	0,74
Oxydes	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> O	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	CoO	Ag <sub>2</sub> O	CdO
SON68 <sup>238</sup> Pu	0,51	2,65	1,42	0,33	0,2	1,70	0,72	0,12	0,12	0,03
Oxydes	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>	BaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PuO <sub>2</sub>	_
SON68 <sup>238</sup> Pu	0,01	0,02	0,23	0,6	0,9	0,93	0,44	2,13	0,85	

Tableau 2.2 – Composition théorique du verre SON68 dopé en 238 Pu fabriqué à l'APM en 1985. Lesvaleurs sont exprimées en pourcentages massiques d'oxydes.

Le procédé utilisé pour la fabrication de ces verres est celui de la fusion en pot. Le principe est d'utiliser une solution simulée de produits de fission, une fritte de verre sous forme de boue et une solution nitrique d'actinides afin de les introduire dans un bac d'activation et de fabriquer le verre. La solution de produits de fission simulée est un mélange de différents éléments sous forme de nitrates. La fritte de verre est réalisée préalablement dans un creuset en platine dans un four Saint-Gobain. Une fois broyée et tamisée, la boue est élaborée en ajoutant de l'eau contenant du carboxyméthylcellulose (CMC) à cette fritte. La solution nitrique d'actinides est élaborée par dissolution de l'oxyde de plutonium riche en <sup>238</sup>Pu (isotopie du verre présentée dans le **Tableau 2.3**) dans l'acide nitrique 14 N pendant 8 heures à ébullition.

Composition isotopique du verre	% massique élémentaire 1985	%massique élémentaire 2017
<sup>238</sup> Pu	26,86	20,86
<sup>239</sup> Pu	45,74	45,70
<sup>240</sup> Pu	17,98	17,92
<sup>241</sup> Pu	4,62	0,99
<sup>242</sup> Pu	4,80	4,80
<sup>241</sup> Am	1,93	5,35
<sup>234</sup> U	1,56	7,46

# Tableau 2.3 – Composition isotopique de l'oxyde du plutonium lors de sa fabrication en 1985 et lorsdu lancement des expériences en 2017. Composition obtenue par le logiciel de décroissanceisotopique CALDERA.

Une fois le mélange réalisé, la solution est séchée vers 200°C par alimentation discontinue dans le bac d'activation. Le verre est ensuite élaboré à 1160°C pendant 3 heures puis coulé dans des creusets en graphite pour finalement être recuit dans un four indépendant pendant 1 heure à 525°C. Les creusets ont ensuite été refroidis à une vitesse de 50°C.h<sup>-1</sup>.

Le débit de dose, ainsi que la dose cumulée de ce verre ont été calculés à différentes dates à partir des résultats des analyses radiochimiques du verre lors de son élaboration et du logiciel de décroissance isotopique CALDERA disponible au sein du CEA. Ce logiciel permet de calculer l'activité A en Bq et la puissance thermique  $P_{th}$  d'un échantillon à un instant t pour chaque type de rayonnement pour déduire le débit de dose de l'échantillon (**Tableau 2.4**).

Verre	Débit de dose α	Débit de dose α	Dose cumulée
	(1986)	(2017)	(2017)
SON68 dopé <sup>238</sup> Pu	4200 Gy.h <sup>-1</sup>	3400 Gy.h <sup>-1</sup>	≈ 1,1 GGγ ≈ 1,3.10 <sup>18</sup> α.g <sup>-1</sup>

Tableau 2.4 – Débit de dose du verre SON68 <sup>238</sup> Pu lors de sa fabrication et débit de dose et dos	se
cumulée du verre SON68 <sup>238</sup> Pu lors de la mise en place de l'expérience.	

Dans le cas le plus pénalisant d'une arrivée de l'eau après quelques centaines d'années (ANDRA, 2005), le débit de dose du verre réel sera d'environ 1000 Gy.h<sup>-1</sup> (**Figure 2.4**). Le débit de dose du verre étudié ici, de 3400 Gy.h<sup>-1</sup> en 2017, est du même ordre de grandeur (**Tableau 2.4**). C'est ainsi qu'il a été choisi pour cette thèse d'étudier ce verre SON68 dopé en <sup>238</sup>Pu, donc principalement émetteur  $\alpha$ , dont le débit de dose est proche de celui attendu si le verre s'altère en milieu aqueux après une centaine d'années de mise en stockage géologique profond.



**Figure 2.4** – Débit de dose étudié comparé à l'évolution du débit de dose du colis de verre R7T7. Débits de dose calculés dans le solide avec le logiciel de décroissance isotopique CALDERA d'après une composition type du verre.

# 2.2.2. Préparation des monolithes de verre

L'utilisation des matériaux radioactifs décrits implique des mesures particulières afin de se protéger de la contamination et de l'irradiation. Ainsi, toutes les expériences avec le verre radioactif réalisées dans le cadre de cette thèse ont été menées sur l'Installation Nucléaire de Base (INB) Atalante du CEA de Marcoule, au sein de l'unité Déchets de Haute Activité (DHA) exploitée par le Laboratoire d'étude des Matériaux et Procédés Actifs (LMPA). Cette unité est composée d'un laboratoire d'analyses des liquides (L30), d'un laboratoire de caractérisation des solides (L29) et de deux chaines blindées (C18 et C19). Les lingots de verre (**Figure 2.5**) ont été récupérés des laboratoires de l'APM en 2015 et préparés pour différentes expériences.



Figure 2.5 – Lingot de verre SON68 dopé en <sup>238</sup>Pu.

La préparation des échantillons a été réalisée au sein des chaînes blindées C18-C19. Le lingot de verre SON68 dopé en <sup>238</sup>Pu obtenu des laboratoires de l'APM a été découpé par une tronçonneuse équipée d'un disque diamanté. Ceci a permis d'obtenir une pastille carrée de 25x25 mm et d'une épaisseur d'environ 3 mm. L'échantillon a ensuite été découpé en 4 pastilles carrées d'environ 11x11 mm par la

tronçonneuse utilisée initialement. Deux des monolithes obtenus ont été polis sur une seule face au papier abrasif en SiC jusqu'à une finition P4000 pour obtenir des monolithes polis miroir d'une dimension d'environ 11x11x2,8 mm (Figure 2.7). Les monolithes ont été nettoyés à l'acétone et séchés à température ambiante pour ensuite être recuits au four à 545°C pendant 3 heures. Ce traitement thermique permet de restaurer la structure initiale du verre et ainsi de s'affranchir des défauts formés par la dose cumulée (Maugeri et al., 2012), le but étant donc d'étudier seulement l'impact du débit de dose lors de l'altération de ce verre en milieu aqueux. Un schéma représentant la procédure suivie lors de la préparation des échantillons est présenté dans la Figure 2.6.



**Figure 2.6** - Représentation schématique de la préparation des monolithes de verre SON68 dopé en <sup>238</sup>Pu dans le caisson blindé C18-C19 de l'entité DHA à Atalante.



Figure 2.7 – Clichés des monolithes de verre SON68<sup>238</sup>Pu obtenus après découpage et polissage d'une face. Clichés pris du côté poli.

# 3. Essais de lixiviation

# 3.1. Eau synthétique du Callovo-Oxfordien

Une eau synthétique du Callovo-Oxfordien représentative de l'eau porale du site de stockage français à Bure retenu par l'ANDRA est utilisée pour les expériences de lixiviation présentées dans les **sections 3.2 et 3.3.** Sa composition a été calculée par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et approuvée par l'ANDRA en 2008 sur la base d'analyses d'échantillons provenant du site de Meuse/Haute-Marne et de forages régionaux de l'ANDRA en 2005 (Tournassat C. et al., 2008). Comme présenté dans le **Chapitre 1, section 3.1**, la composition de cette eau a évolué et une nouvelle composition de cette eau a été présentée par l'ANDRA en association avec le BRGM en 2016. Cependant, depuis 2005, plusieurs études ont été réalisées avec la composition initialement définie en 2008. Il a donc été choisi pour cette thèse de conserver la composition de 2008 afin de demeurer cohérent avec les études réalisées précédemment.

Les colis de déchet de haute activité présentent un dégagement thermique important dû à la désintégration des radionucléides de courte durée de vie contenus dans le verre. Il a été montré que pour des températures supérieures à 100°C, les propriétés physico-chimiques de l'argile du Callovo-Oxfordien peuvent être modifiées (ANDRA, 2005). L'ANDRA a donc retenu une température maximale de 100°C au niveau du colis et 90°C au contact de la roche lors de la mise en stockage géologique profond (ANDRA, 2005). Il était prévu que lorsque le verre sera en contact direct avec l'eau du site, la température de celui-ci soit inférieure à 50°C (ANDRA, 2009). Cependant, dans le cas d'une arrivée précoce de l'eau, il a été choisi pour cette thèse de réaliser des études de lixiviation à une température intermédiaire, de 70°C. Les teneurs attendues en cations et anions dans l'eau synthétique du COx sont donc présentées dans le **Tableau 2.5** pour cette température de 70°C.

	Si	Na⁺	K⁺	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cl	<b>SO</b> 4 <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
mg.L <sup>-1</sup>	15,7	943	38,7	77,8	401	16,6	1453	1153	360
mmol.L <sup>-1</sup>	0,56	41,0	0,99	3,2	10,0	0,19	41,0	12,0	5,9

Tableau 2.5 – Composition attendue de l'eau synthétique du Callovo-Oxfordien à 70°C(Tournassat C. et al., 2008).

La préparation de l'eau synthétique du COx est réalisée à température ambiante (22°C) par dissolution de sels. Les masses des différents réactifs à peser pour la préparation de 1 L d'eau synthétique du COx sont présentées dans le **Tableau 2.6**. Tous les réactifs, sauf le métasilicate de sodium (Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si•9H<sub>2</sub>O), sont pesés individuellement et introduits au fur et à mesure dans une fiole. Celle-ci est ensuite remplie aux trois-quarts avec de l'eau ultra-pure (MilliQ<sup>®</sup>, résistivité = 18,2 MΩ.cm), fermée et agitée régulièrement jusqu'à dissolution complète des sels (environ 1 à 2 jours). Après dissolution complète des réactifs, le volume final d'eau est ajusté par pesée de la fiole. Le pH est ensuite mesuré (environ 7,5) et la solution est mise sous bullage d'un mélange gazeux H<sub>2</sub> 5% - CO<sub>2</sub> 95% pendant environ 5 min, jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 6,2. Une fois ce pH atteint, le métasilicate de sodium est pesé et introduit dans la fiole. La solution est ensuite agitée jusqu'à dissolution du sel. L'ajout du métasilicate de sodium induit une augmentation du pH de la solution jusqu'à une valeur de 7 environ. Afin d'obtenir le pH attendu pour cette eau synthétique (pH de 6,36 à T = 22°C), un bullage de la solution est de nouveau réalisé par le même mélange H<sub>2</sub> 5% - CO<sub>2</sub> 95% pendant environ 5 min. Lorsque

Réactifs	Masse (g) pour 1L de solution
NaSO <sub>4</sub>	7,7045
KCI	0,0738
$Na_2O_3Si - 9H_2O$	1,4702
$CaCl_2 - 2H_2O$	0,1592
NaCl	0,7732
<b>NaHCO</b> ₃	0,2226
$MgCl_2 - 6H_2O$	0,6506
SrCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	0,0507

le pH visé est atteint, la solution est transférée et conservée dans une poche souple (afin de limiter la présence d'un ciel d'air).

# Tableau 2.6 – Masse des réactifs pesés et introduits dans une solution d'un litre d'eau pure pour lafabrication de l'eau synthétique du Callovo-Oxfordien à 70°C.

# 3.2. Altération des verres dans l'eau du Callovo-Oxfordien

#### 3.2.1. Mode statique

Les expériences de lixiviation menées en mode statique consistent à mettre en contact une poudre de verre avec une solution synthétique du COx, présentée dans la **section 3.1**, sans renouvellement de la solution (Expérience COx-S). Une expérience complémentaire de référence a aussi été réalisée dans une eau initialement pure (Milli-Q<sup>®</sup>, résistivité = 18,2 M $\Omega$ .cm) (Expérience EP-S). Les verres SON68 non radioactifs sont lixiviés dans des réacteurs Savillex<sup>®</sup> en PFA (Perfluoroalkoxy) à 70 ± 2°C, à un rapport surface de verre sur volume de solution (S/V) de 100 cm<sup>-1</sup> (**Figure 2.8**). Ceci permet d'étudier l'altération du verre dans le régime de vitesse résiduelle et, plus particulièrement, de s'intéresser à la consommation du magnésium dans ce régime. L'étanchéité du réacteur est assurée par un ruban Téflon<sup>®</sup>, et ils sont de plus placés dans une double-enveloppe contenant quelques millilitres d'eau pure pour éviter toute perte d'eau par évaporation. Des prélèvements du lixiviat sont réalisés régulièrement pendant 6 mois afin de suivre l'évolution des éléments en solution au cours du temps dans ces deux milieux. Le volume de chaque prélèvement est optimisé de façon à pouvoir analyser cette solution tout en le minimisant afin que le volume final de lixiviat soit au moins égal à 85 % du volume initial. Le dispositif expérimental est enfin placé dans une étuve qui assure un maintien de la température à 70°C.



Figure 2.8 – Réacteurs Savillex<sup>®</sup> en PFA utilisés pour les expériences de lixiviation de la poudre de verre non radioactif.

#### 3.2.2. Mode pseudo-dynamique

Ensuite, des expériences complémentaires de lixiviation du verre non radioactif ont été menées à 70°C avec renouvellement de la solution en utilisant les verres SON68-T7 et SON68-TC42 afin d'étudier le rôle du magnésium contenu dans l'eau du COx. En effet, des études préalables ont montré que cet élément joue un rôle important sur la cinétique d'altération du verre (Debure et al., 2012; Debure et al., 2013; Fleury et al., 2013; Jollivet et al., 2012). La solution utilisée pour le renouvellement de solution est une eau synthétique du Callovo-Oxfordien enrichie en magnésium à 27,8 mmol.L<sup>-1</sup>, afin que le magnésium ne soit pas complétement consommé au cours de l'expérience. Pour se placer dans des conditions plus représentatives du stockage géologique profond, il a été choisi d'utiliser un faible ratio de renouvellement de solution par rapport à la surface de verre (Q/S) d'environ  $10^{-7}$  m.j<sup>-1</sup> (ANDRA, 2005). Ceci correspond à un renouvellement d'environ 1 mL de la solution une fois par semaine pendant environ 6 mois pour un volume initial de solution de l'ordre de 100 mL. Ces conditions de renouvellement ont été réalisées lors de l'expérience sur le verre SON68-TC42. Cependant, lors de l'utilisation du verre SON68-T7, les conditions de renouvellement diffèrent légèrement. Deux pauses sur le renouvellement de la solution ont été réalisées au cours de cette expérience : une première pause de 2 semaines, 21 jours après le début de l'expérience, ainsi qu'une deuxième pause de 3 semaines, 42 jours après le début de l'expérience. Néanmoins, ces deux expériences ont été réalisées dans un même réacteur étanche en acier inoxydable dans le but de contrôler la teneur en carbonates. Le tube de prélèvement contient un filtre de 5 µm en acier inoxydable afin d'éviter un prélèvement de particules de verre et l'étanchéité du réacteur est assurée par un joint Viton<sup>®</sup> (Figure 2.9).



Figure 2.9 – Réacteur en acier inoxydable utilisé pour les expériences en eau du COx avec renouvellement de la solution.

Une expérience de référence complémentaire en eau pure a aussi été menée avec le verre SON68-TC42 et le même Q/S (Expérience EP-R). Cependant, dans ce cas, un réacteur Savillex<sup>®</sup>, présenté dans la section précédente, a été utilisé.

Par ailleurs, une eau environnementale complexe soumise à la radiolyse peut conduire à la formation d'autres espèces dont des oxalates, formiates (du fait de la présence initiale de carbonates dans l'eau), ainsi que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (élément oxydant), H<sub>2</sub> et des radicaux (dus à la radiolyse de l'eau), qui pourraient impacter les réactions chimiques à la surface du verre et modifier son altération. C'est ainsi, qu'une étude complémentaire sur l'influence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'altération du verre a été réalisée. Dans ce cas, des réacteurs en Savillex<sup>®</sup> ont été utilisés. Cependant, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est une espèce dont la dismutation est accélérée par la lumière. Des précautions ont été prises et afin de limiter l'exposition du Savillex<sup>®</sup> à la lumière, le Savillex<sup>®</sup> contenant la solution lixiviante est recouvert de papier aluminium et la double enveloppe est composée d'un Savillex<sup>®</sup> opaque (**Figure 2.10**). Dans ce cas, une solution synthétique du Callovo-Oxfordien avec une concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> est utilisée. Un renouvellement de 1 mL sur 100 mL de la solution de départ a été réalisé deux fois par semaine afin que la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne descende pas en dessous de 1.10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> dans le lixiviat. Ceci correspond à un ratio Q/S d'environ 5.10<sup>-7</sup> m.j<sup>-1</sup>. Trois expériences mettant en œuvre du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été réalisées :

- Une contenant de l'eau du COx avec des renouvellements de solution en eau du COx dopée en magnésium (Expérience H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> COx dopée) ;
- Une contenant de l'eau du COx avec des renouvellements de la solution en eau du COx de composition initiale (non dopée) (Expérience H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> COx non dopée) ;
- Une contenant de l'eau pure avec des renouvellements en eau pure (Expérience H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> EP).



**Figure 2.10** - Réacteur en Savillex<sup>®</sup> opaque utilisé comme double enveloppe pour les expériences contenant du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 3.2.3. Bilan des expériences

Dans cette section, les expériences utilisant de la poudre de verre ont été présentées. Un bilan détaillant les différents paramètres utilisés lors de ces expériences est présenté dans le **Tableau 2.7**. Toutes ces expériences ont été réalisées au même ratio S/V de 100 cm<sup>-1</sup>, avec la même granulométrie de poudre (63-125  $\mu$ m) et à 70°C.

Verre	SON68 T7	SON68 TC42	SON68 TC42	SON68 TC42	SON68 TC42	SON68 TC42	SON68 TC42	SON68 TC42
Expérience	COx-R1	COx-R2	EP-R	H₂O₂ COx dopée	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> COx non dopée	$H_2O_2$ EP	COx-S	EP-S
Milieu	Eau du COx	Eau du COx	Eau Pure	Eau du COx + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eau du COx + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eau Pure + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eau du COx	Eau Pure
Réacteur	Acier Inoxydable	Acier inoxydable	Savillex	Savillex	Savillex	Savillex	Savillex	Savillex
Granulométrie (μm)	63-215	63-215	63-215	63-215	63-215	63-215	63-215	63-215
S/V (cm <sup>-1</sup> )	100	100	100	100	100	100	100	100
Durée de lixiviation (jours)	224	252	216	222	(en cours)	230	224	224
Surface Spécifique BET (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	770	600	600	605	605	600	605	605
Renouvellement	Eau du COx dopée Mg	Eau du COx dopée Mg	Eau pure	Eau du COx dopée Mg + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eau du COx + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eau pure + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	-
Q/S (m.j⁻¹)	2,5.10 <sup>-7</sup>	2,1.10-7	2,4.10-7	4,4.10-7	4,6.10-7	4.10-7	-	-
Température	70	70	70	70	70	70	70	70
Régime	Pseudo- dynamique	Pseudo- dynamique	Pseudo- Dynamique	Pseudo- dynamique	Pseudo- dynamique	Pseudo- dynamique	Statique	Statique

Tableau 2.7 – Récapitulatif des paramètres des différentes expériences réalisées au cours de cettethèse avec de la poudre de verre SON68 non radioactif.

#### 3.3. Interaction verre – fer

Suite à cette étude et afin de simuler le surconteneur de stockage en acier, des expériences supplémentaires de lixiviation ont été réalisées. Dans ces conditions, un milieu inerté est nécessaire lors de la mise en place des expériences et lors de l'ouverture des réacteurs afin de simuler les conditions anoxiques du milieu de stockage géologique profond. Toutes les expériences ont donc été réalisées dans une boîte à gants sous atmosphère de gaz neutre.

#### 3.3.1. Source de fer

Dans le système modèle présenté dans la section suivante, il a été choisi de représenter l'acier doux du surconteneur par une lame de fer pur (Goodfellow, pureté de 99,99 %). Ses dimensions sont de 25 mm sur 25 mm et 125 µm d'épaisseur. Avant chaque expérience, ces lames ont été découpées pour obtenir des lames de dimension 25x12 mm pour les expériences avec le verre non radioactif et des lames de dimension 11x11 mm pour les expériences avec le verre radioactif. Avant utilisation, toutes les lames de fer ont été rincées à l'éthanol et nettoyées aux ultrasons pendant 2 min. Lors de la mise en place des expériences, la lame de fer a été soit pré-corrodée dans l'eau du COx avant lixiviation du verre, soit introduite dans l'eau du COx en même temps que le verre.

#### 3.3.2. Altération du verre non radioactif en présence de fer

#### 3.3.2.1. Pré-corrosion du fer

La lame de fer est introduite dans 30 mL d'eau synthétique du COx dans un réacteur en acier inoxydable d'environ 40 mL. L'étanchéité du réacteur est assurée par un joint Viton<sup>®</sup>. Dans ce cas, l'eau du COx est préalablement dégazée par bullage d'un mélange  $Ar/CO_2$  3000 ppm pendant 1h afin d'éliminer les traces d'oxygène. Le réacteur est fermé dans une boîte à gants inertée à l'azote. À la fin de cette phase de pré-corrosion d'environ 30 jours (**Figure 2.11**), le réacteur est ouvert en milieu inerte ([ $O_2$ ] < 10 ppm) pour récupérer la lame et réaliser l'assemblage Verre – Fer présenté dans le paragraphe suivant.



Figure 2.11 – Lame de fer pré-corrodée pendant 30 jours dans l'eau synthétique du COx.

#### 3.3.2.2. Altération du verre en présence de fer

Afin de proposer une étude plus proche des conditions réelles de l'altération d'un verre nucléaire industriel, des expériences de lixiviation ont été d'abord menées sur le verre SON68-TC42 non radioactif en présence de fer. Ceci permet de s'affranchir des possibles influences de l'irradiation (débit de dose ou dose cumulée) lors de l'altération du verre dans un milieu de référence.

Dans ce cas, différents assemblages Verre – Fer ont été réalisés et lixiviés pendant une durée limitée. Ces assemblages correspondent à un monolithe de verre, de surface 12x25 mm et épaisseur 1 mm, séparé par environ 80 µm d'une lame de fer. La séparation entre ces deux matériaux est assurée par deux fils en PTFE (PolyTetraFluoroEthylène), de diamètre 80 µm (**Figure 2.13**). De plus, une faible quantité d'élastomère en silicone vulcanizable à froid (*high temperature silicone instant gasket*) a été introduite entre les deux matériaux afin de maintenir cette séparation de 80 µm tout le long de l'expérience. Ceci nous permet d'avoir un ratio S/V apparent de 100 cm<sup>-1</sup> entre les deux matériaux (en ne tenant pas compte des échanges avec le milieu extérieur) et d'obtenir localement un milieu confiné. Des expériences supplémentaires avec la même configuration expérimentale ont été réalisées en remplaçant la lame de fer par une lame de fer pré-corrodée ou une lame en PTFE inerte vis-à-vis de la dissolution du verre (expérience de référence).



**Figure 2.12** – Matériel utilisé pour les expériences de lixiviation Verre – Fer. Pot en acier inoxydable, avec un joint Viton<sup>®</sup> et un panier en PTFE.

Les assemblages Verre – Fer ont ensuite été introduits dans des réacteurs en acier inoxydable, dont le volume utile est de 40 mL (**Figure 2.12**). Afin de maintenir l'échantillon en position horizontale et éviter le contact entre l'échantillon et les parois du réacteur, un panier en PTFE a été introduit au fond du réacteur. Dans ce cas, toutes les expériences de lixiviation ont été réalisées dans 30 mL d'eau du COx (composition présentée dans la **section 3.1**) préalablement dégazée par bullage d'un mélange Ar/CO<sub>2</sub> 3000 ppm pendant 1h afin d'éliminer les traces d'oxygène.

Deux températures de lixiviation ont été utilisées, 70 et 90°C pour des échéances de 14, 30 et 105 jours. Il a été tout d'abord choisi de faire des expériences à 90°C pour accélérer les cinétiques d'altération du verre. Ensuite, des expériences à 70°C sont réalisées pour se positionner dans les mêmes conditions de température des expériences précédentes (**section 3.2**).

Une expérience supplémentaire en remplaçant la lame de fer par une lame de fer pré-corrodée a été réalisée à 90°C. La lixiviation de l'assemblage Verre - Fer a été réalisée pendant 14 jours. De plus, des expériences supplémentaires de référence ont été réalisées en remplaçant la lame de fer par une lame en PTFE. Dans ce cas, des échéances de 14, 30 et 105 jours ont été choisies pour une température de

lixiviation de 70°C, alors qu'une seule échéance de 14 jours a été choisie pour une température de lixiviation de 90°C.

En fin d'expérience, le réacteur est introduit dans la boîte à gants et refroidi à température ambiante pendant 1 heure. L'assemblage Verre – Fer est retiré du pot et déposé sur un porte échantillon pour séchage à température ambiante pendant 3 jours. Des mesures de pH sont réalisées à température ambiante et des échantillons de solution sont prélevés. Une partie du lixiviat est filtrée à 0,45  $\mu$ m, ou filtrée puis ultra-filtrée à 2 nm afin de différencier les fractions solubles et colloïdales. Les objets séchés sont finalement stockés en boîte à gants pour être conservés à l'abri de l'oxygène afin d'empêcher leur oxydation avant caractérisation (MEB, spectroscopie Raman, etc.).



**Figure 2.13** – Représentation schématique du montage expérimental : l'assemblage Verre – Fer introduit dans un réacteur en acier inoxydable avec 30 mL d'eau du COx et 10 mL de ciel gazeux  $N_2$  de l'atmosphère de la boîte à gant. Lixiviation pendant 14, 30 et 105 jours (selon la température).

#### 3.3.3. Altération du verre radioactif en présence de fer

Afin d'étudier le comportement du verre radioactif, le protocole d'altération du verre non radioactif en présence de fer a dû être adapté. Les modifications sont décrites dans la suite de ce paragraphe. Les expériences de lixiviation sur ce verre ont été réalisées au sein du laboratoire L30 de l'entité DHA de l'installation Atalante. La réalisation des assemblages Verre – Fer, ainsi que le dégazage de la solution ont été faites dans une boîte à gants inertée sous Argon (< 0,5 ppm  $O_2$ ) afin de limiter l'oxydation des matériaux utilisés.

#### 3.3.3.1. Dispositif expérimental

Des réacteurs de lixiviation en titane (nuance T40) ont été conçus pour ces expériences. Le titane a été choisi pour sa très bonne inertie chimique sous irradiation une fois passivé. Les réacteurs sont équipés d'un manomètre, pour connaître la pression dans le pot au cours de l'expérience, et d'un doigt de gant permettant l'insertion d'un thermocouple au plus proche de la solution, pour la mesure de la température du lixiviat et un liner en titane pour positionner l'échantillon (**Figure 2.14**). Afin de garantir l'insertie chimique du réacteur et de ses composants, le corps du pot en titane (nuance T40)

ainsi que le liner sont passivés par un traitement thermique de 3 heures à 450°C sous air. L'étanchéité de celui-ci est garantie par un joint métallique de type Hélicoflex<sup>®</sup> recouvert d'or.

Lors de la mise en place des matériaux nécessaires pour la lixiviation, le pot est hermétiquement fermé grâce à un collier Technetics, serré à 18 N.m à l'aide d'une clé dynamométrique afin que le joint assure l'étanchéité du système. Les expériences ont été menées à 70 ± 0,2 °C et le maintien en température a été assuré par un collier chauffant (**Figure 2.14**). La pression a été suivie tout au long de l'expérience. Elle augmente au début de l'expérience jusqu'à l'atteinte de 70°C où elle reste constante à 0,5 bar tout le long de l'expérience.



**Figure 2.14** – Réacteur de lixiviation : positionnement du collier chauffant lors des expériences menées au Laboratoire L30 en boîte à gants inerte. Utilisation d'un joint Hélicoflex<sup>®</sup> en Au.

#### 3.3.3.2. Mise en place expérimentale

Deux expériences sur le verre radioactif ont été réalisées au cours de cette thèse, d'une durée respective de 34 et 104 jours. Une lame de fer pur a été choisie pour la réalisation des assemblages

Verre – Fer, décrite dans la **section 3.3.1**. Cependant, étant donné que la matière organique est très sensible à l'irradiation, il a été choisi d'éliminer tout composant en PTFE : la séparation entre le verre et le fer a donc été garantie par des fils en titane d'un diamètre de 80  $\mu$ m. Des rondelles en titane passivées par traitement thermique ont été utilisées afin de maintenir la séparation de 80  $\mu$ m entre les deux matériaux et de maintenir l'échantillon en position horizontale, sans contact avec les parois du liner, au cours de toute l'expérience. Le monolithe de verre est positionné de manière à ce que le côté poli se trouve face à la lame de fer (**Figure 2.15**).



Figure 2.15 – Assemblage Verre – Fer du verre SON68<sup>238</sup>Pu réalisé en boîte à gants inerte.

Chaque assemblage Verre – Fer a été introduit dans un réacteur en titane présenté dans la section précédente. Une représentation schématique de la mise en place expérimentale est présentée par la **Figure 2.16**. L'eau du COx a été dégazée dans la boite à gants par bullage d'un mélange Ar/CO<sub>2</sub> 3000 ppm pendant 1h avant la mise en place de la lixiviation. Deux expériences supplémentaires de référence utilisant un verre non radioactif de même dimension et employant le même matériel ont été mises en place pour les mêmes échéances (34 et 104 jours), afin de s'affranchir d'un éventuel effet du dispositif expérimental spécifique à l'étude de verres radioactifs (nature du réacteur, du dispositif de chauffe et pastille polie sur une face uniquement).



Figure 2.16 – Représentation schématique du montage expérimental du verre radioactif SON68 <sup>238</sup>Pu : l'assemblage Verre – Fer introduit dans un réacteur en titane avec 30 mL d'eau du COx et 10 mL du ciel gazeux Ar de la boîte à gant. Lixiviation pendant 34 et 104 jours à 70°C. En fin d'expérience, la chauffe est arrêtée pendant une journée, afin que le réacteur revienne à température ambiante. L'assemblage Verre - Fer est retiré du pot et déposé sur un porte échantillon pour séchage à température ambiante pendant 3 jours en milieu inerté. Des mesures du potentiel d'oxydoréduction et de pH sont réalisées dans le lixiviat et des échantillons de solution sont prélevés. Une partie de la solution est filtrée à 0,45 µm, ou filtrée puis ultra-filtrée à 0,02 µm afin de différencier les fractions solubles et colloïdales. Les objets séchés sont finalement stockés dans un pot en acier inoxydable pour être conservés à l'abri de l'air afin d'empêcher leur oxydation avant caractérisation (MEB, spectroscopie Raman, etc.).

La solution de lixiviation restant dans le réacteur en fin d'expérience est transférée dans un flacon en plastique. Elle est acidifiée à 1 M par ajout d'acide HNO<sub>3</sub> 15 M. La différence de quantité de l'élément entre la filtration et l'ultra-filtration correspond à la part colloïdale. D'autre part, le pot vide subit un rinçage avec 30 mL d'acide HNO<sub>3</sub> 2 M, la tête instrumentée étant remontée sur le pot. Trois rinçages acides en HNO<sub>3</sub> de 24 heures (2 rinçages à 2 M et 1 dernière à 1 M) sont réalisés successivement avant 3 rinçages à l'eau ultra-pure de 24 heures. Le bilan de matière réalisé à l'issue de toutes les rinçages du liner donne la fraction sorbée ou précipitée sur les parois de celui-ci (Odorowski, 2015).

# 3.3.4. Bilan des expériences d'interaction Verre - Fer

Dans cette section, le matériel utilisé ainsi que le protocole expérimental des expériences sur le comportement du verre en présence de fer ont été présentés (**Tableau 2.8**). Si les paramètres d'altération sont globalement similaires entre le verre radioactif et non radioactif, l'altération d'un verre radioactif impose une mise en œuvre particulière et a donc demandé quelques aménagements spécifiques.

Verre	SON68 TC42	SON68 TC42	SON68 TC42	SON68 TC42	SON68 TC42	SON68 TC42	SON68 <sup>238</sup> Pu
Expérience	VFe 90	VFe-PreCor	V – Téflon®	V – Téflon®	VFe 70	VFe Ref	<sup>238</sup> PuVFe
Milieu	Eau du COx	Eau du COx + pré-corrosion du fer pendant 30 jours	Eau du COx				
Réacteur	Acier inoxydable	Acier inoxydable	Acier inoxydable	Acier inoxydable	Acier inoxydable	Acier inoxydable	Titane
Matériau	Fer pur	Fer pré-corrodé	Téflon®	Téflon <sup>®</sup>	Fer pur	Fer pur	Fer pur
Dimensions monolithe (mm³)	25 x 12 x 1	25 x 12 x 1	25 x 12 x 1	25 x 12 x 1	25 x 12 x 1	11 x 11 x 3	11 x 11 x 3
Durées de lixiviation (jours)	14/30/105	14	14	30	14/30/105	34/104	34/104
Mécanisme de chauffe	Etuve	Etuve	Etuve	Etuve	Etuve	Etuve	Collier chauffant
Température	90	90	90	70	70	70	70

Tableau 2.8 – Récapitulatif des paramètres des expériences réalisées au cours de cette thèse enutilisant un monolithe de verre.

# 4. Caractérisation du lixiviat

Afin de pouvoir suivre et contrôler la progression de l'altération du verre, des analyses du lixiviat ont été effectuées régulièrement. Dans cette partie, les différentes techniques d'analyses utilisées afin d'acquérir et exploiter les résultats expérimentaux sont présentées.

#### 4.1. Techniques mises en œuvre

#### 4.1.1. pH-métrie et potentiométrie

Le pH a été mesuré directement dans le réacteur pour les expériences réalisées dans des réacteurs Savillex<sup>®</sup> avec un pH-mètre calibré à la température de l'expérience (70°C). Par contre, lors des expériences sur les systèmes Verre – Fer, le pH a été mesuré sur une aliquote à température ambiante avant et après chaque expérience. La précision sur la mesure du pH est de ± 0,1 unité.

L'estimation du pH à 70°C à partir d'une mesure à température ambiante a été obtenue par des expériences préliminaires en eau du COx. L'équation utilisée est la suivante :

$$pH(70^{\circ}C) = pH(25^{\circ}C) - 0,3$$
 Équation 2. 1

Dans le cas de la mise en œuvre du verre radioactif, le potentiel d'oxydo-réduction *Eh* a également été mesuré sur une aliquote pour le verre radioactif à l'aide d'une électrode WTW SenTix ORP basée sur le système de référence Ag/AgCl, nécessitant une correction du potentiel standard de l'électrode de référence de +207 mV. Le potentiel redox est mesuré avant le pH car il s'agit du paramètre le moins stable dans le temps. Les valeurs ont été notées à 2 min, 5 min et 10 min après plongée de l'électrode dans la solution. Et dans ce cas, la valeur du pH, plus stable, a été relevée 2 min et 5 min après la plongée de l'électrode de pH dans la solution.

#### 4.1.2. ICP-AES

L'eau du COx présente une chimie complexe due à la présence de nombreux cations (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) et de silice dissoute. De plus, le verre relâche en solution un certain nombre d'éléments (B, Mo, Si, Al, Li, entre autres). En présence de fer, un relâchement de fer en solution est également possible. Leur concentration a donc été suivie. Les analyses ont aussi été réalisées pour les expériences menées en eau pure, en se concentrant sur les éléments relâchés par le verre.

Les cations majeurs présents dans les lixiviats ont été analysés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) c'est-à-dire par spectrométrie à torche plasma à couplage inductif. Cette technique permet l'analyse des éléments du lithium à l'uranium dans une gamme de concentration de 10  $\mu$ g.L<sup>-1</sup> à 100 mg.L<sup>-1</sup>, ces limites pouvant varier légèrement selon l'élément considéré et le milieu d'analyse. Les analyses ont été réalisées grâce à l'appareil Jobin Yvon JY 46+ disponible au laboratoire L30 dont le système d'introduction d'échantillons et la torche à plasma sont implantés en boîte à gants. L'incertitude associée aux résultats en utilisant cette technique est de ± 3 % pour des concentrations supérieures à 10 mg.L<sup>-1</sup>, de ± 5 % pour des concentrations comprises entre 1 et 10 mg.L<sup>-1</sup>

#### 4.1.3. Chromatographie ionique

Les anions sont analysés dans l'eau du COx où Cl<sup>-</sup> et SO4<sup>2-</sup> sont présents en quantités importantes. Ils ont été dosés par chromatographie ionique à l'aide du chromatographe METROHM COMPACT 881 PRO contenant une colonne Metrosep A Supp 16 utilisant comme éluant une solution de carbonate de sodium. Il permet l'analyse des espèces F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO4<sup>3-</sup>, SO4<sup>2-</sup> et des composés organiques tels qu'acétate, formiate, oxalate. L'incertitude associée aux résultats en utilisant cette technique est de ± 3 % pour des concentrations supérieures à 10 mg.L<sup>-1</sup>, de ± 5 % pour des concentrations comprises entre 1 et 10 mg.L<sup>-1</sup> et de ± 20 % pour des concentrations inférieures à 1 mg.L<sup>-1</sup>.

#### 4.1.4. Spectrométrie UV-visible

La concentration en solution du bore a également été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible dans le cas des verres non radioactifs afin de connaître la progression de l'altération du verre immédiatement après le prélèvement. Cette méthode est basée sur la réaction entre un acide amino-naphtoldisulfonique (acide H) et un aldéhyde salicylique qui, catalysée par le bore en solution, forme l'azométhine H, composé coloré qui est dosé. L'analyse a été réalisée à l'aide de kits de dosage commerciaux Merck Spectroquant<sup>®</sup> avec un spectrophotomètre Cary<sup>®</sup> 50 Scan UV-visible, l'absorbance étant mesurée à la longueur d'onde de 405 nm. Une courbe d'étalonnage est réalisée pour chaque analyse, sur la gamme de concentration  $0,05 - 2 \text{ mg.L}^{-1}$  en bore, chaque valeur résultant de 5 mesures au minimum. Le coefficient de corrélation de la régression linéaire de cette courbe est toujours supérieur à 0,99. L'incertitude associée au dosage du bore par spectrométrie UV-visible est de ± 10 %.

L'évolution de la teneur en  $H_2O_2$  en solution est déterminée par la méthode de Ghormley (Ghormley and Stewart, 1956). Cette méthode est basée sur la réaction d'oxydation des ions l<sup>-</sup> par  $H_2O_2$ , catalysée par du molybdate de potassium, formant du  $I_2$  qui réagit avec les ions l<sup>-</sup> en excès. Les ions triiodures  $I_3$ de couleur jaune ainsi formés sont dosés par colorimétrie dont l'absorbance est mesurée à la longueur d'onde de 350 nm. De plus, pour éviter les effets de matrice, la méthode des ajouts dosés est utilisée. Elle consiste en un ajout de faibles quantités (10 µL) d'une solution de  $H_2O_2$  de concentration connue dans la cuve contenant la solution à doser. L'absorbance est mesurée lors de chaque ajout. L'incertitude associée au dosage de  $H_2O_2$  par spectrométrie UV-visible est de ± 20 %.

#### 4.1.5. Radiométrie

L'altération sous eau du verre dopé en <sup>238</sup>Pu mène au relâchement en solution de radionucléides. Leur analyse a été réalisée au laboratoire L30 à l'aide de différentes méthodes : comptage  $\alpha$  et  $\beta$ , spectrométrie  $\alpha$  et spectrométrie  $\gamma$ .

Le comptage  $\alpha/\beta$  a été effectué avec l'appareil IN 20 d'Eurisys Mesures dont la limite de quantification de l'activité totale est de 0,1 Bq.mL<sup>-1</sup>. Les échantillons liquides nécessitent préalablement une étape de préparation en boîte à gants visant à obtenir des dépôts sur des disques de mesure par évaporation. Le compteur  $\alpha/\beta$  étant situé hors boîte à gants, l'activité du dépôt ne doit pas dépasser 100 Bq, car les disques sont manipulés à l'air libre lors du transfert de la boîte à gants de préparation vers l'appareil de mesure.

Les disques de comptage précédemment utilisés subissent ensuite une spectroscopie α à l'aide du spectromètre Alpha Analyst de Canberra. Les isotopes dosés par cette technique sont : <sup>238</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu, <sup>241</sup>Am et <sup>244</sup>Cm. La limite de quantification de l'activité totale est de 0,1 Bq.mL<sup>-1</sup>. D'autre part, les mesures des isotopes émetteurs gamma <sup>134</sup>Cs, <sup>137</sup>Cs, <sup>241</sup>Am sont réalisées avec l'appareil Canberra DSA 2000.

#### 4.2. Traitement des données

L'altération du verre a été exprimée par la perte de masse normalisée (PMN) pour les éléments solubles et mobiles du verre, aussi nommés traceurs de l'altération. Cette grandeur est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$PMN(i) = \frac{m_j(i)}{S \times \tau_i}$$
Équation 2.2

où  $m_j(i)$  (en g) représente la masse de l'élément *i* en solution au prélèvement à la date *j*, S représente la surface du verre (en m<sup>2</sup>) et  $\tau_i$  est la fraction massique de l'élément *i* dans le verre.

Pour les expériences en mode statique, la valeur de  $m_j(i)$  a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$m_{j}(i) = \left(V_{0} - \sum_{n=1}^{j-1} V_{n}\right) \times C_{j}(i) + \sum_{n=1}^{j-1} V_{n} \times C_{n}(i)$$
 Équation 2.3

où  $C_j(i)$  (en g.m<sup>-3</sup>) est la concentration de l'élément *i* en solution lors du prélèvement *j*,  $V_0$  (en m<sup>3</sup>) est le volume initial de la solution dans le réacteur,  $V_n$  (en m<sup>3</sup>) le volume de la solution lors d'un prélèvement *n*. Cette valeur est calculée à une date de prélèvement *j* grâce à l'analyse de cette échéance et en tenant compte des prélèvements effectués aux échéances précédentes.

Lors des expériences en mode pseudo-dynamique la valeur  $m_j(i)$  lors d'un prélèvement j a été calculée en tenant compte du volume prélevé et du volume rajouté :

$$m_{j}(i) = \sum_{n=1}^{J} \left[ (C_{n}(i) - C_{n-1}(i)) \times V_{0} + \frac{(C_{n}(i) - C_{n-1}(i))}{2} \times Q \times (t_{n} - t_{n-1}) \right]$$
 Équation 2.4

où  $C_n(i)$  (en g.m<sup>-3</sup>) est la concentration de l'élément *i* dans la solution lors du prélèvement *n*,  $C_{n-1}$  est la concentration mesurée lors du prélèvement précédent,  $V_0$  (en m<sup>3</sup>) est le volume initial de la solution dans le réacteur, Q (en m<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>) est le débit et  $(t_n - t_{n-1})$  est le temps entre chaque prélèvement (en jours).

L'incertitude associée aux valeurs exprimées en pertes de masse normalisées est de ± 8 %.

L'épaisseur équivalente EE<sub>i</sub> représente l'épaisseur altérée du verre associée à l'élément *i*. Elle peut être calculée à partir de la valeur de PMN<sub>i</sub> de l'élément traceur *i* en utilisant la formule suivante :

$$EE (i) = \frac{PMN(i)}{\rho_g}$$
 Équation 2.5

où  $\rho_g$  est la densité du verre SON68 dont la valeur est de  $(2,7 \pm 0,2) \times 10^6$  g.m<sup>-3</sup> pour le verre SON68-TC42 et de  $(2,7 \pm 0,2) \times 10^6$  g.m<sup>-3</sup> pour le verre SON68-T7. Cette valeur a été déterminée par pesée hydrostatique des deux verres non radioactifs (le SON68-TC42 et le SON68-T7). Cependant, pour l'exploitation des résultats obtenus pour le verre radioactif, la valeur théorique a été utilisée de 2,75 × 10<sup>6</sup> g.m<sup>-3</sup>.

L'incertitude associée aux grandeurs des épaisseurs équivalentes est de ± 9%.

D'après ces résultats, on peut déduire la vitesse d'altération du verre en calculant la dérivée par rapport au temps de la variation de la perte de masse normalisée :

$$r_{i} = \frac{dPMN(i)}{dt}$$
 Équation 2.6

Visuellement, lorsqu'on trace l'évolution des PMN en fonction du temps, cette vitesse correspond à la pente associée à cette courbe. Pour chaque vitesse d'altération calculée, la corrélation linéaire de Pearson a été calculée.

# 5. Analyse du solide

À la fin de chaque expérience, des analyses du solide ont été effectuées sur les monolithes et la poudre de verre mis en œuvre ainsi que sur les lames de fer. Dans cette partie, les différentes techniques d'analyse utilisées afin d'acquérir et exploiter les résultats expérimentaux sont présentées.

# 5.1. Microscopie

# 5.1.1. Microscopie électronique à balayage

Les échantillons issus des expériences de lixiviation ont été observés en microscopie électronique à balayage (MEB). Pour les solides provenant des expériences sur verres non radioactifs, les images ont été acquises en utilisant deux microscopes :

- Un microscope environnemental FEI Quanta 200 ESEM FEG couplé à un analyseur EDS Bruker XFlash<sup>®</sup> 5010 SDD (dont la pression partielle est de 90 Pa, et la tension d'accélération varie entre 3 et 15 kV) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule ;
- Un microscope Zeiss Supra<sup>™</sup> 55 couplé (dont la tension d'accélération varie entre 5 et 15 kV) avec un détecteur de silicium dopé au lithium pour l'analyse élémentaire en spectrométrie des rayons X par sélection d'énergie (EDS).

L'analyse des échantillons radioactifs ont été caractérisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL 6300 (tension d'accélération de 20 kV) équipé d'un EDS Bruker XFlash 6/30 de type SDD du laboratoire L29 sur Atalante. Des observations supplémentaires ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage ZEISS SUPRA 55 équipé d'un détecteur EDS et WDS Oxford du laboratoire LCC sur Atalante.

Les observations directes des monolithes ou poudres provenant des expériences non radioactives ont été réalisées après fixation de l'échantillon sur un support conducteur en carbone et métallisation de l'échantillon au carbone.

Les échantillons enrobés dans une résine époxydique ont tout d'abord été polis par des disques abrasifs diamantés (jusqu'au grade 35  $\mu$ m) et des suspensions diamantées (jusqu'au grade de 1  $\mu$ m). Une fois l'échantillon poli, il a ensuite été fixé sur un support conducteur en carbone et métallisé au carbone pour évacuer les charges liées au faisceau d'électrons.

Les échantillons provenant des expériences sur verre radioactif ont été enrobés dans une résine époxydique, polis par des disques abrasifs en SiC et métallisés au carbone.

L'altération du verre a pu être mise en évidence en utilisant le mode BSE (*backscattering electrons*), sensible aux contrastes chimiques dus à l'appauvrissement en éléments alcalins et alcalino-terreux dans cette couche d'altération.

# 5.1.2. Microscopie électronique en transmission

Certains échantillons non radioactifs ont également été analysés par microscopie électronique en transmission (MET). Cette technique permet d'analyser les échantillons à l'échelle du nanomètre grâce
à l'observation de l'interaction entre le faisceau d'électrons qui traverse l'échantillon (très mince) et les atomes de celui-ci. Des analyses élémentaires par EDS et diffraction des électrons sont possibles de la même façon que pour le MEB.

Les analyses ont été réalisées sur un appareil MET TECNAI G2 (FEI) équipé d'une caméra Gatan CCD, d'un détecteur STEM BF-DF, et d'un détecteur SDD (Oxford X-Max80) pour les analyses EDS au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie et de Microanalyse (CP2M, Université Saint-Jérôme, Marseille).

Les échantillons sont, au préalable, préparés sous forme de lames minces (de l'ordre de la centaine de nanomètres) par abrasion avec un faisceau d'ions gallium focalisé (*Focalised Ion Beam*, FIB) dans un MEB FEI Helios 600 Nanolab double faisceaux à une tension de 30 kV.

Des spectres obtenus par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS) ont également été réalisées sur ces lames minces, notamment pour identifier le degré d'oxydation du fer. Ces analyses ont été réalisées avec un MET Titan opérant à 200 kV au CP2M avec une disponibilité de 0,3 eV/canal. La calibration de la position de la raie L du fer a été réalisée via le point d'inflexion du pic de carbone à 282,4 eV. Cette valeur a été déterminée à partir de la mesure du maximum de la raie L du fer en utilisant l'olivine et en imposant ce maximum à la valeur théorique de 707,8 eV. Les échantillons de références sont l'olivine, contenant du Fe<sup>II</sup>, la magnétite, contenant du Fe<sup>III</sup>, et l'hématite, contenant du Fe<sup>III</sup>. La courbe de calibration a été réalisée en utilisant la méthode de Van Aken et al. (Van Aken et al., 1998).

#### 5.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie  $\mu$ -Raman a été mise en œuvre pour identifier les phases secondaires observées au MEB. Deux dispositifs différents ont été utilisés au cours de ces travaux. Pour les échantillons non radioactifs, un spectromètre Horiba Jobin-Yvon Xplora plus  $\mu$ -Raman couplé à un microscope optique, installé dans l'installation HERA au CEA de Marcoule, a été utilisé. Les spectres Raman sont acquis en utilisant un laser de longueur d'onde 532 nm (vert) focalisé dans un spot laser de 0,7 x 0,7  $\mu$ m<sup>2</sup> en utilisant un objectif x100.

Pour les échantillons radioactifs, le dispositif utilisé est un spectromètre Jobin-Yvon Labram HR800 couplé à un microscope optique permettant d'observer l'échantillon. Le microscope est installé dans un caisson blindé de la chaine C19 d'Atalante (DHA, CEA Marcoule) tandis que le spectromètre est déporté à l'extérieur de la cellule blindée et relié au microscope par fibre optique. L'objectif x100 du microscope a principalement été utilisé. Le laser dispose d'une unique fréquence d'excitation à 532 nm. Que l'échantillon soit radioactif ou non, la puissance du laser et le temps d'acquisition ont été réglés à chaque mesure en fonction du type de précipité afin d'obtenir le meilleur signal possible tout en évitant l'oxydation des échantillons sous le faisceau (voir **Chapitre 5**).

#### 6. Bilan de la démarche expérimentale

Dans ce chapitre, nous avons détaillé la mise en place des différentes expériences menées au cours de cette thèse afin d'étudier l'impact du débit de dose d'un verre complexe en conditions proche du stockage, l'approche expérimentale choisie étant de complexifier progressivement le milieu de lixiviation du verre. Une représentation schématique des expériences menées est présentée au début de ce chapitre dans la **Figure 2.1**.

L'étude a été mise en œuvre dans un premier temps sur des échantillons de verre non radioactifs, le verre SON68. Ce verre a été lixivié dans différents milieux : de l'eau pure (expériences de référence), de l'eau du COx seule ou en présence de fer ou de  $H_2O_2$ . Des expériences avec un verre radioactif dopé en émetteur  $\alpha$  en présence de fer et dans l'eau du COx ont enfin été mises en œuvre pour se rapprocher des conditions réelles de stockage géologique profond.

Dans la suite de ce manuscrit, les résultats de ces expériences sont présentés puis discutés. Dans un premier temps, l'étude de l'influence de l'eau du Callovo-Oxfordien sur l'altération d'un verre non radioactif est présentée (**Chapitre 3**). On s'intéresse, ensuite, aux résultats obtenus sur l'altération du verre dans un milieu plus complexe, c'est-à-dire en présence de fer (**Chapitre 4**). Enfin, l'effet d'un débit de dose  $\alpha$  est appréhendé par l'étude de l'altération d'un verre non radioactif dans l'eau du COx et en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ainsi que par l'étude de la lixiviation d'un verre émetteur  $\alpha$  dans un milieu complexe (fer + eau du COx) (**Chapitre 5**).

#### 7. Références – Chapitre 2

ANDRA, 2005. Dossier 2005 : Argile, Évaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse.

ANDRA, 2009. Stockage réversible profond: Option de conception du stockage en formation géologique profonde Colletion Les Rapports.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society 60, 309-319.

Debure, M., Frugier, P., De Windt, L., Gin, S., 2012. Borosilicate glass alteration driven by magnesium carbonates. Journal of Nuclear Materials 420, 347-361.

Debure, M., Frugier, P., De Windt, L., Gin, S., 2013. Dolomite effect on borosilicate glass alteration. Applied Geochemistry 33, 237-251.

Fleury, B., Godon, N., Ayral, A., Gin, S., 2013. SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation. Journal of Nuclear Materials 442, 17-28.

Ghormley, J.A., Stewart, A.C., 1956. Effects of γ-Radiation on Ice. Journal of the American Chemical Society 78, 2934-2939.

Jacquet-Francillon, N., 1997. Standardisation des données de vitrification. Solution de Référence R7/T7. Verre de référence R7/T7, CEA Internal Reports.

Jollivet, P., Frugier, P., Parisot, G., Mestre, J.P., Brackx, E., Gin, S., Schumacher, S., 2012. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68. Journal of Nuclear Materials 420, 508-518.

Maugeri, E.A., Peuget, S., Staicu, D., Zappia, A., Jegou, C., Wiss, T., 2012. Calorimetric Study of Glass Structure Modification Induced by  $\alpha$  Decay. Journal of the American Ceramic Society 95, 2869-2875.

Odorowski, M., 2015. Etude de l'altération de la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> du combustible irradié en conditions de stockage géologique : Approche expérimentale et modélisation géochimique, Hydrologie et hydrogéologie quantitatives. Ecole Nationale Supérieur des Mines de Paris.

Rolland, S., 2012. La lixiviation des verres nucléaires de type R7T7 sous irradiation. Étude du régime de cinétique résiduelle d'altération, Thèse Université Claude Bernard Lyon 1. Université Claude Bernard Lyon 1.

Tournassat C., Blanc P., E.C., G., 2008. Estimation de la composition de l'eau porale du Callovo-Oxfordien à 50, 80 et 90°C, BRGM/RP-56171-FR.

Van Aken, P., Liebscher, B., Styrsa, V., 1998. Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe L 2, 3-edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy. Physics and Chemistry of Minerals 25, 323-327.

## Chapitre 3

# Effet de l'eau du COx sur l'altération d'un verre non radioactif à 70°C



Laboratoire (LCLT) – CEA Marcoule

#### 1. Introduction

Des études précédentes ont montré qu'à 50 et 90°C, dans le régime de vitesse résiduelle, les verres nucléaires s'altèrent plus en eau du COx qu'en eau pure (cf. **Chapitre 1**). Ceci est principalement dû à la présence de magnésium dans cette eau, qui consomme le silicium issu de l'altération du verre par précipitation de silicates magnésiens. Cependant, en cas d'arrivée de l'eau au contact du verre plus précocement que prévu, il est envisageable que la température du verre soit plutôt proche de 70°C que de 50°C. C'est ainsi qu'il a été choisi d'étudier, dans une première approche, l'influence de l'eau du site de stockage (l'eau du COx) sur l'altération des verres nucléaires à 70°C dans le régime de vitesse résiduelle. Pour cela, différentes expériences ont été réalisées en eau du COx, en mode statique ou pseudo-dynamique (**Figure 3.1**). Ces expériences ont été complétées par des expériences de référence en eau pure.



Figure 3.1 – Représentation schématique des expériences réalisées dans ce chapitre pour l'étude de l'altération du verre SON68 en eau du COx à 70°C.

#### 2. Résultats

#### 2.1. Cinétique d'altération du verre par analyse du lixiviat

#### 2.1.1. Effet de l'eau du COx en mode statique

Tout d'abord, il a été choisi de réaliser des expériences en mode statique, c'est-à-dire, sans renouvellement de la solution. Une comparaison des résultats obtenus dans l'eau pure et dans l'eau du COx nous permet, dans un premier temps, de déterminer l'impact potentiel de la composition de l'eau sur l'altération du verre à 70°C. La cinétique d'altération du verre a été suivie par l'analyse de prélèvements réguliers de lixiviat. Tous les résultats sur la concentration de différents éléments obtenus par analyse de la solution sont présentés dans l'Annexe 1 et l'Annexe 2. L'évolution de la concentration des éléments traceurs de l'altération (bore, lithium et sodium) nous permet de suivre la cinétique d'altération des verres en calculant les pertes de masse normalisées. Dans le cas des expériences réalisées dans l'eau du COx, le sodium n'a pas été utilisé comme traceur du fait de la forte concentration de cet élément dans cette solution initiale (≈ 900 mg.L<sup>-1</sup>); la soustraction de cette concentration initiale induisant des fortes incertitudes sur le calcul des pertes de masse normalisées. L'évolution de la perte de masse normalisée du verre calculée à partir des éléments traceurs (B, Li) présentent globalement le même comportement. Ainsi seuls les résultats issus de l'analyse du bore sont présentés dans la suite de ce chapitre. À titre indicatif, la Figure 3.2 présente l'évolution de la perte de masse normalisée du verre calculée à partir du bore et du lithium lors de l'altération du verre SON68-TC42 dans l'eau du COx. La Figure 3.3 présente également les valeurs du pH lors de chaque prélèvement, ainsi que la concentration en magnésium. Il est important de noter qu'une ultrafiltration a été réalisée à la fin de chaque expérience. Les concentrations obtenues par ultrafiltration sur tous les éléments sont comparables à celles obtenues sur la solution filtrée. Ceci nous a permis d'affirmer l'absence de colloïdes de taille supérieure à 2 nm dans la solution.



**Figure 3.2** – Évolution de la perte de masse normalisée du verre calculée à partir du bore et du lithium pour l'expérience COx-S dans laquelle le verre SON68-TC42 est altéré dans l'eau du COx en mode statique à 70°C.



**Figure 3.3** – Évolution de la perte de masse normalisée du verre calculée à partir du bore, pH et concentration du magnésium en fonction du temps des expériences en eau du COx (COx-S), en bleu, et en eau pure (EP-S), en rouge, en mode statique sans renouvellement, à 70°C.

Vitesse d'altération	EP-S	COx-S	
(g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	entre 85 et 224 jours	Entre 85 et 224 jours	
r <sub>B</sub>	<b>(1,7 ± 0,4) × 10</b> <sup>−4</sup> (PR = 0,93)	(3,7 ± 0,3) × 10 <sup>-4</sup> (PR = 0,98)	
r <sub>Li</sub>	(2,0 ± 0,3) × 10 <sup>-4</sup> (PR = 0,97)	(4,8 ± 0,2) × 10 <sup>-4</sup> (PR = 0,99)	
r	1,9 × 10 <sup>-4</sup>	4,3 × 10 <sup>-4</sup>	

**Tableau 3.1** – Vitesse résiduelle d'altération du verre SON68 calculée à partir du bore,  $r_{B_i}$  et du lithium,  $r_{Li}$ , et valeur moyenne r en g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> dans l'eau du COx et dans l'eau pure à 70°C. Le coefficient de corrélation linéaire de Pearson est présenté pour chaque vitesse d'altération calculée (PR).

Dans l'eau pure à 70°C, le pH se stabilise rapidement à une valeur de 9,2 dès le premier jour de lixiviation. En ce qui concerne l'altération du verre, comme déjà observé dans des études précédentes (Advocat et al., 2001; Frugier et al., 2009; Frugier et al., 2008), elle diminue rapidement au cours du temps et se stabilise au bout de 85 jours. D'autre part, la concentration en silicium augmente rapidement et se stabilise à une valeur autour de 90 mg.L<sup>-1</sup> (**Figure 3.4**).

Dans l'eau du COx, le relâchement du bore présente un comportement similaire à celui observé dans l'eau pure. Cependant le verre est globalement plus altéré en eau du COx et les valeurs du pH sont inférieures à celles observées en eau pure (6,3 en début d'expérience et augmente jusqu'à observation d'un plateau à 8,3 après 28 jours d'altération). Il est à noter que la concentration en magnésium diminue rapidement et atteint une valeur inférieure à la limite de détection par ICP-AES après 28 jours

de lixiviation (< 0,1 mg/L). D'autre part, l'altération du verre diminue notablement et de façon concomitante à la consommation de magnésium. De même que dans l'eau pure, elle se stabilise après 85 jours de lixiviation dans l'eau du COx. Lorsqu'on compare les résultats obtenus lors des calculs de perte de masse normalisée en bore et lithium, les valeurs en lithium sont supérieures à celles obtenues en bore mais restent similaires aux incertitudes près (**Figure 3.2**).

La vitesse d'altération du verre dans le régime de vitesse résiduelle a été calculée à partir des résultats obtenus sur les pertes de masses normalisées de tous les éléments traceurs (B, Li) après la chute de la vitesse d'altération. Dans les deux cas, elle a été calculée entre 85 et 224 jours de lixiviation (fin de l'expérience). Dans l'eau pure, la perte de masse normalisée calculée à partir du bore est similaire à celle calculée à partir du lithium. Les valeurs de la vitesse d'altération du verre ainsi que du coefficient de régression linéaire par la méthode de Pearson (PR) sont présentées dans le **Tableau 3.1**. Ces résultats montrent que la vitesse d'altération du verre est 2,2 fois supérieure dans l'eau du COx que dans l'eau pure si on considère les résultats obtenus pour le bore, et 2,4 fois supérieurs dans l'eau du COx si on considère les résultats obtenus pour le lithium.

Si l'on s'intéresse à l'évolution des teneurs en silicium dans ces deux systèmes, présentés dans la **Figure 3.4**, on peut voir que pour l'expérience en eau pure, les relâchements en silicium atteignent un état stationnaire après 25 jours de lixiviation. Cette valeur de saturation en acide orthosilicique (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) en solution est atteinte avant le régime correspondant à une vitesse résiduelle constante. Cependant, lors de l'altération du verre dans l'eau du COx, la concentration en silicium dans la solution augmente rapidement lors des premiers jours de lixiviation jusqu'à atteindre une valeur proche de 40 mg.L<sup>-1</sup> et puis progressivement de 40 à 70 mg.L<sup>-1</sup>.

En effet, ces deux expériences se déroulent à des pH différents (9,3 dans l'eau pure et 8,3 dans l'eau du COx). Si on compare l'évolution de la concentration en silicium des deux expériences aux états stationnaires atteint par la pellicule d'altération du verre SON68 et la silice amorphe définis à 90°C (Advocat, 1991; Helgeson, 1978; Jegou, 1998; Rolland, 2012) on peut voir que dans la gamme de pH de ces deux expériences, les teneurs en silicium à saturation sont fortement dépendantes de celui-ci. Les valeurs de pH à 90°C ont été estimées en utilisant les données d'Advocat (Advocat, 1991) et d'une étude préliminaire qui nous a permis de connaître la différence de pH entre 70 et 25°C (**Chapitre 2**, **section 4.1.1**.) : soit d'un pH <sup>90°C</sup> = (pH<sup>70°C</sup> – 0,2) ± 0,3).

La **Figure 3.5** représentant la concentration en silicium en fonction du pH de la solution, montre que l'atteinte d'un état stationnaire avec la pellicule d'altération vis-à-vis de l'acide orthosilicique, ainsi que l'équilibre thermodynamique avec la silice amorphe dépendent fortement du pH. En effet, à un pH d'environ 9 la teneur en silicium en solution peut être plus élevée qu'à un pH d'environ 8 du fait de la dissolution de H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> en H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> au-dessus d'un pH 9 environ. Pour ces deux expériences, les valeurs obtenues, aux incertitudes près, suivent la courbe de concentration en silicium obtenue lors d'une saturation de la pellicule d'altération du verre SON68 à 90°C. On peut donc voir que les teneurs en silicium ont atteint un état stationnaire vis-à-vis de la pellicule d'altération du verre SON68.



Figure 3.4 – Evolution de la concentration en silicium en fonction du temps des expériences en eau du COx (COx-S), en bleu, et en eau pure (EP-S), en rouge, en mode statique à 70°C.



**Figure 3.5** – Concentration en silicium correspondant aux différentes échéances des expériences en mode statique en fonction du pH, comparées à la concentration en silicium à l'équilibre lorsque l'état stationnaire de la pellicule d'altération du verre SON68 à 90°C est atteint (en rouge) et la solubilité apparente de la silice amorphe (en bleu) à 90°C (Advocat, 1991; Helgeson, 1978; Jegou, 1998).

#### 2.1.2. Effet de l'eau du COx en mode statique

Trois expériences différentes ont été réalisées en mode pseudo-dynamique, c'est-à-dire en renouvelant la solution : le régime pseudo-dynamique a été étudié en eau du COx sur 2 compositions de verre sensiblement différentes, sur le verre SON68-T7 étudié par ailleurs en régime de vitesse résiduelle en eau du COx à 90°C (Rolland, 2012) et sur le verre SON68-TC42 qui est le verre SON68 de référence. Enfin, une expérience de référence dans l'eau pure a été réalisée sur ce verre SON68-TC42.

Tout d'abord, les résultats obtenus en eau pure avec et sans renouvellement de la solution sont comparés. Les évolutions temporelles de la perte de masse normalisée (PMN) du verre calculée à partir du bore pour ces deux expériences sont représentées dans la **Figure 3.6**. On peut voir que dans le cas où un faible ratio du renouvellement de la solution sur surface de verre est utilisé (environ 2,4.10<sup>-7</sup> m.j<sup>-1</sup>), l'influence du renouvellement de la solution est négligeable. Cependant, on peut voir que la concentration en silicium est globalement moins élevée en mode pseudo-dynamique qu'en mode statique : elle se stabilise à une valeur aux alentours de 90 mg.L<sup>-1</sup> en mode statique, contre 78 mg.L<sup>-1</sup> en mode pseudo-dynamique (**Figure 3.7**). Même si ce taux de renouvellement induit une différence dans la concentration en silicium, il n'induit pas de différence significative sur la vitesse d'altération du verre. Les différences de comportement observées dans la suite de cette section, ne pourront donc pas être attribués à une influence du taux de renouvellement.



**Figure 3.6** – Évolution de la perte de masse normalisée du verre calculée à partir du bore en fonction du temps pour des expériences en eau pure à 70°C avec et sans renouvellement de la solution.



Figure 3.7 – Évolution de la concentration en silicium dans la solution lors de l'altération du verre SON68-TC42 dans l'eau pure avec (EP-R en vert) et sans (EP-S en rouge) renouvellement de la solution.

Ensuite, une comparaison entre les résultats dans l'eau du COx en mode statique et pseudo-dynamique a été faite afin d'observer le comportement du verre quand l'apport de magnésium est continu, environ 0,0278 mmol à chaque renouvellement. La **Figure 3.8** représente l'évolution des pertes de masse normalisées du verre calculées à partir des relâchements en bore, le pH, ainsi que la concentration en magnésium en fonction du temps pour les expériences en modes statique et pseudo-dynamique.

En mode statique, les résultats nous ont montré que l'altération du verre diminue et suit un comportement similaire au verre altéré en eau pure et que l'étape de chute de vitesse est observée lorsque le magnésium est consommé. Cependant, les résultats obtenus en mode pseudo-dynamique sont différents. En effet, comme présenté dans la **Figure 3.8**, sur le verre SON68-T7, l'altération du verre se déroule en 3 étapes. Une première étape dans laquelle, pendant les premiers 28 jours de lixiviation, la concentration en magnésium augmente au cours du temps et le pH est autour de 7,5. Ensuite, une deuxième étape, entre 28 et 63 jours de lixiviation, pour laquelle le pH augmente et atteint un plateau autour de 8,1, et la concentration en magnésium diminue jusqu'à une valeur proche de 10 mg.L<sup>-1</sup> (Phase 1). Cette valeur autour de 10 mg.L<sup>-1</sup> sera observée jusqu'à la fin de l'expérience même si la même quantité de magnésium continue d'être rajoutée tout au long de l'expérience. Parallèlement, à partir de 63 jours de lixiviation, l'altération du verre diminue significativement (Phase 2). Pendant cette troisième étape, après 63 jours de lixiviation jusqu'à la fin de l'expérience, l'altération du verre se stabilise. Tout le long de l'expérience, la concentration en silicium dans la solution varie entre 50 et 80 mg.L<sup>-1</sup>. Il est important de noter que dans ces deux expériences le magnésium et calcium sont les éléments les plus consommés.



Figure 3.8 – Valeurs de la perte de masse normalisée en bore, concentration en magnésium et silicium lors de chaque prélèvement et pH en fonction du temps des expériences COx-R1 (bleu clair), COx-R2 (rose) et COx-S (vert). Renouvellement de la solution avec un Q/S d'environ 1 mL par semaine.

Cependant, la lixiviation du verre SON68-TC42 présente un comportement différent de celle du verre SON68-T7 décrit précédemment, même si elle se déroule aussi en 3 étapes définies à partir du relâchement de bore en solution. En effet, on peut constater une première étape, pendant les premiers 100 jours de lixiviation, où la concentration en magnésium augmente jusqu'à atteindre environ 145 mg.L<sup>-1</sup> (Phase 1). Pendant cette étape, entre le 7<sup>ème</sup> et 100<sup>ème</sup> jour de lixiviation, le pH se maintient aux alentours de 7,5. Ensuite, on peut distinguer une deuxième étape ou la concentration en magnésium diminue fortement entre 100 et 150 jours de lixiviation jusqu'à atteindre une valeur proche de 15 mg.L<sup>-1</sup> (Phase 2). Pendant cette période, le pH augmente progressivement de 7,5 à 7,8. Finalement, pendant la troisième étape, la concentration en magnésium en solution diminue progressivement, entre 150 jours et la fin de l'expérience à 250 jours de lixiviation, et le pH atteint un plateau aux alentours de 8,2 jusqu'à la fin de l'expérience (Phase 2bis).

L'évolution de la perte de masse normalisée en bore du verre SON68-TC42 (COx-R2) est différente de celle observée sur le verre SON68-T7 même si pendant les 28 premiers jours il y a un comportement similaire entre ces deux expériences. En effet, pour le verre SON68-TC42, pendant les premiers 90 jours de lixiviation, l'altération du verre semble se stabiliser. Cependant, celle-ci augmente fortement dès le 100<sup>ème</sup> jour de lixiviation et puis elle décroît légèrement au bout de 150 jours de lixiviation alors

que pour le verre SON68-T7, la forte augmentation de la perte de masse normalisée se déroule entre le 28<sup>ème</sup> et 63<sup>ème</sup> jour de lixiviation pour ensuite diminuer jusqu'à la fin de l'expérience.

La vitesse résiduelle d'altération du verre a été calculée sur différentes périodes selon l'expérience. Pour l'expérience dans l'eau du COx en mode statique, elle a été calculée entre 85 jours de lixiviation et la fin de l'expérience. Comme présenté auparavant, le verre SON68-T7, s'altère suivant trois phases. Cependant, la première étant trop courte, seules deux vitesses d'altération du verre sont présentées : une première calculée entre 35 et 77 jours et une deuxième calculée entre 85 jours et la fin de l'expérience. Le verre SON68-TC42 présente aussi 3 phases d'altération, donc trois vitesses d'altération du verre ont été calculées : une première entre 35 et 90 jours, une deuxième entre 90 et 150 jours et finalement entre 150 jours et la fin de l'expérience à 250 jours. Ces valeurs sont présentées dans le **Tableau 3.2**.

Vitesse d (g.n	'altération 1 <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	r <sub>B</sub>	<b>r</b> <sub>Li</sub>	r
COx-S	Entre 85 et 224 jours	<b>(3,7 ± 0,3) × 10</b> <sup>-4</sup> (PR = 0,98)	<b>(4,8 ± 0,2) × 10</b> <sup>-4</sup> (PR = 0,99)	4,3 × 10 <sup>-3</sup>
COx-R1	Entre 35 et 77 jours <b>(Phase 1)</b>	<b>(5,8 ± 0,2) × 10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,99)	<b>(6,2 ± 0,4)</b> × <b>10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,99)	6,0 × 10 <sup>-3</sup>
	Entre 63 et 224 jours <b>(Phase 2)</b>	<b>(1,5 ± 0,1) × 10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,97)	<b>(1,3 ± 0,1) × 10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,95)	1,3 × 10 <sup>-3</sup>
COx-R2	Entre 35 et 90 jours <b>(Phase 1)</b>	<b>(1,5 ± 0,1) × 10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,99)	<b>(1,6 ± 0,1) × 10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,99)	1,55 × 10 <sup>-3</sup>
	Entre 90 et 150 jours <b>(Phase 2)</b>	<b>(8,9 ± 0,2) × 10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,99)	<b>(9,6 ± 0,2) × 10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,99)	9,25 × 10⁻³
	Entre 150 et 238 jours <b>(Phase 2bis)</b>	<b>(6,2 ± 0,4) × 10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,99)	(6,8 ± 0,4) × 10 <sup>-3</sup> (PR = 0,99)	6,5 × 10⁻³

**Tableau 3.2** – Vitesse résiduelle de l'altération du verre SON68 calculé par rapport à la perte de masse normalisée du bore,  $r_{B}$ , et du lithium,  $r_{Li}$ , et valeur moyenne r en g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> dans l'eau du COx pour les expériences COx-S, COx-R1 et COx-R2. Les différentes étapes ont été déterminées par rapport au relâchement de bore en solution. Le coefficient de corrélation linéaire de Pearson est présenté pour chaque vitesse d'altération calculée (PR).

Il est important d'observer l'évolution du magnésium dans la solution entre les expériences COx-R1 et COx-R2. C'est ainsi qu'il a été choisi de comparer la consommation en magnésium dans ces deux expériences. La **Figure 3.9** montre l'évolution de la quantité en magnésium totale apportée au milieu en considérant qu'il n'y a pas de consommation, l'évolution de la concentration en magnésium dans la solution en fonction du temps et la consommation de magnésium au cours du temps calculée à partir de la concentration du Mg en solution. Tout d'abord, lorsqu'on compare l'évolution de la quantité en magnésium sans consommation, il y a une différence entre ces deux expériences. En effet, dans l'expérience COx-R2, il a été introduit le double de magnésium que dans l'expérience COx-R2 que dans

l'expérience COx-R1. De plus, la courbe représentant la consommation du magnésium en fonction du temps montre que le magnésium est fortement consommé à chaque ajout, alors que pour l'expérience COx-R2, elle n'augmente fortement qu'au bout de 100 jours de lixiviation, puis diminue jusqu'à la fin de l'expérience.



**Figure 3.9** – Évolution du magnésium au cours du temps pour les expériences COx-R1 et COx-R2. En noir, la quantité de matière totale en magnésium introduit (en mol) sans considérer la précipitation des silicates magnésiens, en rouge, la quantité de matière en magnésium mesurée en solution obtenue par ICP-AES à chaque renouvellement de la solution, et en bleu, la consommation en magnésium au cours du temps.

#### 2.2. Morphologie de la poudre de verre altéré

À la fin de chaque expérience sur poudre de verre, les échantillons ont été enrobés dans une résine époxydique, polis et observés au microscope électronique à balayage (MEB) et/ou au microscope électronique en transmission (MET). Des analyses chimiques par EDS ont également été réalisées dans chaque cas. Des analyses DRX ont aussi été réalisées sur toutes les poudres de verre après altération, mais, la quantité de phases secondaires était trop faible et/ou mal cristallisée et aucun pic représentatif d'un minéral n'a pu être mis en évidence. La **Figure 3.10** présente ainsi un diffractogramme obtenu sur la poudre de verre SON68-T7 altérée dans l'eau du COx pendant 224 jours. Seul le pic des platinoïdes d'oxydes de ruthénium (RuO<sub>2</sub>) a pu être mis en évidence. Les autres pics, confondus dans le bruit de fond n'ont pas pu être identifiés.



Figure 3.10 – Diffractogramme de la poudre de verre SON68-T7 altérée dans l'eau du COx pendant 224 jours.

Des analyses Raman ont aussi été réalisées sur cette poudre de verre. La **Figure 3.11** présente le spectre Raman du verre sain SON68-TC42 et le spectre Raman du verre SON68-T7 altéré dans l'eau du COx en mode pseudo-dynamique. Les spectres sont similaires, cependant deux pics se distinguent sur le verre SON68-T7 altéré dans l'eau du COx : à 176,9 et 572,5 cm<sup>-1</sup>. Etant donné que le spectre du verre est prépondérant, d'autres pics sont difficilement identifiables. Dû au manque de données dans la littérature, on ne peut donc pas mettre en évidence de façon certaine d'éventuelles phases secondaires pour ces conditions d'altération.



**Figure 3.11 –** Spectre Raman du verre SON68-T7 sain (en rouge) et du verre SON68-T7 altéré dans l'eau du COx en mode pseudo-dynamique pendant 224 jours.

L'observation directe des grains altérés dans les expériences en eau pure montre une faible quantité de phyllosilicates formés de façon uniforme à la surface des grains de verre. Ceci a été usuellement observé dans différentes expériences à différentes températures (Frugier et al., 2008; Gin et al., 2013; Mitsui and Aoki, 2001; Rolland et al., 2012). Sur les grains altérés en eau du COx, il est aussi possible d'observer la formation de silicates magnésiens à la surface du verre, ainsi que d'autres phases dont des sulfates mixtes de baryum et strontium (**Figure 3.12**). Des analyses EDS à la surface des grains ont aussi mis en évidence la présence de ruthénium, ce qui est bien en accord avec les résultats DRX obtenus et présentés dans la **Figure 3.10**.

Pour mieux étudier la structure et la composition de la couche d'altération du verre, des analyses MET ont été réalisées sur les échantillons de verre SON68-TC42 altérés en eau pure avec renouvellement de la solution et en eau du COx sans renouvellement de la solution. Afin de différencier les zones, des observations sur la morphologie et la porosité, ainsi que des analyses EDS ont été réalisées. La Figure 3.13 présente un cliché MET de la couche d'altération du verre SON68-TC42 altérée dans l'eau pure pendant 216 jours en mode pseudo-dynamique. On distingue une faible couche poreuse qui est définie comme le gel d'altération. À titre indicatif, la taille des pores a été mesurée en utilisant différentes images et elle est d'environ 9 nm. L'épaisseur du gel mesurée sur différentes images est de 130 ± 20 nm. Ceci est en bon accord avec l'épaisseur calculée par la perte de masse normalisée du verre issue du bore qui est de 116 ± 11 nm. Une faible couche de phyllosilicates s'est formée à la surface du verre. C'est pourquoi, elles n'ont pas pu être identifiées par EDS, ni au Raman, dû à la faible quantité formée. Cette figure présente aussi un cliché MET de la couche d'altération du verre SON68-TC42 altérée dans l'eau du COx pendant 224 jours en mode statique. On peut observer une quantité plus abondante qu'en eau pure de phases secondaires orientées perpendiculairement à la surface du verre (orientation usuellement observée sur les silicates magnésiens (Debure et al., 2016)). Les analyses EDS nous ont permis de confirmer que ces phases sont principalement constituées de magnésium et silicium avec des faibles quantités en aluminium, sodium et zinc. Sous ces phases, on peut observer le gel d'altération. Les résultats EDS n'indiquent pas une incorporation significative de magnésium dans ce gel d'altération. L'épaisseur de cette couche est de 140 ± 15 nm alors que l'épaisseur de toute la couche d'altération, phases secondaires comprises, est d'environ 250 nm. Ces résultats (épaisseur du gel) sont en bon accord avec l'épaisseur calculée à partir des relâchements en bore, soit 135 ± 12 nm (épaisseur sans prise en compte des phases secondaires).



Figure 3.12 – Observation directe d'une poudre verre SON68-T7 altérée dans l'eau du COx pendant 224 jours en mode pseudo-dynamique (COx-R1). Spectre EDS obtenu sur les feuillets indiquant la présence principale de Ba, Sr et des sulfates. Ainsi que le spectre EDS obtenu sur la surface altérée, indiquant la présence de différents éléments du verre, ainsi que du magnésium et une forte concentration en ruthénium, platinoïdes qui forment des amas dans le verre.



**Figure 3.13** – Cliché MET du verre SON68-TC42 altéré dans l'eau du COx pendant 224 jours à 70°C en mode statique (gauche) (COx-S). Cliché MET du verre SON68-TC42 altéré dans l'eau pure en mode pseudo-dynamique pendant 216 jours à 70°C (droite) (EP-R). À titre indicatif, la taille des pores mesurée par différentes images MET dans ces deux expériences est de l'ordre de 9 nm. Cependant cette valeur n'est que relative due à une instabilité de la lame FIB sous le faisceau.

Des clichés MET ont aussi été réalisés sur un échantillon du verre SON68-T7 altéré dans l'eau du COx en mode pseudo-dynamique à 70°C. La **Figure 3.15**, nous montre que la composition de cette couche d'altération est similaire à celle de l'échantillon COx-S altéré en mode statique. La couche d'altération

est également divisée en plusieurs zones. A la surface du verre on peut observer les silicates magnésiens, orientés perpendiculairement au verre comme décrit précédemment et dont la distance entre chaque feuillet est d'environ 10 Å, valeur obtenue sur différentes images. Cependant, dans ce cas, la quantité de phases secondaires est plus importante. Les analyses EDS montrent que ces phases sont composées principalement de magnésium et silicium avec des traces d'aluminium, calcium et molybdène. À la différence de l'expérience COx-S, on peut voir que la porosité du gel diminue de la surface vers le verre sain. À titre indicatif, le diamètre des pores est d'environ 20 nm à la surface du gel, valeur obtenue par la mesure de différents pores sur différentes images (**Figure 3.14**). Cependant, proche du verre sain, le diamètre des pores est très faible et difficile à mesurer. Dans ce cas également, les résultats EDS indiquent aussi que le magnésium ne précipite qu'à la surface du gel d'altération et n'est pas incorporé dans le gel d'altération. L'épaisseur de la couche d'altération est hétérogène et d'environ 600 nm, phases secondaires comprises, alors que celle du gel est d'environ 200 nm. Ces derniers résultats sont en accord avec ceux obtenus par calcul des pertes de masse normalisées en bore, soit 230 ± 20 nm.



**Figure 3.14** – Cliché MET sur le verre SON68-T7 altérée dans l'eau du COx en mode pseudodynamique. Le contraste dans le gel montre que les zones plus claires sont moins denses que les zones foncées, ce qui représente les pores du gel. Un gradient de porosité du gel du verre sain vers les phases secondaires est observable. La taille des pores étant d'environ 20 nm proche de la surface du gel. L'épaisseur du gel est d'environ 200 nm alors que l'épaisseur des phases secondaires est d'environ 400 nm.



Figure 3.15 – Cartographie EDS d'un échantillon de poudre de verre SON68-T7 altérée dans l'eau du COx à 70°C pendant 224 jours en mode pseudo-dynamique. Le gel d'altération, d'une épaisseur d'environ 200 nm, est dépourvu de sodium. Les phases secondaires, d'une épaisseur d'environ 400 nm, sont constituées principalement de Si et Mg avec des traces de Na et Al.

#### 3. Discussion

#### 3.1. Influence de l'eau du COx sur l'altération du verre

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la vitesse résiduelle d'altération du verre SON68 est plus élevée en eau du COx qu'en eau pure à 70°C sans renouvellement de la solution. Cette différence pourrait être liée à un pH plus faible de la solution de lixiviation du verre en eau du COx qu'en eau pure. En effet, en eau pure, l'altération du verre se déroule à un pH d'environ 9,3 dès les premiers jours d'altération, alors qu'en eau du COx elle se déroule à un pH de 8,3. Des études précédentes, réalisées en eau pure et à pH imposé, ont montré que le pH peut avoir une influence sur l'altération du verre entre 7 et 10, en régime de vitesse résiduelle, plus le pH est faible, plus l'altération du verre est importante (Gin and Mestre, 2001).

Des études sur l'altération du verre SON68 en eau du COx à 50°C, en mode statique et à fort S/V, ont montré qu'une fois le magnésium consommé, le pH augmente légèrement pendant 900 jours d'altération jusqu'à atteindre une valeur proche de celle obtenue en eau pure (d'environ 9,3) (Jollivet et al., 2012b). Dans ce cas, l'altération du verre est plus élevée qu'en eau pure indiquant ainsi un faible effet du pH. Ces résultats sont en bon accord avec ceux présentés par Rolland et al. (Rolland, 2012) sur l'altération du verre SON68 dans l'eau du COx et sous irradiation externe  $\gamma$ , dans lesquels une fois le magnésium consommé, l'altération du verre est du même ordre de grandeur que celle en eau pure et sous irradiation externe  $\gamma$ .

Dans l'étude présentée dans ce chapitre, lors de l'altération du verre en eau du COx en mode statique, une fois le magnésium consommé, le pH de lixiviation de 9,3 n'est pas atteint. De plus, lorsqu'on se focalise sur le comportement du silicium en solution, sa concentration dans le milieu « eau pure » se stabilise rapidement à une valeur de 90 mg.L<sup>-1</sup> alors qu'en eau du COx elle augmente légèrement au cours du temps. Ceci montre que la saturation en silicium est atteinte tardivement dans l'eau du COx, dû à la présence du magnésium. Etant donné que pour les expériences à 50°C présentées dans la littérature (Jollivet et al., 2012b) le pH en eau pure n'est atteint qu'après 900 jours de lixiviation, les expériences réalisées en mode statique au cours de cette thèse ne sont probablement pas assez longues pour atteindre ce pH. Ceci expliquerait pourquoi la vitesse d'altération du verre est plus élevée en eau du COx qu'en eau pure même après consommation du magnésium.

En revanche, l'effet du pH n'a pas été observé tant que le magnésium n'est pas consommé ou est totalement consommé. D'autres études ont montré que lorsqu'il y a du magnésium en solution, la vitesse d'altération du verre à 50°C peut atteindre une valeur 5 fois plus élevée quand la source de magnésium est illimitée (Jollivet et al., 2012b). L'impact de l'eau du COx n'est donc important que quand du magnésium est présent en solution. Il est donc primordial de s'intéresser à l'effet du magnésium lors de l'altération du verre SON68 à une température intermédiaire de 70°C lorsque l'apport en magnésium n'est pas limité.

#### 3.2. Rôle du magnésium dans l'altération du verre

Les résultats obtenus en mode pseudo-dynamique ont montré que l'évolution de la perte de masse normalisée en bore du verre varie en suivant 3 étapes successives. Une première étape dans laquelle le pH est aux alentours de 7,5 et le magnésium rajouté en solution est faiblement, voire pas consommé. Une deuxième étape au cours de laquelle le pH de la solution augmente légèrement entre 7,5 et 7,8, le magnésium est alors fortement consommé et l'altération du verre augmente. Une troisième étape dans laquelle le magnésium rajouté à chaque échéance est consommé et l'altération du verre diminue. Les résultats obtenus par analyses du solide nous ont montré la formation de phases secondaires contenant principalement du magnésium et silicium. Aucune incorporation du magnésium dans le gel d'altération n'a été cependant observée. Dans la suite de ce chapitre, nous allons donc discuter du rôle du magnésium sur l'augmentation de la vitesse d'altération du verre.

#### 3.2.1. Incorporation du magnésium dans la couche d'altération

Dans la littérature, il a été proposé que le magnésium puisse s'incorporer dans la structure du gel en tant que compensateur de charge. Ceci a été proposé dans le cas des verres nucléaires ne contenant pas de calcium (Thien et al., 2012). Par ailleurs, quand le calcium et le magnésium sont disponibles dans la solution et absents dans la composition du verre, l'incorporation du calcium dans la structure du gel est favorisée par rapport à celle du magnésium (Debure et al., 2013) : ceci a été observé dans le cas de l'altération d'un verre de composition simple et sans calcium (ISG sans calcium) dans une solution contenant de la dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). De plus, lors de l'altération des verres ISG (verre à 6 oxydes contenant Si, Na, B, Al, Ca et Zr), il a été observé que le calcium est souvent retenu et incorporé dans la structure du gel en tant que compensateur de charge des unités structurales AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> et ZrO<sub>6</sub><sup>2-</sup> (Aréna et al., 2018). Dans ces travaux, le verre SON68 ainsi que la solution altérante contenaient du calcium. Les caractérisations du solide réalisées n'ont pas montré d'incorporation de magnésium dans la pellicule d'altération mais uniquement du calcium, ce qui est donc en bon accord avec la littérature.

Dans notre présente étude, le magnésium a uniquement été observé sur les phases précipitées en surface du gel d'altération : l'introduction d'une quantité importante de magnésium induit donc principalement la précipitation de silicates magnésiens (Curti et al., 2006). Il convient maintenant de se focaliser sur les conditions de formation de ces phases secondaires.

#### 3.2.2. Les silicates magnésiens

Les résultats présentés dans ce chapitre nous montrent que des phases secondaires, composées principalement de magnésium et silicium, ont précipités à la surface du gel d'altération. La précipitation de ces phases secondaires semble dépendre de différents paramètres discutés ci-après.

#### 3.2.2.1. pH de précipitation

Les expériences discutées dans ce chapitre montrent que le magnésium présent en solution commence à être consommé en forte quantité quand le pH atteint une valeur comprise entre 7,5 – 7,8. En effet, la **Figure 3.9 (section 2.1.2.)** montre que dans l'expérience COx-R2, lorsque le pH est inférieur à 7,5, la quantité de magnésium en solution augmente, indiquant qu'il n'est pas significativement consommé. Cependant, quand la solution atteint un pH aux alentours de 7,8, la quantité de magnésium en solution diminue fortement : il est alors consommé dans des phases secondaires. Ceci est aussi observable dans l'expérience COx-R1 où la consommation du magnésium est plus élevée lorsque la solution atteint un pH aux alentours de 7,8, dès 28 jours de lixiviation. De plus, à la fin de l'expérience, les observations du solide ont montré qu'à la surface des grains de verre des phases riches en magnésium et silicium ont précipitées. On peut donc en déduire qu'à partir d'un pH donné, la précipitation des silicates magnésiens est favorisée, entraînant ainsi la consommation du magnésium et du silicium présent en solution.

Température (°C)	рН	Référence	
50	8,4	(Fleury et al., 2013; Jollivet et al., 2012c)	
70	7,5 – 7,8	Résultats obtenus dans cette thèse	
90	6,5	(Jollivet, 2011)	

**Tableau 3.3** – pH au-dessus duquel la précipitation de phases secondaires de silicates magnésiens est possible lors de la lixiviation du verre SON68 selon les températures de lixiviation de 50, 70 et 90°C.

Ces résultats sont en bon accord avec des études antérieures (Jollivet et al., 2014) mettant en œuvre des expériences réalisées à différents S/V. L'influence du pH sur la précipitation des silicates magnésiens a déjà été observée lors de l'altération des verres SON68 et ISG dans l'eau pure avec des ajouts constants de MgCl<sub>2</sub> à 50°C (Aréna et al., 2017; Fleury et al., 2013), et lors de l'altération du verre SON68 dans l'eau du COx à 90°C (Jollivet et al., 2012a) (**Tableau 3.3**). Les valeurs obtenues au cours de cette thèse, autour de 7,5 - 7,8 sur des expériences à 70°C sont donc intermédiaires entre les valeurs obtenues à 50 et 90°C décrites dans la littérature. Il est donc fort probable que la nature de ces phases secondaires soit la même dans cette gamme de température. Cependant, plus de détails sont nécessaires pour l'affirmer, dont la composition ainsi que la constante de solubilité de ces phases à différentes températures.

#### 3.2.2.2. Consommation du magnésium

Étant donné que les phases secondaires mises en évidence dans nos expériences sont composées principalement de magnésium et silicium, il est possible de calculer la vitesse de précipitation entre ces deux éléments. Les résultats EDS ont montré que le magnésium n'est pas contenu dans le gel d'altération, on considère donc que tout le magnésium consommé précipite sous forme de silicates magnésiens. La quantité de silicium consommé par cette réaction peut donc être estimée (Jollivet et al., 2012a). Pour cela il faut calculer la vitesse d'hydrolyse du silicium en utilisant la vitesse d'altération du verre mesurée à partir du relâchement en bore. Ces calculs permettront de mettre en relation la consommation du silicium et du magnésium.

La vitesse d'hydrolyse du silicium,  $r_{si}$ , est déterminée par l'équation suivante :

$$r_{Si}(mol. m^{-2}. j^{-1}) = \frac{\tau_{Si} \times r_B}{MM_{Si}}$$
 Équation 3.1

où  $r_B$  est la vitesse de dissolution du verre calculée par la perte de masse normalisée en bore en g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>,  $\tau_{Si}$  la fraction molaire en silicium dans le verre, et  $MM_{Si}$  la masse molaire du silicium en g.mol<sup>-1</sup>.

La vitesse de consommation du magnésium par unité de surface du verre,  $r_{Mg}$ , est quant à elle déterminée par l'équation suivante :

$$r_{Mg}(mmol. m^{-2}. d^{-1}) = \frac{\Delta[Mg]}{\Delta t} \times V \times \frac{1}{S} \times \frac{1}{MM_{Mg}}$$
 Équation 3.2

où  $\Delta[Mg]$  est la variation de la concentration en magnésium en mg.L<sup>-1</sup> pendant la période  $\Delta t$  en jours,  $MM_{Mg}$  la masse molaire du magnésium en g.mol<sup>-1</sup>, le volume du lixiviat en L, et S la surface du verre en m<sup>2</sup>.



**Figure 3.16** – Vitesse de consommation du magnésium en fonction de la vitesse d'hydrolyse du silicium pour différents expériences à différents S/V : dont 2, 100 et 1000 cm<sup>-1</sup>. Résultats obtenus par des expériences réalisées auparavant dans le laboratoire et comparées aux expériences réalisées au cours de cette thèse (De Echave et al., 2018; Jollivet et al., 2014).

Afin de pouvoir comparer les vitesses de consommation du magnésium et du silicium à 70°C, il faut se baser sur des résultats obtenus à différents rapports S/V. Nous avons donc utilisées les données issues des résultats présentés dans ce chapitre (S/V = 100 cm<sup>-1</sup>) ainsi que ceux des expériences réalisées auparavant par P. Jollivet à différents S/V (Jollivet et al., 2014). L'ensemble des valeurs calculées est présenté dans la **Figure 3.16**. Il apparait que la vitesse de précipitation du magnésium varie linéairement en fonction de la vitesse d'hydrolyse du silicium avec un ratio  $r_{Mg}/r_{Si}$  de 0,22. Ce ratio inférieur à 1 montre aussi que tout le silicium n'est pas consommé pour la précipitation des silicates magnésiens. En effet, une grande partie du silicium hydrolysé est contenue dans le gel d'altération.

Il a été montré auparavant que, lorsqu'on regroupe des résultats obtenus à des températures de 25, 50 et 90°C, le ratio  $r_{Mg}/r_{Si}$  obtenu est de 0,21 comme présenté dans la **Figure 3.17** (Jollivet et al., 2010). Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu sur ces expériences à 70°C. Ceci peut donc montrer que les phases magnésiennes obtenues au cours de ces travaux sont probablement les mêmes qui ont été obtenues au cours d'autres études même si les conditions expérimentales sont différentes (composition du verre, température et valeur du S/V).



**Figure 3.17** – Evolution de la vitesse de consommation du magnésium en fonction de la vitesse de relâchement du silicium en solution pour différents essais selon (Jollivet et al., 2010) pour des températures de 25, 50 et 90°C.

#### 3.2.2.3. Identification des phases secondaires Si-Mg

Dans des études précédentes, les phases secondaires ont été identifiées comme des smectites trioctaédriques par analyses DRX (Aréna et al., 2016; Curti et al., 2006; Debure et al., 2016; Thien et al., 2010; Verney-Carron et al., 2008), bien que la composition exacte de ces phases n'a pas encore été déterminée. Une étude récente sur le verre ISG altéré dans une solution riche en magnésium a identifié cette phase comme étant du talc ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) (Aréna et al., 2016). Une autre étude sur l'altération du verre SON68 dans l'eau du COx à 90°C a identifié des phases de type saponite ( $Ca_{0,25}(Mg,Fe)_3((Si,Al)_4O_{10})(OH)_2 \cdot n(H_2O)$ , sépiolite ( $Mg_4Si_6(OH)_2 \cdot 6H_2O$ ) et hectorite ( $Na_{0,3}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) (Jollivet et al., 2012a). Par ailleurs, une autre étude sur l'altération des verres AVM (verre sans magnésium) dans une solution riche en magnésium a montré que les phases secondaires obtenues contiennent une composition proche de l'hectorite et la saponite (Thien et al., 2010).

Les analyses EDS nous ont permis d'affirmer que ces phases contiennent principalement du silicium et du magnésium avec un ratio Si:Mg d'environ 2:1 et des faibles quantités d'aluminium, de sodium et de calcium. Étant donné que la structure des phyllosilicates permet de nombreuses substitutions, il est possible que la structure obtenue soit un mélange de différents silicates avec des faibles variations dans la composition, la structure et le degré de cristallinité. Comme indiqué auparavant, des analyses DRX, ainsi que de la spectroscopie Raman, ont été réalisées sur tous les échantillons. Cependant, dû à la faible intensité des pics obtenus, masqués sûrement par le bruit de fond, les spectres obtenus n'ont pas permis d'identifier ces phases.

Les résultats obtenus au cours de ces travaux sont en bon accord avec ceux obtenus à 50 et 90°C. On peut donc supposer que les phases obtenues à 70°C font partie du groupe des smectites comme présentés sur les différentes études faites sur le verre SON68 (Fleury et al., 2013; Jollivet et al., 2012a). Cependant, les résultats en DRX ou en spectroscopie Raman ne nous ont pas permis d'identifier plus

précisément ces phases afin d'utiliser des modèles géochimiques qui nous permettraient de prédire le comportement du verre à long terme.

En effet, il est nécessaire de connaître la constante de solubilité de ces phases qui dépend ainsi du pH de la solution, de la température et des éléments présents en solution. Une étude récente sur le verre ISG dans l'eau pure avec des ajouts constants en MgCl<sub>2</sub> a permis de coupler les résultats expérimentaux à des calculs géochimiques en utilisant le modèle GRAAL. Une constante de solubilité de deux phases Mg-Si ont ainsi été identifiées pour une température de 50°C. Ces valeurs sont proches de celles proposées par Debure et al. (2016) pour la précipitation de différents phyllosilicates lors de l'altération du verre ISG en présence de MgCl<sub>2</sub> ou d'hydromagnésite Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>)·4H<sub>2</sub>O. À titre indicatif, le **Tableau 3.4** montre les valeurs du log (K) obtenues par ces deux auteurs à 50°C. De plus, Debure et al. proposent une loi empirique pour calculer la constante d'équilibre de chacune de ces trois phases selon la température. D'après cette équation, le log (K) à 70°C pour ces trois phases peut être calculé.

$$\log (K_{eq}) = A + B \times T + C \times T^{-1} + D \log(T) + E \times T^{-2}$$
 Équation 3.3

Où T est la température en Kelvin et les paramètres A, B, C, D et E ont été définis par Debure et al. (Debure et al., 2016).

Phases	Log (K) 50°C	Log (K) 70°C	Référence	
$Na_{0,37}Ca_{0,07}Mg_{2,606}AI_{0,606}Si_{3,615}O_{10}(OH)_2$	24,598	25,43		
Na <sub>0,15</sub> Ca <sub>0,19</sub> Mg <sub>2,9</sub> Al <sub>0,33</sub> Si <sub>3,67</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	26,074	20,64	(Debure et al., 2016)	
$Na_{0,15}Ca_{0,19}Mg_{2,93}AI_{0,39}Si_{3,61}O_{10}(OH)_2$	31,021	21,01		
(Si <sub>3,8</sub> Al <sub>0,01</sub> )(Mg <sub>2,9</sub> Al <sub>0,01</sub> ) O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	28,5 – 27,5	-	(Arána at al. 2017)	
Si <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	28	-	(Arena et al., 2017)	

Tableau 3.4 – Constantes de solubilité des silicates magnésiens trouvées dans la littérature selon(Aréna et al., 2017; Debure et al., 2016)

À partir des constantes de solubilité données dans le **Tableau 3.4**, on peut se demander si ces phases sont en équilibre dans nos systèmes (température de lixiviation 70°C). En considérant que l'activité de chaque espèce considérée est égale à la concentration de celles-ci, on peut en déduire le quotient de réaction. À titre indicatif, si l'on considère la première phase du **Tableau 3.4**, l'équation de dissolution de cette phase est la suivante (Debure et al., 2016):

$$\begin{array}{l} \text{Na}_{0,37} \text{ Ca}_{0,07} \text{ Mg}_{2,606} \text{ Al}_{0,33} \text{ Si}_{3,615} \text{ O}_{10} (\text{OH})_2 + 7,5 \text{ H}^+ + 2,46 \text{ H}_2 \text{ O} \leftrightarrow \\ 3,615 \text{ H}_4 \text{SiO}_4 (\text{aq}) + 2,606 \text{ Mg}^{2+} + 0,606 \text{ Al}^{3+} + 0,07 \text{ Ca}^{2+} + 0,37 \text{ Na}^+ \end{array}$$

D'après les concentrations obtenues à chaque prélèvement lors des expériences réalisées dans cette étude, le quotient de réaction est supérieur à 30, même à faible concentration en magnésium dans la solution. Etant donné que cette valeur est largement supérieure aux constantes de solubilités présentés dans le **Tableau 3.4**, on peut donc en conclure que dans ces conditions la précipitation de ces phases est favorisée. Cependant, ces silicates magnésiens contiennent aussi d'autres éléments, dont l'aluminium, sodium et calcium, espèces qui n'ont été identifiées qu'en très faibles quantités à partir des résultats EDS en MET. Il n'est donc pas possible d'affirmer que ces phases précipitent dans les expériences présentées dans ce chapitre.

#### 3.3. Mécanismes mis en jeu

La formation de phases secondaires a un impact potentiellement important sur la dissolution du verre. Il est donc important de comprendre les liens entre les cinétiques d'altération du verre et les mécanismes associés, notamment en ce qui concerne la formation de ces phases magnésiennes (Fleury et al., 2013; Jollivet et al., 2012a). Étant donné qu'une incorporation du magnésium dans le gel n'a pas été observée, dû à la présence de calcium dans la composition du verre et de l'eau du COx, seule la précipitation de silicates magnésiens est considérée. Dans notre système, le magnésium ne peut provenir que de l'eau du COx, alors que le silicium peut provenir de l'eau du COx, du gel d'altération ou du verre. Il est donc important de comprendre comment le silicium est consommé et les mécanismes concernés. Deux hypothèses peuvent donc être prises en compte :

- La précipitation de phases Mg-Si peut consommer le silicium de la solution homogène en changeant l'état de saturation de la solution vis-à-vis de la couche de gel passivant (effet d'affinité).
- Les silicates magnésiens peuvent consommer directement le silicium contenu dans le gel passivant, celui-ci perdant peu à peu ses propriétés passivantes (effet de diffusion).

#### 3.3.1. Un effet d'affinité

Si le magnésium en solution précipite et consomme le silicium dissout, et si les cinétiques pour re-saturer la solution sont assez lentes, la concentration en silicium devrait diminuer au cours du temps. Cependant, la **Figure 3.7** montre que la concentration en silicium du lixiviat est constante au cours du temps dans l'eau pure et monte légèrement au cours du temps dans l'eau du COx en mode statique. De plus, des calculs réalisés avec le logiciel CHESS (Van der Lee et al., 2003) sur l'activité de l'acide orthosilicique montrent que cette valeur est aux alentours de 0,002 dans toutes les expériences. Dans l'eau pure, elle est constante au cours du temps ; cependant dans l'eau du COx elle augmente légèrement au cours du temps (de 0,0018 à 0,0022). La saturation en silicium dans la solution est atteinte au bout de 7 jours en eau pure alors qu'elle augmente légèrement à partir de 14 jours dans l'eau du COx. Ceci montre que la saturation en silicium dans la solution est atteinte tardivement dans l'eau du COx, elle est donc influencée par la précipitation des silicates magnésiens. Dans l'expérience COx-R2, on peut voir que la concentration en silicium est légèrement plus élevée pendant les premiers 100 jours de lixiviation (environ 60 mg.L<sup>-1</sup>) que lorsque le magnésium consommé (environ 50 mg.L<sup>-1</sup>). Cette diminution pourrait indiquer qu'il y a un effet d'affinité. Néanmoins, ces différences sont très faibles et cet effet ne peut être considéré comme le seul effet contrôlant l'altération du verre.

#### 3.3.2. Un effet de diffusion

Par des calculs géochimiques, la précipitation des silicates magnésiens par consommation du silicium contenu dans le gel a déjà été proposée, même si cela n'a jamais été observé expérimentalement (Jollivet et al., 2012a). Lorsque le gel se dissout, la concentration relative en silicium dans le gel diminue et il devient de moins en moins passivant, ce qui entraîne ainsi une altération du verre plus élevée (Mitsui and Aoki, 2001).

Ces hypothèses sont en bon accord avec les observations faites par Gin et al. (Gin and Mestre, 2001) : En considérant que les silicates magnésiens sont thermodynamiquement plus stables que le gel, la précipitation de ces phases devrait conduire à dissoudre le gel amorphe et passivant. Il est important de noter qu'un phénomène similaire a déjà été observé lors de la précipitation de silicates de fer, ainsi que de zéolites, qui peuvent, dans certaines conditions, consommer complètement le gel (Aréna et al., 2017; Gin et al., 2015b).

De plus, lors de l'altération d'un verre SON68 dans une solution riche en magnésium et avec des ajouts journaliers de MgCl<sub>2</sub> d'environ 2,0.10<sup>-3</sup> mmol.j<sup>-1</sup>, Fleury et al. (Fleury et al., 2013) ont montré que lorsque la concentration en magnésium dans la solution est élevée, environ 100 mg.L<sup>-1</sup>, le gel est consommé et le verre se dissout à une valeur proche de la vitesse initiale. Cependant, ce phénomène n'a pas été observé dans les expériences présentées dans ce chapitre. Dans l'expérience COx-R1, le magnésium est rapidement consommé pendant les premiers 60 jours, alors que dans l'expérience COx-R2, la concentration en magnésium augmente pendant les 100 premiers jours, et puis il est rapidement consommé jusqu'à la fin de l'expérience. Dans ces deux cas, les observations du solide ont montré la formation d'un gel, ainsi que la formation de phases secondaires. De plus, la vitesse d'altération est 360 fois plus faible pour l'expérience COx-R1 et 80 fois plus faible pour l'expérience COx-R2 en comparant avec la vitesse initiale du verre à 70°C ( $r_{B \text{ (initial)}} = (4,7 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  (Jollivet et al., 2012c)). Étant donné que les conditions expérimentales présentés par Fleury et al. (Fleury et al., 2013) sont différentes de celles présentées dans ce chapitre, on peut exclure une dissolution totale du gel mais on ne peut pas exclure une dissolution partielle de celui-ci lors de la précipitation de ces phases secondaires.

Les clichés MET obtenus par l'expérience COx-R1 montrent la formation d'un gel poreux et d'épaisseur égale à celle calculée par le relâchement du bore. De plus, la taille des pores proche de la surface du gel est plus élevée que celle obtenue dans l'expérience COx-S (sans renouvellement de la solution). Dans l'expérience COx-R2, elle diminue de la surface vers le verre sain alors que dans l'expérience COx-S, elle est constante. Ces observations nous montrent donc qu'il y a une dissolution partielle du gel. Cette différence de taille de pore n'a pas été observée auparavant lorsqu'il y a une faible quantité de phases secondaires formées à la surface du gel (Gin et al., 2015a; Gin et al., 2017; Rolland et al., 2012). De plus, il est proposé dans la littérature que lors d'une faible précipitation des phases secondaires, la porosité du gel est faible, elle est homogène et aucun gradient de porosité est observé (Gin et al., 2015a). Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus en MET au cours de cette étude lors d'une faible formation de phases secondaires (**Figure 3.13**). L'augmentation de la porosité du gel montre qu'il y a une augmentation du transfert de masse entre la surface réactive du verre et la solution ce qui peut induire une diminution des propriétés passivantes du gel.

#### 3.3.3. Bilan

Pour résumer, il a été observé dans la littérature que, dans un système exempt de magnésium, l'altération du verre SON68 est caractérisée par la formation d'une couche d'altération passivante (le gel d'altération) et la précipitation d'une faible quantité de phases secondaires silicatées (phyllosilicates), ainsi que des précipités de terre rares et calcite. Cependant, si la solution contient du magnésium et si la concentration et le pH sont suffisamment élevés (supérieur à 7,5 - 7,8 à 70°C), d'autres mécanismes interviennent. Des silicates magnésiens peuvent précipiter à la surface du gel en consommant le silicium dont il est constitué. La précipitation de ces phases change les équilibres chimiques dans la solution, donc la concentration en silicium, et augmente la dissolution du verre selon l'équation suivante :

n Mg<sup>2+</sup> + m SiO<sub>2</sub> + p H<sub>2</sub>O 
$$\leftrightarrow$$
 Mg<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(OH)<sub>2</sub>, q(H<sub>2</sub>O) + r H<sup>+</sup> Équation 3.5

L'équilibre entre la surface du verre et la solution est affecté par la présence de magnésium dans la solution. Dans ces conditions, la saturation en silicium dans la solution est atteinte tardivement due à la consommation de silicium par précipitation des phases secondaires, ce qui augmente aussi la dissolution du gel. On peut voir dans l'Équation 3.5 que la précipitation de ces phases acidifie la solution. Cela doit avoir pour conséquence une augmentation des réactions d'échanges d'ions (interdiffusion), qui de ce fait limite cet effet sur le pH. La remontée du pH due à l'interdiffusion provoque alors une précipitation plus importante de silicates magnésiens. Ces mécanismes s'équilibrent entre eux. C'est ainsi qu'un changement du pH n'est pas observable macroscopiquement : cette valeur restant constante autour de 8. La consommation du silicium induit une augmentation de la dissolution du verre par dissolution partielle du gel (augmentation de sa porosité) et ainsi augmente l'hydrolyse du réseaux vitreux (Aréna et al., 2017). Les principaux mécanismes observés dans ces expériences sont résumés dans la **Figure 3.18**.



**Figure 3.18** – Mécanismes mis en jeu lors de l'altération du verre SON68 dans l'eau du COx. Les ronds blancs traduisent l'augmentation de la porosité proche de l'interface solution/gel d'altération.

#### 3.4. Impact d'un renouvellement de la solution

Dans les expériences COx-R1 et COx-R2, globalement 3 phases ont pu être observées dans la phénoménologie de l'altération du verre, cependant les durées propres à chaque phase diffèrent selon l'expérience (**section 1.1.2**). Les seuls paramètres qui distinguent ces deux expériences sont la composition du verre et le renouvellement de la solution et seront discutés dans la suite de ce paragraphe.

Le modèle MSI (Modèle Statistique d'Interpolation) permet de calculer la vitesse résiduelle à 50°C selon la composition du verre (Marchetti, 2018). De ce fait, il a été possible de comprendre si ce paramètre peut avoir une influence sur l'altération du verre. En comparant les deux compositions de verres utilisées dans ces expériences, les résultats montrent que l'altération du verre devrait être deux fois plus élevée lors de l'utilisation du verre SON68-T7 que lors de l'utilisation du verre SON68-TC42. Cependant, dans nos expériences, l'effet inverse est observé. Les différences observées entre ces deux expériences ne sont donc pas liées à un effet de la composition du verre. Ceci nous indique donc que le paramètre impactant l'altération du verre est le renouvellement de la solution.

De plus, de façon à mieux cerner l'impact potentiel de la fréquence des renouvellements de solution, des calculs géochimiques en utilisant le modèle GRAAL ont été faites en supplément, en simulant les différents rajouts entre ces deux expériences. Toutes choses égales par ailleurs (paramètres de l'expérience, composition du verre, composition de l'eau du COx, précipitation des silicates magnésiens), on a pu observer que ces deux expériences se comportent différemment selon le rajout du magnésium en solution (**Annexe 5**).

Cet effet est aussi observé expérimentalement lors des premiers 21 jours de lixiviation où le comportement du magnésium est le même dans les deux cas. Une fois que le renouvellement diffère entre ces deux expériences, la composition, ainsi que le pH de la solution, changent, et l'altération du verre est différente. Ceci nous montre donc que les paramètres expérimentaux peuvent avoir une influence très importante sur l'altération du verre, même par un faible changement du protocole expérimental. Ceci confirme donc que la différence du comportement entre ces deux verres est dû à un effet du renouvellement de la solution.

En conclusion, une pause dans les renouvellements de la solution dans l'expérience COx-R1 pendant 14 jours a permis au pH d'augmenter plus rapidement en favorisant ainsi la précipitation des silicates magnésiens et arriver à un état stationnaire plus rapidement que dans l'expérience COx-R2. Il est donc fort probable que les différences entre ces deux expériences soient principalement dues au taux de renouvellement du magnésium.

#### 4. Bilan et conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, l'altération du verre de référence SON68 dans l'eau du COx en régime de vitesse résiduelle à 70°C a été étudiée à partir des expériences réalisées, avec et sans renouvellement de la solution.

De façon générale, l'ensemble des résultats montrent que l'altération du verre est plus élevée dans l'eau du COx que dans l'eau pure et ce résultat peut être corrélé à la présence du magnésium. En effet, lorsqu'on considère un système fermé, c'est-à-dire sans renouvellement de la solution, la diminution de la vitesse d'altération du verre est retardée par la présence de magnésium dans la solution : une fois tout le magnésium consommé, la diminution de la vitesse d'altération est plus importante. Cependant, la vitesse d'altération du verre reste environ 2,3 fois supérieure en eau du COx qu'en eau pure. Ceci peut être associé à la différence de pH entre ces deux expériences ainsi qu'à la durée des expériences, pas suffisamment longues pour permettre au système dans l'eau du COx de se stabiliser complètement.

On a pu voir qu'un apport en excès de magnésium dans l'eau du COx induit une augmentation de la vitesse d'altération du verre par précipitation de silicates magnésiens. Cette augmentation dépend fortement des conditions expérimentales (quantité de magnésium ajouté en solution, pH et taux de renouvellement de la solution).

En effet, la précipitation des silicates magnésiens n'est possible que si un pH seuil est atteint. Dans ces expériences, à 70°C, le pH de précipitation de ces phases est de 7,5 – 7,8. De plus, les résultats obtenus par observation du solide ont montré qu'un gradient de porosité se forme dans le gel d'altération dont la taille des pores augmente de l'interface gel/verre sain vers la surface du gel. Ce gel est donc déstabilisé par la précipitation de ces phases magnésiennes.

Les techniques d'analyse utilisées lors de cette étude n'ont pas permis d'identifier plus précisément la nature ou composition de ces phases secondaires. Cependant, en comparant les résultats obtenus au cours de ce travail avec les résultats présentés dans la littérature, on peut en déduire que ces silicates magnésiens appartiennent à la famille des smectites. Afin de mieux connaître leur nature et composition, une étude plus longue permettant une formation plus abondante de ces phases pourrait être envisagée, dans le but de favoriser leur caractérisation (DRX, Raman).

Les mécanismes mis en jeu lors de l'altération du verre SON68 dans l'eau du COx ont ainsi été mis en évidence. La précipitation des silicates magnésiens à la surface du gel d'altération induit une diminution du pH par relâchement de protons dans la solution. Cependant, cette diminution du pH est limitée par l'interdiffusion ce qui stabilise globalement le pH et peut justifier une précipitation continue de silicates magnésiens tant que la source de magnésium n'est pas épuisée.

Dans le concept du stockage géologique profond, l'eau du COx sera en contact direct du verre. Cependant d'autres matériaux seront aussi utilisés, dont un surconteneur en acier faiblement alliée. Quel pourrait donc être son impact sur l'altération du verre ? Cette question sera abordée dans le chapitre suivant au travers des résultats obtenus lors de l'altération du verre de référence SON68 en présence de fer.

#### 5. Références - Chapitre 3

Advocat, T., 1991. Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique. Université Louis Pasteur

Advocat, T., Jollivet, P., Crovisier, J.L., del Nero, M., 2001. Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass. Journal of Nuclear Materials 298, 55-62.

Aréna, H., Godon, N., Rebiscoul, D., Frugier, R., Podor, R., Garces, E., Cabie, M., Mestre, J.P., 2017. Impact of iron and magnesium on glass alteration: Characterization of the secondary phases and determination of their solubility constants. Applied Geochemistry 82, 119-133.

Aréna, H., Godon, N., Rébiscoul, D., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M., Mestre, J.P., 2016. Impact of Zn, Mg, Ni and Co elements on glass alteration: Additive effects. Journal of Nuclear Materials 470, 55-67.

Aréna, H., Godon, N., Rébiscoul, D., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M., Mestre, J.P., 2018. Impact of Fe, Mg and Ca elements on glass alteration: Interconnected processes. Geochim. Cosmochim. Acta submitted.

Curti, E., Crovisier, J.L., Morvan, G., Karpoff, A.M., 2006. Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study. Applied Geochemistry 21, 1152-1168.

De Echave, T., Tribet, M., Jollivet, P., Marques, C., Gin, S., Jégou, C., 2018. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of SON68 simulated nuclear waste glass at 70 °C. Journal of Nuclear Materials 503, 279-289.

Debure, M., De Windt, L., Frugier, P., Gin, S., Vieillard, P., 2016. Mineralogy and thermodynamic properties of magnesium phyllosilicates formed during the alteration of a simplified nuclear glass. Journal of Nuclear Materials 475, 255-265.

Debure, M., Frugier, P., De Windt, L., Gin, S., 2013. Dolomite effect on borosilicate glass alteration. Applied Geochemistry 33, 237-251.

Fleury, B., Godon, N., Ayral, A., Gin, S., 2013. SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation. Journal of Nuclear Materials 442, 17-28.

Frugier, P., Chave, T., Gin, S., Lartigue, J.E., 2009. Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water. Journal of Nuclear Materials 392, 552-567.

Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.E., Jollivet, P., Ayral, A., De Windt, L., Santarini, G., 2008. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. Journal of Nuclear Materials 380, 8-21.

Gin, S., Frugier, P., Jollivet, P., Bruguier, F., Curti, E., 2013. New Insight into the Residual Rate of Borosilicate Glasses: Effect of S/V and Glass Composition. Int. J. Appl. Glass Sci. 4, 371-382.

Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Angeli, F., Frugier, P., Charpentier, T., 2015a. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. Nature Communications 6.

Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Berthon, C., Wang, Z., Mitroshkov, A., Zhu, Z., Ryan, J.V., 2015b. The fate of silicon during glass corrosion under alkaline conditions: A mechanistic and kinetic study with the International Simple Glass. Geochimica Et Cosmochimica Acta 151, 68-85.

Gin, S., Jollivet, P., Rossa, G.B., Tribet, M., Mougnaud, S., Collin, M., Fournier, M., Cadel, E., Cabie, M., Dupuy, L., 2017. Atom-Probe Tomography, TEM and ToF-SIMS study of borosilicate glass alteration rim: A multiscale approach to investigating rate-limiting mechanisms. Geochimica Et Cosmochimica Acta 202, 57-76.

Gin, S., Mestre, J.P., 2001. SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. Journal of Nuclear Materials 295, 83-96.

Helgeson, H.C., 1978. Summary and Critique of the Thermodynamic Properties of Rock-forming Minerals. Kline Geology Laboratory, Yale University.

Jegou, C., 1998. Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieu aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique. Université de Montpellier II.

Jollivet, P., 2011. Influence de l'eau du COx sur la vitesse initiale de dissolution a 90°C du verre SON68 CEA Internal Reports.

Jollivet, P., Frugier, P., Parisot, G., Mestre, J.P., Brackx, E., Gin, S., Schumacher, S., 2012a. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68. Journal of Nuclear Materials 420, 508-518.

Jollivet, P., Frugier, P., Parisot, G., Mestre, J.P., Marcou, C., 2012b. Influence de l'eau du COx sur la dissolution du verre SON68: synthèse des etudes réalisées de 2006 à 2012 pour le système verre/solution, CEA Internal Reports.

Jollivet, P., Gin, S., Schumacher, S., 2012c. Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. Chem. Geol. 330–331, 207-217.

Jollivet, P., Marcou, C., Mestre, J.P., 2014. Influence de l'eau du COx sur la vitesse de dissolution du verre SON68 à 70°C, CEA Internal Reports.

Jollivet, P., Parisot, G., Frugier, P., Mestre, J.P., Brackx, E., B., T., 2010. Influence de l'eau de Bure sur la chute de vitesse et la vitesse residuelle du verre SON68, CEA Internal reports.

Marchetti, L., 2018. CEA Internal Reports.

Mitsui, S., Aoki, R., 2001. Effect of a siliceous additive on aqueous alteration of waste glass with engineered barrier materials. Journal of Nuclear Materials 298, 184-191.

Rolland, S., 2012. La lixiviation des verres nucléaires de type R7T7 sous irradiation. Étude du régime de cinétique résiduelle d'altération, Thèse Université Claude Bernard Lyon 1. Université Claude Bernard Lyon 1.

Rolland, S., Tribet, M., Broudic, V., Jollivet, P., Jégou, C., Toulhoat, P., 2012. Effect of Groundwater on the Dissolution Rate of the Simulated Nuclear Waste Glass SON68 under Gamma Irradiation. Procedia Chemistry 7, 587-592.

Thien, B., Godon, N., Hubert, F., Angeli, F., Gin, S., Ayral, A., 2010. Structural identification of a trioctahedral smectite formed by the aqueous alteration of a nuclear glass. Applied Clay Science 49, 135-141.

Thien, B.M.J., Godon, N., Ballestero, A., Gin, S., Ayral, A., 2012. The dual effect of Mg on the long-term alteration rate of AVM nuclear waste glasses. Journal of Nuclear Materials 427, 297-310.

Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. Comput. Geosci. 29, 265-275.

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

## Chapitre 4

### Impact du fer sur l'altération d'un verre SON68 non radioactif



Boîte à gants inertée au laboratoire LCLT – CEA Marcoule
# 1. Introduction

Dans le concept actuel de stockage géologique des déchets radioactifs de haute activité, il est prévu d'utiliser différents matériaux, dont un surconteneur en acier faiblement allié. Lorsque l'eau sera en contact avec le colis de déchets, une première étape de corrosion du surconteneur surviendra, libérant des espèces chimiques à base de fer en solution. Ceci va donc induire un changement de la composition de l'eau qui lixivira le verre. On a vu dans le chapitre précédent que la présence du magnésium dans l'eau du COx à 70°C a un impact sur la vitesse d'altération du verre dans le régime de vitesse résiduelle. De la même façon, on peut anticiper le fait que le fer dissout puisse impacter les mécanismes déjà connus d'altération du verre.

Différentes expériences ont été mises en place en utilisant un monolithe de verre et une lame de fer pur (pré-corrodée ou non), mis en regard l'un de l'autre à une distance donnée, dans l'eau du COx et en milieu anoxique imposé par un ciel gazeux d'azote (**Figure 4.1**). Des assemblages Verre – Fer avec une séparation de 80  $\mu$ m entre ces deux matériaux ont été conçus afin de répondre à cette problématique. Tout d'abord, ces assemblages ont été altérés à 90°C pendant 14 et 105 jours afin d'observer les cinétiques de réaction et dans le but, également, de mettre en place une même série d'expériences à 70°C et de se rapprocher des conditions réelles du stockage géologique profond.



Figure 4.1 – Représentation schématique des expériences réalisées dans ce chapitre pour l'étude de l'altération du verre SON68 en eau du COx et en présence de fer.

Dans cette géométrie, deux environnements ont été étudiés : le milieu confiné qui correspond à la zone dans laquelle le verre et la source de fer sont séparés de 80 µm et le milieu dilué qui correspond à la face externe (en regard avec la solution homogène) des monolithes de verre et de fer.

La solution a été analysée au début et à la fin de chaque expérience réalisée à 90°C. Les lixiviats ont aussi été filtrés à 0,45 µm et ultra-filtrés à 2 nm à la fin de chaque expérience. Les concentrations obtenues par ultrafiltration sur tous les éléments sont comparables à celles obtenues sur la solution filtrée. Ceci nous a permis d'affirmer l'absence de colloïdes de taille supérieure à 2 nm dans la solution. Ces résultats nous donnent une vision globale de l'altération du système et ne permettent pas de décorréler le milieu confiné du milieu dilué. C'est pour cela que des caractérisations du solide (MEB, MET, EDS, EELS) ont été réalisées pour accéder à des informations plus locales. Il est à noter que, sur toutes les expériences réalisées à 70°C, seules des caractérisations du solide ont été effectuées. Dans la suite de ce chapitre, les résultats obtenus par analyse de solution et caractérisation du solide sur ces différentes expériences vont être présentées dans le but, ensuite, de discuter des différents mécanismes mis en jeu lors de l'altération du verre en présence de fer.

# 2. Résultats

### 2.1. Impact de la présence de fer

Deux expériences ont été comparées à 90°C avec une même géométrie et une même durée de lixiviation de 14 jours en présence et absence de fer (dans ce dernier cas, la lame de fer étant remplacée par une lame en Téflon<sup>®</sup>). La même série d'expériences a également été réalisée sur une durée de 30 jours à 70°C. Pour rappel, dans ce dernier cas, seules les caractérisations du solide ont pu être réalisées.

Concernant les résultats issus de la solution (90°C, 14 jours), l'augmentation du pH due à l'altération du verre est la même pour les deux expériences (environ 0,8 unité pH). Pour l'expérience témoin (sans fer), les concentrations en solution en silicium et sodium augmentent par rapport à celle de l'eau du COx ce qui montre ainsi que le verre s'altère dans ces conditions. Cependant, une épaisseur moyenne de verre altéré ne peut pas être calculée à partir de ces résultats étant donné que l'apport de sodium dans la solution par le verre est dans l'incertitude de la mesure par rapport à la teneur initiale de cet élément dans l'eau du COx. Par ailleurs, l'apport en bore conduit à une concentration inférieure à la limite de quantification (0,5 mg.L<sup>-1</sup>), ce qui correspond à une épaisseur équivalente moyenne de verre altéré d'environ 110 nm. Il est important de noter que dans cette expérience, une faible concentration de fer en solution a été mesurée (~ 2,4 mg.L<sup>-1</sup>) alors qu'aucune source de fer n'a été utilisée, mis à part le réacteur en acier inoxydable.

Par ailleurs, en lixiviant l'assemblage Verre – Fer, la solution analysée après 14 jours de lixiviation est significativement différente de celle de l'eau du COx. La concentration en silicium diminue alors que les concentrations en bore, lithium et sodium augmentent significativement. En considérant le bore comme traceur, l'altération du verre est au moins 6 fois plus importante en présence de fer qu'en absence de celui-ci. Le relâchement en bore nous permet de calculer une épaisseur équivalente moyenne du monolithe de verre d'environ 750 nm alors que les caractérisations du solide par MEB conduisent à la mesure d'une épaisseur de l'ordre de 1,3  $\mu$ m de verre altéré dans la zone confinée. Par ailleurs, la concentration de fer en solution augmente fortement aussi (~ 25,5 mg.L<sup>-1</sup> après 14 jours), témoignant de la corrosion de la lame (**Tableau 4.1**).

	Solution initiale	V – Téflon <sup>®</sup> – 14	VFe 90 – 14
Si	15,5 ± 0,5	$24,0 \pm 0,7$	3,5 ± 0,1
В	< 0,5	< 0,5	3,3 ± 0,1
Li	< 0,5	< 0,5	1,6 ± 0,1
Fe	< 0,5	$2,4 \pm 0,1$	25,5 ± 0,8
Na	930 ± 28	1018 ± 31	1087 ± 33
Са	389 ± 12	411 ± 12	367 ± 11
Mg	77 ± 2	85 ± 2	89 ± 3
Sr	16,2 ± 0,5	17,1 ± 0,5	15,4 ± 0,5
pH <sup>20℃</sup>	6,3 ± 0,1	7,2 ± 0,1	7,1 ± 0,1

Tableau 4.1 – Composition de la solution initiale et concentrations des différents éléments en solution en mg.L<sup>-1</sup> lors de l'altération du verre SON68 en présence d'une lame de fer (VFe - 14) ou d'une lame en Téflon<sup>®</sup> (V-Téflon<sup>®</sup> – 14).

Des caractérisations du solide par MEB ont été réalisées sur la tranche d'une section polie de l'assemblage Verre – Téflon<sup>®</sup> lixivié pendant 14 jours à 90°C. Cependant, la couche d'altération du verre étant très fine, elle n'a pu être distinguée précisément par cette technique (<300 nm). Cette observation est compatible avec les très faibles relâchements en solution observés, décrits précédemment.

Néanmoins, sur une expérience de référence Verre – Téflon<sup>®</sup> altéré 30 jours à 70°C, le gel d'altération dans le milieu confiné a pu être mis en évidence par observation au MEB de la tranche de verre. La Figure 4.2 montre qu'en absence de fer, cette couche d'altération présente une épaisseur d'environ 200 nm. Il convient de noter qu'en présence de fer pour les mêmes conditions expérimentales, elle est d'environ 1,7 µm (Tableau 4.2). Ceci nous confirme donc que le verre est 6 à 10 fois plus altéré en présence de fer qu'en absence de celui-ci.



**Figure 4.2** – Observation MEB de la couche d'altération du verre SON68 formée en 30 jours sur la face interne de la lame (milieu confiné), altéré en présence d'une lame en Téflon<sup>®</sup> à 70°C.

Épaisseur du verre altérée dans le milieu confiné	Verre – Téflon®	Verre – Fer	
14 jours	<200 nm	12+02.00	
90°C	<300 mm	1,5 ± 0,5 μm	
30 jours	≈ 200 nm	17+03.um	
70°C	200 1111	1,7 ± 0,5 μm	

**Tableau 4.2** – Épaisseurs de la couche d'altération du verre dans le milieu confiné pour les expériences de lixiviation des assemblages Verre – Téflon<sup>®</sup> et Verre – Fer pendant 14 jours à 90°C et pendant 30 jours à 70°C.

En conclusion, aussi bien à 70°C qu'à 90°C, le verre est significativement plus altéré en présence de fer qu'en l'absence de celui-ci. Nous allons donc maintenant détailler les différents résultats obtenus en présence d'une source de fer.

#### 2.2. Impact d'une pré-corrosion de la lame de fer

Une première expérience sur l'impact d'une pré-corrosion d'une lame de fer a été mise en place. Pour cela, une lame de fer a été pré-corrodée dans l'eau du COx pendant 30 jours pour ensuite préparer des assemblages Verre – Fer pré-corrodé (**Figure 4.3**). Ces assemblages ont ensuite été lixiviés pendant 14 jours à 90°C dans la même solution issue de l'étape de pré-corrosion. Une expérience supplémentaire de lixiviation d'un assemblage Verre – Fer pendant 14 jours à 90°C a été réalisée afin de comparer et de mieux définir l'impact de la pré-corrosion du fer sur l'altération ultérieur du verre.



**Figure 4.3** – Représentation schématique des étapes suivies lors de la pré-corrosion de la lame de fer dans l'eau du COx pendant 30 jours et la préparation de l'assemblage Verre – Fer pré-corrodé.

#### 2.2.1. Étape de pré-corrosion

Une lame de fer a été pré-corrodée dans l'eau du COx pendant 30 jours à 90°C afin d'étudier sa corrosion dans un milieu fermé et anoxique. La solution a été analysée au début et à la fin de cette étape de pré-corrosion du fer (**Tableau 4.3**). Après corrosion de cette lame, la concentration en silicium dans la solution diminue et celle en fer augmente. Les concentrations en sodium, calcium et magnésium restent stables aux incertitudes près et le pH de la solution varie peu (de 6,3 à 6,6). Une fois le réacteur ouvert, des précipités ont été observés, en suspension dans la solution. L'apparence de la lame de fer a également changé, ce qui est en bon accord avec le relâchement de fer en solution.

Expérience	Si	Fe	Na	Са	Mg	Sr	pH <sup>22°C</sup>
Solution initiale (mg.L <sup>-1</sup> )	15,5 ± 0,5	< 0,5	930 ± 28	389 ± 12	77 ± 2	16,2 ± 0,5	6,3 ± 0,1
Solution finale (Fe Pre-corr) (mg.L <sup>-1</sup> )	1,73 ± 0,2	5,8 ± 0,2	971 ± 29	330 ± 10	76 ± 2	14,9 ± 0,5	6,6 ± 0,1

**Tableau 4.3** – Résultats obtenus par ICP-AES en mg.L<sup>-1</sup> et mesure du pH à température ambiante de la solution initiale et de la solution après corrosion d'une lame de fer (Fe Pre-corr) pendant 30 jours à 90 °C.

Les observations au MEB de la surface de la lame de fer montrent que toute la surface de la lame est corrodée. Quatre zones différentes ont pu être mises en évidence : la surface corrodée et 3 phases différentes (définies comme des bâtonnets, des cubes et des feuillets) (**Figure 4.4**). Les analyses EDS indiquent que la surface corrodée contient principalement du fer, du silicium et de l'oxygène. En ce qui concerne les précipités formés à la surface du fer corrodé :

- les cubes sont composés principalement d'un mélange de fer, d'oxygène et de calcium,

- les bâtonnets sont composés principalement de calcium et d'oxygène,

- et les feuillets principalement de silicium et de fer.

L'observation de la section polie montre que la couche oxydée n'est pas homogène et semble être fissurée (**Figure 4.4**, image de droite). L'épaisseur initiale de la lame de fer de 125 ± 3 µm. Après pré-corrosion, l'épaisseur résiduelle de la partie non corrodée varie entre 80 et 120 µm. Une série de mesures directes conduit à une épaisseur moyenne de la couche de produits de corrosion de 16 ± 3 µm.

Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées sur la surface de la lame pré-corrodée sur différentes zones afin de déterminer la nature des phases secondaires formées. Sur les 4 zones qui ont pu être différentiées au MEB, seulement deux ont pu être identifiées par Raman. Deux spectres ont ainsi été obtenus : l'un provenant des bâtonnets et l'autre provenant de la surface corrodée. Il n'était pas possible d'obtenir un spectre spécifiquement sur les phases en feuillets et celles cubiques, vue la difficulté de les repérer au microscope optique. De plus, certaines zones semblent évoluer sous le faisceau laser, même à la plus faible puissance de travail. Ceci est sûrement dû à un phénomène d'oxydation sous le faisceau des espèces formées, déjà observé dans d'autres études (Neff, 2003). La surface corrodée a été identifiée comme de la sidérite (FeCO<sub>3</sub>) (Hanesch, 2009) : les pics à 184, 287 et 731 cm<sup>-1</sup> en sont la signature ainsi que le pic le plus intense à 1085 cm<sup>-1</sup> qui est attribuée à la liaison C-O. D'autre part, les bâtonnets ont aussi pu être identifiés comme étant de l'aragonite, un carbonate de calcium avec une structure cristalline orthorhombique. Le spectre Raman de l'aragonite est un spectre complexe contenant environ une trentaine de pics dont les intensités diffèrent selon l'orientation cristalline du minéral (De La Pierre et al., 2014). Dans le spectre obtenu au cours de ces travaux, seuls 13 pics ont pu être distingués dont le pic le plus intense à 1090 cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison C-O (Figure 4.4).





#### 2.2.2. Altération du verre en fonction de la source de fer

Pour évaluer l'impact de la pré-corrosion du fer, on compare ici les résultats de deux expériences : assemblage Verre – Fer sain et assemblage Verre – Fer pré-corrodé, les deux étant lixiviés en eau du COx pendant 14 jours à 90°C. Dans le cas de la lame pré-corrodée, l'assemblage Verre – Fer pré-corrodé a été introduit dans la même solution et le même conteneur que pour la pré-corrosion du fer.

Les analyses de solution montrent d'abord que le pH de la solution diffère selon l'expérience considérée : il augmente de 2 unités pH en présence du fer pré-corrodé alors qu'il n'augmente que d'une unité pH en présence de la lame de fer pur. Par ailleurs, les relâchements en lithium et sodium sont similaires dans les deux expériences, contrairement au bore dont la concentration est légèrement plus élevée en présence de fer pré-corrodé (**Tableau 4.4**). À 14 jours de lixiviation, en présence d'une lame de fer pur, le relâchement en bore dans la solution nous permet de calculer une épaisseur équivalente moyenne de verre altéré d'environ 735 nm, alors qu'en présence d'une lame de fer pré-corrodée cette valeur est d'environ 1,1 µm. Le relâchement en lithium dans la solution nous permet

de calculer une épaisseur altérée moyenne du monolithe d'environ 1,7 µm dans les deux cas. Le sodium est à considérer avec précaution compte tenu de la concentration initiale très élevée dans l'eau du COx.

D'autre part, les concentrations en fer et silicium diffèrent selon l'essai considéré : la concentration en silicium est moins élevée lors de l'utilisation d'une lame de fer pur que lors de l'utilisation d'une lame de fer pré-corrodée alors que la concentration en fer est plus élevée. Ceci peut être dû à un relâchement plus important de fer dans la solution et/ou à une réaction moins importante entre les différents éléments dans la solution et sera discuté dans la **section 3**.

D'autre part, les concentrations en magnésium et strontium sont similaires aux concentrations initiales aux incertitudes près. Ceci indique donc qu'il n'y a pas de consommation de ces éléments et que des phases riches en ces éléments n'ont pas précipité. On peut penser notamment aux phases de silicates magnésiens susceptibles de précipiter dans ces conditions de pH.

	Solution initiale	VFe – 14	Solution après Pré-corrosion lame de fer	VFe-PreCor – 14
Si	15,5 ± 0,5	3,5 ± 0,1	1,73 ± 0,2	9,1 ± 0,3
В	< 0,5	3,3 ± 0,1	< 0,5	4,8 ± 0,1
Li	< 0,5	1,6 ± 0,1	< 0,5	1,8 ± 0,1
Fe	< 0,5	25,5 ± 0,8	5,8 ± 0,2	1,2 ± 0,1
Na	930 ± 28	1087 ± 33	971 ± 29	1161 ± 35
Са	389 ± 12	367 ± 11	330 ± 10	400 ± 12
Mg	77 ± 2	89 ± 3	76 ± 2	86 ± 3
Sr	16,2 ± 0,5	15,4 ± 0,5	14,9 ± 0,5	17,7 ± 0,5
pH <sup>20℃</sup>	6,3 ± 0,1	7,1 ± 0,1	6,6 ± 0,1	8,1 ± 0,1

**Tableau 4.4** – Composition de la solution initiale et concentrations des différents éléments en solution en mg.L<sup>-1</sup> lors de l'altération du verre SON68 en présence d'une lame de fer pré-corrodé (VFe-PreCor – 14) ou d'une lame de fer pur (VFe – 14) à 90 °C.

Les analyses au MEB de l'assemblage Verre – Fer pré-corrodé ont permis d'observer la couche d'altération du verre ainsi que celle de la corrosion du fer. Il est important de noter que les épaisseurs altérées obtenues par relâchement du bore et lithium représentent la dissolution du verre (gel) alors que celles mesurées par les observations MEB représentent la couche d'altération du verre (gel + phases secondaires). Étant donné que seules les observations du solide peuvent nous donner des informations sur l'altération du verre selon la zone observée, les comparaisons des épaisseurs altérées entre les différents systèmes sont donc basées sur les épaisseurs mesurées de la couche d'altération du verre. Aux extrémités de la zone confinée, l'altération du verre ainsi que la corrosion du fer sont plus importantes. Dans des études précédentes, ceci a déjà été observé dans des assemblages de géométrie similaire, dans laquelle deux monolithes de verre sont séparés par des distances comprises entre 40 et 200  $\mu$ m (Chomat et al., 2012; Dillmann et al., 2016). Cette différence

entre les extrémités et le centre de l'assemblage est liée à un renouvellement de la solution plus important aux extrémités, altérant ainsi plus le verre et le fer qu'au centre de l'assemblage.

D'un point de vue plus quantitatif, dans le milieu confiné, au centre de l'assemblage Verre – Fer, l'épaisseur de la couche altérée du verre a été mesurée en utilisant plusieurs clichés MEB (**Figure 4.5**). Ainsi, une épaisseur moyenne d'environ 1,3  $\mu$ m a été obtenue, alors que, dans le milieu dilué, celle-ci est d'environ 2,3  $\mu$ m. Les différences entre ces deux milieux pourraient être dues à une concentration en silicium localement plus élevée dans le milieu confiné que dans le milieu dilué, pouvant donc conduire à la formation d'une pellicule d'altération plus protectrice à cet endroit.



Figure 4.5 – Clichés MEB obtenus en mode BSE des assemblages Verre – Fer (pré-corrodé ou pur) après 14 jours de lixiviation à 90°C. Selon le milieu observé, l'échelle varie.

De plus, les analyses EDS montrent que la couche d'altération est appauvrie en alcalins et enrichie en fer. Quelques précipités riches en lanthane ou néodyme ont aussi pu être mis en évidence tout le long de la couche d'altération.

En ce qui concerne la corrosion du fer, les observations MEB ont permis de mettre en évidence la présence de deux couches de produits de corrosion sur le fer (**Figure 4.5**). La couche au contact de la lame de fer non corrodée a été identifiée comme la couche de corrosion initiale, formée principalement lors de la pré-corrosion de la lame de fer. Elle est riche en calcium, fer et oxygène et contient des traces de silicium. La deuxième couche, plus proche du verre, est constituée de phases secondaires. Ces phases sont riches en calcium, silicium, fer et oxygène. Des précipités formés à la surface du fer rejoignent le verre, ce qui pourrait à terme entrainer un colmatage de l'espace séparant les deux matériaux. Le verre ne semble toutefois pas être plus altéré au niveau de ces zones de contact.

Les clichés MEB illustrant les assemblages Verre – Fer après 14 jours de lixiviation montrent des résultats similaires que l'on ait utilisé initialement une lame de fer pré-corrodée ou une lame de fer pur : une couche d'altération qui se développe sur le verre et la formation de précipités sur la surface du fer. Dans le cas de l'assemblage Verre – Fer pur, l'épaisseur de la couche d'altération du verre

mesure environ 1,3  $\mu$ m dans le milieu confiné (**Tableau 4.5**), valeur similaire à celle obtenue avec la lame pré-corrodée. Ceci indiquerait donc que dans ces conditions, la pré-corrosion du fer n'a pas d'impact sur l'altération ultérieure du verre.

En ce qui concerne le milieu dilué, la couche d'altération est plus épaisse lorsqu'on utilise une lame de fer pur plutôt qu'une lame de fer pré-corrodée (en moyenne 3,6  $\mu$ m contre 2,3  $\mu$ m). Les résultats d'analyse de solution étant contradictoires suivant que l'on considère le bore ou le lithium, la discussion se basera essentiellement sur les caractérisations du solide plus fines.

Échantillon	Milieu confiné	Milieu dilué	
VFe-PreCor	13+0 <i>4</i> um	2,3 ± 0,3 μm	
14 jours	1,5 ± 0,4 μm		
VFe 90	13+03.um	36+05um	
14 jours	1,5 ± 0,5 μm	5,0 ± 0,5 μm	

Tableau 4.5 – Épaisseurs de la couche d'altération du verre dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué pour les expériences en présence d'une lame de fer pré-corrodé après 14 jours de lixiviation (VFe-PreCor – 14) et une lame de fer pur après 14 jours de lixiviation (VFe – 14) à 90°C. Ces valeurs ont été obtenues en utilisant plusieurs clichés MEB.

# 2.3. Impact de la température de lixiviation

Il a été vu précédemment que la nature de la source de fer (fer pur ou fer pré-corrodé) ne semble pas impacter significativement le comportement à l'altération du verre. De ce fait, nous allons désormais conserver comme source de fer une lame non corrodée et nous allons nous intéresser au comportement à l'altération du verre dans ces conditions en fonction de la température de lixiviation. Pour cette partie, les résultats globaux obtenus sur les assemblages Verre – Fer après 14 et 105 jours de lixiviation à 70 et 90°C sont comparés, pour ensuite se focaliser sur la couche d'altération du verre.

Des observations MEB ont été réalisées pour mesurer l'épaisseur moyenne de la couche d'altération du verre dans les milieux confiné et dilué (**Tableau 4.6**). Lors de l'altération des assemblages Verre – Fer pur pendant 105 jours à 90°C, une épaisseur de la couche d'altération du verre dans le milieu confiné d'environ 2,2  $\mu$ m a été obtenue, alors que cette épaisseur est d'environ 8  $\mu$ m dans le milieu dilué. A 70°C, toutes choses égales par ailleurs, ces épaisseurs sont respectivement de 2  $\mu$ m et 6  $\mu$ m. Il est donc observé une faible augmentation, de 10 à 30 %, de l'altération du verre avec la température.

En ce qui concerne le fer, il a pu être observé que globalement, le fer est plus corrodé à 90°C qu'à 70°C. En effet, la quantité de produits de corrosion est plus importante à 90°C. Il est important de noter que dans les deux cas, la surface du fer exposée au milieu dilué est plus corrodée que celle exposée au milieu confiné (**Figure 4.6**). Les analyses EDS montrent que ces phases ont une composition similaire pour les deux températures : elles sont riches en calcium et/ou fer.



Figure 4.6 – Clichés MEB obtenus en mode BSE des assemblages Verre – Fer après 105 jours de lixiviation à 70 et 90°C. Selon le milieu observé, l'échelle varie.

Échantillon	Milieu confiné	Milieu dilué
VFe 90 – 105	2,2 ± 0,4 μm	8,0 ± 0,7 μm
VFe 70 – 105	2,0 ± 0,4 μm	6,0 ± 0,9 μm

**Tableau 4.6** – Épaisseurs de la couche d'altération du verre dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué pour les expériences en présence d'une lame de fer pur après 105 jours de lixiviation à 70°C (VFe 70 – 105) et 90°C (VFe 90 – 105). Ces valeurs ont été obtenues en utilisant plusieurs clichés MEB.

Les observations par MET de la couche d'altération du verre de l'assemblage Verre – Fer lixivié à 90°C pendant 14 jours ont permis de mieux caractériser la couche d'altération du verre. Il est important de noter que cette zone étudiée ne représente qu'une zone restreinte de l'échantillon. Une importante incorporation de fer dans cette couche a pu être mise en évidence. En effet, les analyses EDS montrent que la quantité de fer incorporé diminue de la surface vers le verre sain (**Figure 4.7**). Cette couche est composée de deux zones distinctes. Une première zone dense, proche du verre sain, appauvrie en sodium, silicium et aluminium, mais enrichie en fer. Sa composition ainsi que sa morphologie sont caractéristiques du gel classiquement observé lors de l'altération du verre. La deuxième zone contient des feuillets et des bâtonnets, riches en silicium et fer. Ce sont donc les phases secondaires qui se sont formées à la surface du gel.

Les analyses EDS montrent que les phases secondaires présentent trois compositions différentes (Figure 4.7). En effet, une fine couche enrichie en magnésium à la surface du gel a pu être mise en

évidence. Cependant, la quantité de magnésium incorporé est très faible (environ 2 %), ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par analyse de solution pour lesquels aucune consommation significative de magnésium n'est mesurée. Cette fine couche est riche en fer et silicium avec un ratio molaire Fe:Si d'environ 1, et contiennent aussi des faibles quantités en aluminium et sodium. D'autre part, à la surface de cette fine couche, d'autres phases secondaires se sont formées. Elles sont aussi riches en fer et silicium, mais ne contiennent pas de traces de sodium, calcium et soufre. Dans ces phases le ratio molaire Fe:Si est de 1,1. Finalement, à la surface, des bâtonnets se sont formés et contiennent principalement du fer et du silicium. Le ratio molaire Fe:Si obtenu dans ces phases est de 1,76.

Des observations MET ont aussi été réalisées sur la couche d'altération du verre dans le milieu confiné de l'échantillon lixivié à 70°C pendant 14 jours (**Figure 4.8**). Grâce à cette technique, il a été possible de différencier les phases secondaires du gel d'altération. Le gel observé est appauvri en sodium, silicium et aluminium, mais enrichi en fer. Une incorporation de fer dans la couche d'altération a aussi été mise en évidence. Cette incorporation diminue des phases secondaires vers le verre sain, comme observé à 90°C.

En ce qui concerne les phases secondaires, les trois types de phases observées à 90°C n'ont pas pu être mis en évidence à 70°C. Les analyses EDS montrent une fine couche à la surface du gel, contenant principalement du silicium et du fer, dont le ratio molaire Fe:Si est d'environ 1,1 avec des faibles quantités d'aluminium et des traces en calcium et sodium. Contrairement à ce qui a été observé dans l'expérience à 90°C, le magnésium n'est pas incorporé dans ces phases. En outre, une deuxième zone de phases secondaires a pu être observée, plus abondante et contenant principalement du fer et du silicium et des traces de sodium, avec un ratio molaire Fe:Si d'environ 1.



**Figure 4.7** – Cartographie d'une lame FIB de la couche d'altération du verre d'un assemblage Verre – Fer, en milieu confiné, lixivié à 90°C pendant 14 jours.



**Figure 4.8** – Cartographie d'une lame FIB de la couche d'altération du verre en milieu confiné d'un assemblage Verre – Fer lixivié à 70°C pendant 14 jours. La couche d'altération est détachée du verre sain.

#### 2.4. Impact de la durée de lixiviation

Nous nous intéressons ici au comportement du verre et la corrosion du fer en fonction du temps. Dans cette partie, nous avons considéré des durées d'altération de 14 et 105 jours pour une température d'altération de 90°C ainsi que des durées de 14, 30 et 105 jours pour les essais conduits à 70°C.

Tout d'abord, à 90°C, on peut voir que les relâchements croissants en bore, lithium et sodium traduisent une progression de l'altération du verre au cours du temps (**Tableau 4.7**). Au contraire, les concentrations en fer et silicium diminuent au cours du temps, indiquant ainsi une consommation de ces éléments. De plus, les concentrations en magnésium, strontium et calcium restent stables aux incertitudes près, indiquant ainsi que ces éléments ne sont pas consommés significativement au cours du temps.

	Solution initiale	VIC 14	VIL 105
Si	15,5 ± 0,5	3,5 ± 0,1	2,5 ± 0,1
В	< 0,5	3,3 ± 0,1	7,5 ± 0,2
Li	< 0,5	1,6 ± 0,1	2,5 ± 0,1
Fe	< 0,5	25,5 ± 0,8	1,7 ± 0,1
Na	930 ± 28	1087 ± 33	1128 ± 34
Са	389 ± 12	367 ± 11	373 ± 11
Mg	77 ± 2	89 ± 3	85 ± 3
Sr	16,2 ± 0,5	15,4 ± 0,5	15,2 ± 0,5
pH <sup>20℃</sup>	6,3 ± 0,1	7,1 ± 0,1	7,0 ± 0,1

Solution initiale VEe – 14 VEE – 105

Tableau 4.7 – Composition initiale de la solution ainsi que les concentrations des différents éléments en solution en mg.L<sup>-1</sup> lors de l'altération du verre SON68 en présence d'une lame de fer après 14 jours de lixiviation (VFe – 14) et 105 jours de lixiviation (VFe – 105) à 90°C.

A une échelle plus locale, les observations MEB ont montré que l'épaisseur de la couche d'altération du verre dans le milieu confiné augmente d'environ 1,3 à 2,2  $\mu$ m, alors que cette épaisseur augmente d'environ 3,6 à 8  $\mu$ m dans le milieu dilué (**Figure 4.9**). Cette évolution est confirmée par l'augmentation de la taille des précipités de terres rares dans la couche d'altération. Ces résultats montrent ainsi que même si une pellicule d'altération se forme à la surface du verre, pouvant induire un effet protecteur vis-à-vis d'une altération ultérieure, l'altération du verre continue d'augmenter au cours du temps dans ces deux milieux.



**Figure 4.9** – Clichés MEB obtenus en mode BSE des assemblages Verre – Fer pur après 14 jours (VFe – 14) et 105 jours (VFe – 105) de lixiviation à 90°C.

D'autre part, afin d'avoir une meilleure description de la couche d'altération du verre dans le milieu dilué, des analyses MET ont été réalisées sur une lame FIB découpée sur l'échantillon Verre – Fer lixivié pendant 105 jours à 90°C (**Figure 4.10**). La couche d'altération est divisée en trois zones : une première zone à côté du verre sain contenant le gel, une deuxième zone qui peut être considérée comme une zone mixte contenant le gel et les phases secondaires et une troisième zone proche de la surface altérée ne contenant que des phases secondaires. Il est à noter qu'une zone mixte intermédiaire n'a pas été mise en évidence dans la zone confinée (**Figure 4.7**).

Les analyses EDS montrent que la quantité de fer diminue en allant des phases secondaires vers le verre sain alors que la concentration en silicium augmente. Selon la zone observée, le rapport molaire Fe:Si diminue des phases secondaires vers le verre sain : dans les phases secondaires celui-ci est d'environ 0,9, alors que dans le gel il est d'environ 0,13. De plus, dans la couche d'altération, on peut voir des précipités de terres rares, contenant principalement du phosphore et du néodyme. Ces résultats sont en bon accord avec ce qui a été observé dans la couche d'altération du verre dans le milieu confiné.



1	66,7	0,4	3,1	13,1	0,4	12,3	-	-	-	
2	68,6	0,2	3,7	15,2	0,87	6,3	1,9	-	0,3	
3	66,9	0,4	3,2	17,8	0,9	5,2	0,5	-	0,2	
4	66,5	0,1	3,1	21,6	1,3	2,8	0,7	-	0,3	
5	62,0	4,9	2,9	23,4	2,3	0,9	1,4	-	1,0	
6	65,1	-	1,4	7,9	3,0	3,1	-	11,1	6,4	

Figure 4.10 – Cliché MET (en haut) de la lame FIB fabriquée sur la couche d'altération du verre dans le milieu dilué de l'échantillon Verre – Fer pur lixivié à 90°C pendant 105 jours. Les images MET (au milieu) représentent les différentes zones observées : gel, gel + phases secondaires et phases secondaires. Le tableau (en bas) représente les résultats semi-quantitatifs (en %.mol) des différents éléments sur différentes zones analysées par EDS.

En ce qui concerne la lame de fer, une corrosion plus élevée a été observée dans l'échantillon lixivié pendant 105 jours. En effet, la quantité et la taille des phases secondaires sont plus importantes qu'à 14 jours de lixiviation. Les résultats EDS suggèrent que certaines phases contiennent principalement du fer, alors que d'autres contiennent principalement du calcium. Les produits de corrosion formés à la surface du fer semblent toutefois être de même nature pour les deux échéances.

A 70°C, les résultats montrent également une augmentation de l'épaisseur de la couche d'altération du verre avec le temps, et ce, sur les deux faces de la lame de verre (**Tableau 4.8**). Dans ces trois cas, à la fin de chaque expérience, le pH de la solution est d'environ 7,0, valeur similaire à celle obtenue à 90°C.

Échantillon	Milieu confiné	Milieu dilué
VFe 70 – 14	1,0 ± 0,2 μm	2,5 ± 0,4 μm
VFe 70 – 30	1,7 ± 0,3 μm	3,5 ± 0,5 μm
VFe 70 – 105	2,0 ± 0,4 μm	6,0 ± 0,9 μm

Tableau 4.8 – Épaisseurs de la couche d'altération du verre dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué pour les expériences en présence d'une lame de fer pur après 14 (VFe 70 – 14), 30 (VFe 70 – 30) et 105 jours (VFe 70 – 105) de lixiviation à 70°C. Ces valeurs ont été obtenues en utilisant plusieurs clichés MEB.

De plus, des expériences complémentaires en EELS ont été réalisées sur la couche d'altération du verre et sur la couche de corrosion du fer issues de l'échantillon Verre – Fer pur altéré pendant 30 jours à 70°C. Ceci nous a permis d'avoir un résultat qualitatif du degré d'oxydation du fer dans la couche d'altération du verre et les produits de corrosion du fer.

La **Figure 4.11** montre le spectre obtenu sur les phases secondaires dans la couche d'altération du verre. Le fer est principalement au degré d'oxydation III dans toute cette couche. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature et seront discutés dans la suite de ce chapitre.

En ce qui concerne les produits de corrosion du fer, une lame FIB a été réalisée dans les phases riches en fer, oxygène et calcium (**Figure 4.11**). Les spectres EELS (**Chapitre 2, section 5.1.2**), montrent que le fer est principalement au degré d'oxydation II dans ces phases.



**Figure 4.11** – Cliché MEB du milieu confiné de l'assemblage Verre – Fer pur après 30 jours de lixiviation à 70°C dans l'eau du COx (haut). Cliché MET (milieu gauche) d'une lame FIB prélevée de la zone de corrosion de la lame de fer et cliché MET (milieu droite) d'une lame FIB prélevée dans la couche d'altération du verre dans le milieu confiné. Les spectres EELS (bas) obtenus sur ces lames FIB montrent qualitativement que la forme du seuil L<sub>2,3</sub> du Fe correspond à une oxydation riche en Fe<sup>III</sup> sur le produit de corrosion du fer et en Fe<sup>III</sup> sur la couche d'altération du verre.

# 3. Discussion

Dans cette étude, on a pu observer que l'altération du verre est plus importante lorsqu'une source de fer est présente dans le système. Lorsqu'on compare les résultats obtenus après 14 jours de lixiviation des assemblages Verre – Fer pur et Verre – Fer pré-corrodé, l'épaisseur de la couche d'altération du verre dans le milieu confiné est la même dans les deux cas. Dans le milieu dilué, l'altération du verre est même sensiblement plus importante quand une lame de fer pur est utilisée au lieu d'une lame de fer pré-corrodée. Par ailleurs, en comparant les résultats obtenus en utilisant une lame de fer pur, on a pu observer que l'altération du verre augmente au cours du temps dans les deux milieux, confiné et dilué, à 70°C et 90°C. Enfin, en comparant l'effet de la température il a été observé qu'à 70°C, le verre est légèrement moins altéré et la lame de fer moins corrodée. Pour autant, les phases secondaires dans ces deux séries d'expériences semblent être similaires.

L'augmentation de l'altération du verre en présence d'une source de fer a déjà été mise en évidence dans la littérature. Les différents mécanismes responsables de cette augmentation seront discutés dans la suite de ce chapitre. Pour cela, la discussion va premièrement s'intéresser à la corrosion du fer, pour ensuite se centrer sur la composition de la couche d'altération du verre et finalement se focaliser sur les effets de la précipitation des phases secondaires.

# 3.1. Corrosion de la lame de fer

Les observations MEB de la lame de fer pré-corrodée montrent 4 phases de compositions différentes dont seules deux ont pu être identifiées : la sidérite et l'aragonite.

En effet, dans les conditions expérimentales présentées dans cette étude (environnement anoxique et réducteur), le principal produit de corrosion du fer est la sidérite (FeCO<sub>3</sub>). Ceci est en bon accord avec les résultats présentés dans la littérature dans des conditions similaires (Neff et al., 2005; Romaine et al., 2013; Saheb et al., 2010). De plus, d'après des échanges avec l'ANDRA (Communication interne CEA-ANDRA), ce produit de corrosion semble être celui attendu en conditions de stockage géologique profond.

D'autre part, dans nos systèmes, le principal carbonate de calcium qui précipite est l'aragonite (CaCO<sub>3</sub>) avec un système cristallin orthorhombique (De La Pierre et al., 2014). Si on s'intéresse de plus près aux carbonates de calcium, ils peuvent cristalliser sous différentes structures cristallines dont la calcite, l'aragonite, et la vatérite. L'aragonite peut cristalliser à des températures supérieures à 50°C et semble être plus stable que d'autres carbonates de calcium (Wray et Daniel 1957), ce qui est cohérent au vu des conditions expérimentales utilisées dans cette étude (température de lixiviation de 90°C). De plus, la formation de ce minéral est cohérent avec les résultats obtenus par modélisation chimie-transport présentés par M. Odorowski sur l'altération du combustible irradié dans l'eau du COx et en présence d'une lame de fer (Odorowski, 2015). Le modèle prédit une légère augmentation locale du pH autour de la lame de fer, favorisant ainsi la précipitation de ce minéral. L'aragonite peut être aussi favorisée par la présence de concentrations élevées en ions Mg<sup>2+</sup>, élément présent dans l'eau du COx synthétique (Boyd et al., 2014; De Choudens-Sánchez and González, 2009).

Avec les techniques d'analyse utilisées dans cette étude, deux phases n'ont pas pu être identifiées. La formation d'autres oxydes, oxo-hydroxydes ou carbonates de fer ne peut pas être écartée. En effet, dans des conditions de corrosion similaires, la chukanovite (Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) peut aussi précipiter

(Carriere, 2017; Michelin et al., 2015; Odorowski et al., 2017; Saheb et al., 2010). De plus, du fait d'une diminution de la concentration en silicium dans la solution et la formation de phases contenant principalement du fer et silicium, la formation de phyllosilicates riches en fer comme la nontronite ou la greenalite ne peut pas être exclue (Carriere, 2017). Ce mécanisme sera discuté dans la **section 3.3**.

#### 3.2. La couche d'altération du verre

#### 3.2.1. Impact de la pré-corrosion d'une lame de fer sur l'altération du verre

La pré-corrosion de la lame de fer pendant 30 jours induit la formation de phases oxydées. Des études précédentes ont montré que lorsque l'on n'utilise que des produits de corrosion du fer, comme la magnétite ou la sidérite, l'augmentation de l'altération du verre est moins significative que lorsqu'on utilise du fer pur (Michelin et al., 2013a; Rébiscoul et al., 2013). Ainsi, d'après la littérature, dans le milieu confiné de l'assemblage Verre – Fer pré-corrodé, on pouvait s'attendre à ce que l'altération du verre soit contrôlée par les produits de corrosion du fer et soit donc moins élevée que celle de l'assemblage Verre – Fer pur. Or, l'altération du verre est similaire dans les deux milieux. On peut donc en déduire que le mécanisme contrôlant l'altération du verre est le même dans ces deux expériences et donc que la disponibilité du fer en solution demeure la même dans ce milieu confiné. En effet, les images MEB montrent une couche de fer corrodé, inhomogène et craquelée tout au long de la surface du fer. Ceci pourrait donc indiquer que la solution demeure au contact du fer sous-jacent tout au long de l'expérience. Dans ces deux cas, l'altération du verre serait donc contrôlée par le flux de fer issu de la corrosion du métal et non pas par les produits oxydés formés avant l'expérience.

Par contre, une différence d'épaisseur de la couche d'altération du verre dans le milieu dilué a été observée lors de l'altération du verre en présence d'une lame de fer pré-corrodée et d'une lame de fer pur pendant 14 jours de lixiviation (2,3 μm avec le fer pré-corrodé comparée à 3,5 μm avec le fer pur). Pour rappel, le fer a été pré-corrodé dans la même solution dans laquelle l'assemblage Verre – Fer a été lixivié par la suite : un équilibre entre le fer et la solution s'est donc mis en place. Après 14 jours de lixiviation, le pH de la solution de l'assemblage Verre – Fer pré-corrodé est de 8,1 alors que celui de l'assemblage Verre – Fer pur est de 7,1. Dans la littérature l'effet du pH dépend du régime de vitesse. En vitesse initiale, la dissolution du verre augmente avec le pH (Godon et al., 2012) tandis que l'effet contraire est observé quand le gel devient protecteur (chute de vitesse et vitesse résiduelle) (Gin and Mestre, 2001). Il est donc possible que le pH autour de 8 soit plus favorable à une diminution de la vitesse d'altération du verre dans le milieu où le fer est pré-corrodé, sous réserve de vérifier le régime cinétique impliqué. D'autre part, une seconde hypothèse peut être avancée : le relâchement de fer en solution pourrait aussi être à l'origine de cette différence. En effet, d'après les analyses de solution (Tableau 4.4) la concentration de fer en solution est plus importante lors de l'altération de l'assemblage Verre – Fer pur. L'apport de fer dans la solution de la lame de fer pré-corrodée pourrait donc être moins important que celui de la lame de fer pur, induisant ainsi une altération du verre moins élevée dans le milieu dilué.

#### 3.2.2. Altération du verre au cours du temps

L'épaisseur de la couche d'altération du verre a été calculée sur chaque échantillon en utilisant différents clichés MEB. En faisant l'hypothèse que le verre s'altère dans le régime de vitesse initiale

dans l'eau du COx, l'épaisseur de verre altéré peut être calculée en utilisant la valeur de la vitesse initiale du verre déterminée par Jollivet et al. de 1,7 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> à 90°C et de 0,47 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> à 70°C (Jollivet et al., 2012b). D'après ces valeurs, à 90°C, l'épaisseur du verre altéré devrait être d'environ 9  $\mu$ m après une durée de 14 jours de lixiviation et de 66  $\mu$ m après 105 jours de lixiviation. Pour une température de lixiviation de 70°C, l'épaisseur de la couche d'altération du verre devrait être d'environ 2,5 ; 5 et 18  $\mu$ m pour des durées de 14, 30 et 105 jours de lixiviation, respectivement. Ces valeurs ne sont atteintes dans aucun des cas considérés ici (utilisation d'une lame de fer pré-corrodé ou pur, milieu confiné et dilué). Ces résultats montrent donc que, dans ces conditions d'interaction Verre – Fer, le verre s'altère dans le régime de chute de vitesse. Dans ce régime, la vitesse d'altération diminue progressivement, avec l'augmentation de la concentration en silicium en solution qui induit une diminution de la force motrice conduisant à l'hydrolyse du verre. Par ailleurs, la recondensation de cet élément à la surface du verre altéré est favorisée et entraîne la formation d'un gel qui limite les transferts de matière entre la surface du verre et la solution.

L'épaisseur de la couche d'altération du verre augmente au cours du temps entre 14 et 105 jours de lixiviation du verre à 70 et 90°C. Cependant, même si seulement deux (à 90°C) et trois (à 70°C) durées de lixiviation ont pu être comparées, un fort ralentissement de la vitesse d'altération du verre au cours du temps est à noter (Figure 4.12). Ceci peut s'expliquer par différentes hypothèses. Premièrement, on a vu grâce aux analyses du solide, une incorporation du fer dans la couche d'altération du verre. Dans l'hypothèse où cette incorporation contribuerait aux propriétés passivantes du gel, ce mécanisme pourrait être à l'origine d'une diminution de l'altération du verre. Deuxièmement, la disponibilité du fer en solution pourrait avoir un fort impact sur l'altération du verre. Un excès de fer en solution peut entraîner une forte consommation de silicium et ainsi un maintien de l'altération du verre en vitesse initiale. Cependant, ce phénomène n'est pas observé dans ces expériences. Néanmoins, si la cinétique de réaction entre le fer et le silicium est limitante, même si ces éléments sont présents en excès dans la solution, un gel passivant pourrait se former (limitation cinétique). L'augmentation de la concentration en silicium dans la solution et dans le gel seraient alors à l'origine de la chute de vitesse d'altération du verre. D'autre part, si la disponibilité du fer en solution est limitante, la consommation totale de cet élément ne conduirait pas à la consommation totale du silicium de la solution et celui-ci contribuerait à la formation d'un gel passivant et donc à la chute de vitesse (limitation thermodynamique). Dans les deux cas, la formation du gel conduit à l'observation d'une chute de vitesse. Cependant, dans les systèmes présentés dans cette étude, on ne peut pas trancher entre un effet cinétique ou thermodynamique limitant l'altération du verre.



Figure 4.12 – Évolution de l'épaisseur de la couche d'altération du verre au cours du temps (jusqu'à 105 jours de lixiviation) dans le milieu confiné et dilué des assemblages Verre – Fer pour des températures de lixiviation de 70 et 90°C. Les formes des courbes ont été obtenues en supposant une chute de l'altération du verre (Vienna et al., 2013). Les traits en pointillés sont ajoutés à titre illustratif pour guider le lecteur.

Lorsqu'on compare les épaisseurs d'altération du verre à 70 et 90°C, toutes choses égales par ailleurs, une très faible influence de la température est observée, par rapport à ce qui est classiguement décrit lors de l'altération du verre dans des milieux simples en fonction de la température (Jollivet et al., 2012b). Cependant, si l'on se base sur les vitesses initiales, le verre devrait être 4 fois plus altéré à 90°C par rapport à 70°C. Or ce n'est pas le cas. Afin de mieux comprendre ce résultat, nos données ont été comparées à titre indicatif à ceux d'une expérience similaire présentée par Dillmann et al. (Dillmann et al., 2016) : deux monolithes de verre SON68 séparés de 40 μm ont été altérés à 50°C en présence d'une source de fer métallique placée entre les deux monolithes. Dans ce cas, après 169 jours de lixiviation, dans le centre de l'assemblage, l'épaisseur de la couche d'altération du verre est d'environ 1,3 µm. En considérant les différences de vitesses initiales d'altération entre 50 et 90°C qui sont d'un facteur x18, l'épaisseur d'altération se développant à 50°C devrait donc être environ 18 fois plus fine qu'à 90°C. Sur la base de nos résultats à 90°C et 105 jours d'altération en milieu confiné (environ 2,2 µm altérés), on s'attendrait à ce que la couche d'altération observée dans les travaux de Dillmann et al. soit d'une épaisseur d'environ 120 nm. Cependant, même si les durées d'altération sont différentes, seul un facteur de x1,5 est observé entre ces deux températures (Figure 4.13). Ceci nous montre donc que, malgré la diminution de la température (90, 70 à 50°C), les épaisseurs d'altération du verre dans le milieu confiné sont moins impactées par les variations de température que dans des milieux d'altération simples. La température n'a donc pas un impact important sur les réactions qui contrôlent l'altération du verre dans ce système (verre – lame de fer – eau du COx). Sur la base de ces données, il n'est cependant pas possible de déduire une énergie d'activation car pour cela, il faudrait disposer de plus de mesures pour calculer des vitesses à des échéances équivalentes. On peut tout de même penser qu'une énergie d'activation plus faible que celle qui contrôle l'hydrolyse du verre en régime de vitesse initiale contrôle l'altération du verre en présence de fer dans ce régime de chute de vitesse.





D'autre part, dans toutes les expériences présentées ici, l'épaisseur de la couche d'altération du verre est différente dans le milieu confiné et le milieu dilué. Ces observations peuvent être liées aux caractéristiques locales de la solution d'altération. En effet, dans le milieu confiné, le transport des espèces aqueuses est certainement contrôlé par la diffusion (Chomat et al., 2012; Dillmann et al., 2016) alors que des phénomènes de convection opèrent dans le milieu dilué entrainant un transport plus rapide et donc une évacuation accélérée du silicium de la surface du verre. En conséquence, un gel plus passivant a certainement pu se former sur la face interne de la lame de verre (Michelin et al., 2013a; Michelin et al., 2013b; Pèlegrin et al., 2010; Rebiscoul et al., 2005).

#### 3.2.3. Incorporation du fer dans la couche d'altération

Les propriétés passivantes du gel généralement décrites dans des milieux d'altération simples peuvent diminuer à cause d'une incorporation du fer ou de magnésium (Rebiscoul et al., 2004). Cet effet peut s'expliquer soit par la précipitation de phases secondaires nanométriques dans les pores du gel ou l'incorporation de ces deux éléments dans la structure de la couche d'altération du verre en compensateur de charge  $AlO_4^-$  et  $ZrO_6^{2^-}$ , comme dans le cas du calcium (Chave et al., 2011; Mercado-Depierre et al., 2013; Thien et al., 2012). Dans des études précédentes, dans des conditions similaires à celles présentées dans cette étude, dans lesquelles deux monolithes de verre SON68 sont séparés par une source de fer et altérés dans l'eau du COx, il a été observé que l'incorporation du fer dans la couche d'altération du verre est due à la pénétration de précipités Fe-Si dans les pores du gel (Dillmann et al., 2016). Ceci a été confirmé par une autre étude récente lors de l'altération d'un verre SON68 en présence de fer et d'argile du Callovo-Oxfordien, indiquant la présence de silicates de fer dans la couche d'altération du verre (Carriere, 2017). Enfin, dans une autre étude, lors de l'altération d'un verre simplifié ISG (verre à 6 oxydes) dans une solution d'eau pure et avec des ajouts constants en FeCl<sub>2</sub>, deux phénomènes ont plutôt été proposés pour expliquer cette incorporation : une

incorporation du fer dans la structure du gel proche du verre sain, ainsi que la précipitation de silicates de fer dans les pores du gel proche des phases secondaires (Aréna et al., 2018).

Dans l'étude réalisée ici, la quantité de fer introduite dans la couche d'altération du verre diminue depuis les phases secondaires (15 %.mol) vers le gel (9 %.mol) puis le verre sain (0,7 %.mol). Ceci montre que le fer introduit dans la pellicule d'altération (phases secondaires et gel) provient principalement de la solution, et non pas de la teneur en fer dans le verre initial. Dans le milieu confiné, le gel d'altération se différencie des phases secondaires de silicates de fer. Cependant, dans le milieu dilué, une zone mixte a été mise en évidence où des silicates de fer sont observés dans le gel d'altération. Ceci suggère fortement que l'incorporation du fer dans le gel d'altération soit due à la précipitation de silicates de fer dans la nanoporosité du gel laissée par le départ des cations alcalins, du bore et d'une partie de la silice hydrolysée. Ce processus formerait la zone mixte décrite plus haut, séparant un gel pauvre en fer côté verre et des phases secondaires précipitées riches en fer côté solution (**Figure 4.10**). Néanmoins, la concentration de fer dans le gel, même proche du verre sain, reste plus élevée que dans le verre sain, alors que des silicates de fer n'ont pas été observés à cet endroit. L'hypothèse d'une incorporation de fer dans la structure du gel demeure donc possible (Aréna et al., 2018; Brossel, 2017).

De plus, bien que la lixiviation des assemblages Verre – Fer ait été réalisée dans un milieu réducteur et anoxique, le degré d'oxydation du fer dans la couche d'altération du verre est principalement au degré III, comme dans le verre sain (Ricol, 1995). Cependant, étant donné que les teneurs en fer sont plus élevées dans la couche d'altération que dans le verre sain, il est donc nécessairement apporté par une source extérieure et ne peut provenir que du verre sain. Toutefois, il a aussi été observé dans d'autres études le même degré d'oxydation III du fer dans la couche d'altération du verre (Carriere, 2017). En effet, il a été proposé que les ions Fe<sup>II</sup> provenant de la solution pénètrent dans les pores du gel et que parallèlement, l'oxydation locale du Fe<sup>II</sup> en Fe<sup>III</sup> soit associée à la réduction de l'eau en H<sub>2</sub> (réaction de Schikorr, (Schikorr, 1933)).

# 3.3. Précipitation des phases secondaires

Des études précédentes nous ont montré que le principal mécanisme associé à l'augmentation de l'altération du verre est la précipitation de phases secondaires (Burger et al., 2013; Fleury et al., 2013; Inagaki et al., 1996; Jollivet et al., 2012a; Michelin et al., 2013b). Dans ces conditions (eau du COx + fer), la précipitation de silicates de fer ou de silicates de magnésium est possible, ce qui peut entraîner une forte consommation du silicium, diminuant ainsi les propriétés passivantes du gel. Dans la suite de cette section, la formation de ces phases va être discutée.

#### 3.3.1. Silicate de magnésium

Comme présenté dans le chapitre précédent, lorsqu'il y a une source de magnésium, la précipitation de silicates magnésiens est possible au-dessus d'un pH seuil (Debure, 2012; Fleury et al., 2013; Jollivet et al., 2012a) (**Chapitre 3**). A 90°C, le pH de la solution en présence de fer est supérieur au seuil de précipitation, alors qu'à 70°C il est inférieur à ce seuil. Dans toutes les expériences à 90°C, les analyses de solution n'ont pourtant montré aucune consommation significative de magnésium, ce qui nous a permis d'en déduire que la précipitation de silicates magnésiens n'était pas favorisée. Les résultats EDS par MEB ou MET confirment ces résultats car aucune incorporation de magnésium dans

la couche d'altération sur les échantillons lixiviés à 70°C n'a été observée. Cependant, sur l'échantillon lixivié à 90°C, les résultats EDS sur la couche d'altération du verre lixivié pendant 14 jours ont mis en évidence une incorporation de magnésium entre le gel et les phases secondaires Fe-Si. La quantité de magnésium incorporé est faible, d'environ 2 %.mol, ce qui demeure cohérent avec les résultats obtenus par analyse du lixiviat ne montrant pas de consommation globale de cet élément.

Ces résultats sont donc en bon accord avec la littérature : la précipitation de silicates magnésiens n'est possible qu'à partir d'un pH seuil (conditions à 70°C). Cependant, même si le pH seuil est atteint, la précipitation de ces silicates est très faible dans le système étudié ici (à 90°C) : ceci nous montre donc que la précipitation de silicates de fer semble favorisée par rapport à la précipitation des silicates magnésiens. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature sur les verres simplifiés ISG (Aréna et al., 2018).

#### 3.3.2. Silicates de fer

Les résultats présentés au début de ce chapitre montrent que la précipitation des silicates de fer dépend des conditions expérimentales : selon la température de lixiviation, les silicates de fer formés peuvent avoir des compositions différentes.

En effet, les analyses EDS ont mis en évidence trois structures différentes de silicates de fer à 90°C et deux seulement à 70°C (**section 2.3**). A ces deux températures, des silicates de fer contenant du magnésium, aluminium, sodium et calcium ainsi que des silicates de fer avec des traces de sodium, de calcium et de soufre ont précipité. Ces deux précipités présentent un ratio molaire Fe:Si d'environ 1. À 90°C, une troisième phase a été mise en évidence contenant principalement du fer et du silicium dont le ratio molaire Fe:Si est de 1,76.

Dans un milieu anoxique et réducteur, la corrosion du fer se traduit par un relâchement de fer en solution au degré d'oxydation II. Cependant, d'après les résultats préliminaires en EELS, le fer se trouve au degré d'oxydation III dans les phases secondaires. Comme présenté dans la **section 3.2.3**, l'oxydation du fer (Fe<sup>III</sup>  $\rightarrow$  Fe<sup>III</sup>) pourrait s'expliquer par la réaction de Schikorr, lors de la réduction de l'eau en H<sub>2</sub>. Ceci peut donc induire la formation de silicates de fer (Fe<sup>III</sup>) ou la formation de silicates de fer mixte (Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>).

Dans la littérature, la précipitation de silicates de fer est observée dans toutes les expériences contenant une source de fer dans une gamme de température de 50 à 90°C. Ces silicates sont localisés principalement à la surface du gel d'altération ou proche des produits de corrosion du fer, et dans certains cas dans les pores du gel. Dans une étude récente, en utilisant un verre simple à 6 oxydes (ISG) altéré dans une solution contenant du FeCl<sub>2</sub>, ces silicates de fer ont été identifiés comme des phyllosilicates faisant partie du groupe des smectites (Aréna et al., 2017; Burger et al., 2013; Schlegel et al., 2016). D'autre part, lors de l'altération du verre SON68 en présence d'une source de fer (Dillmann et al., 2016) ou en présence simultanée de fer et d'argile du Callovo-Oxfordien (Carriere, 2017), la nontronite ((CaO<sub>0,5</sub>,Na)<sub>0,3</sub>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) est systématiquement observée et la greenalite ((Fe<sup>II</sup>,Fe<sup>III</sup>)<sub>2-3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>OH<sub>4</sub>) a été plus précisément caractérisée en présence de fer uniquement (Dillmann et al., 2016).

En utilisant les techniques d'analyses présentées dans cette étude (MEB-EDS, MET-EDS et Raman), l'identification des phases secondaires n'a pas été possible. Néanmoins, d'après les analyses EDS, on

obtient des phases secondaires de composition similaires à la nontronite et la greenalite (Aréna et al., 2017; Carriere, 2017; Dillmann et al., 2016; Schlegel et al., 2016). Ainsi, étant donnée la composition du verre (de type SON68) et la nature du système étudié ici, la formation de ces phases ne peut donc pas être négligée.

# 4. Bilan et conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, l'altération du verre de référence SON68 en présence d'une source de fer dans l'eau du COx et en milieu anoxique a été étudiée. Différentes expériences ont été mises en place en utilisant un monolithe de verre et une source de fer (lame de fer pré-corrodée ou pure) séparés d'environ 80 µm à deux températures différentes, 70 et 90°C. Dans cette géométrie, deux environnements ont été étudiés : le milieu confiné entre le verre et le fer, et le milieu dilué en considérant les faces externes des deux matériaux.

Tout d'abord, la phase de pré-corrosion de la lame de fer a entraîné une corrosion partielle de celle-ci. Cette étape a mené à la formation de sidérite (carbonate de fer) ainsi que d'aragonite (carbonate de calcium). Ces espèces ont été principalement identifiées au degré d'oxydation II.

En présence d'une source de fer, de façon générale, **l'altération du verre n'est pas contrôlée par la vitesse d'altération initiale en eau du COx**. La réaction ralentit nettement au cours du temps montrant ainsi que dans ces systèmes les propriétés passivantes du gel augmentent aussi au cours du temps, même si l'effet est moins important qu'en absence de fer. De plus, il a été constaté que la cinétique d'altération du verre dans ces milieux complexes est peu modifiée entre 50 et 90°C. La température a donc un faible impact sur les réactions qui contrôlent l'altération du verre dans ces conditions.

Une différence liée au confinement a pu être mise en évidence indiquant ainsi que la formation de la couche d'altération du verre dépend des conditions physico-chimiques locales. Dans le milieu dilué, il a été mis en évidence que **l'incorporation du fer dans la couche d'altération du verre** se déroule par précipitation de phases secondaires Fe-Si dans les pores du gel d'altération. Cependant, une incorporation de fer dans la structure du gel semble également possible.

Il est important de noter que **les phases secondaires observées contiennent du fer, principalement au degré d'oxydation III, et du silicium**. Le magnésium ne semble pas intervenir dans la formation de ces phases contrairement à ce qui a été observé dans le **Chapitre 3**. Lorsque le magnésium et le fer sont présents simultanément en solution, la précipitation de silicates de fer semble fortement privilégiée. À ces deux températures de lixiviation, ces phases semblent avoir des compositions similaires, mise à part une phase supplémentaire formée à 90°C. Les techniques d'analyse utilisées lors de cette étude n'ont pas permis d'identifier plus précisément la nature et composition de ces phases secondaires. D'après ces résultats, des analyses complémentaires doivent être réalisées sur toute la couche d'altération du verre afin d'avoir plus d'informations sur le ratio Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> dans cette zone. Cette information permettrait de mieux comprendre l'incorporation du fer dans le gel d'altération, d'aider à l'identification de phases secondaires formées et enfin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'altération du verre en présence d'une source de fer.

L'ensemble des mécanismes identifiés dans cette étude sont récapitulés dans la Figure 4.14.



Figure 4.14 – Représentation schématique des mécanismes mis en jeu lors de l'altération du verre en présence d'une source de fer. Le milieu représenté est le milieu confiné entre le verre et le fer dont la séparation est d'environ 80 μm. Deux phases secondaires similaires Fe-Si ont été mises en évidence à 70 et 90°C, ainsi qu'une phase secondaire complémentaire à 90°C (non représentée dans ce schéma).

L'effet de l'environnement sur l'altération d'un verre de référence SON68 non radioactif a donc été étudié dans ce chapitre. Cependant, l'irradiation du verre pourrait aussi avoir un impact sur son altération et la corrosion des différents matériaux utilisés dans le concept du stockage géologique profond, du fait de la radiolyse de l'eau et de la formation d'espèces en solution venant perturber les équilibres d'oxydo-réduction. Ceci fait l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

# 5. Références – Chapitre 4

Aréna, H., Godon, N., Rebiscoul, D., Frugier, R., Podor, R., Garces, E., Cabie, M., Mestre, J.P., 2017. Impact of iron and magnesium on glass alteration: Characterization of the secondary phases and determination of their solubility constants. Applied Geochemistry 82, 119-133.

Aréna, H., Godon, N., Rébiscoul, D., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M., Mestre, J.P., 2018. Impact of Fe, Mg and Ca elements on glass alteration: Interconnected processes. Geochim. Cosmochim. Acta submitted.

Boyd, V., Yoon, H., Zhang, C., Oostrom, M., Hess, N., Fouke, B., Valocchi, A.J., Werth, C.J., 2014. Influence of Mg2+ on CaCO3 precipitation during subsurface reactive transport in a homogeneous silicon-etched pore network. Geochimica et Cosmochimica Acta 135, 321-335.

Brossel, M., 2017. Compréhension des mécanismes d'intégration du fer dans la couche d'altération du verre nucléaire - impact sur ses propriétés de transport et sa stabilité, Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB). Evry-Val - D'Essone, Université Paris-Saclay.

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.

Carriere, C., 2017. Influence de la corrosion du fer sur les processus d'altération du verre: approche analytique multi-échelle, Physique et Chimie des matériaux. Pierre et Marie Curie - Sorbonne Université.

Chave, T., Frugier, P., Gin, S., Ayral, A., 2011. Glass-water interphase reactivity with calcium rich solutions. Geochimica Et Cosmochimica Acta 75, 4125-4139.

Chomat, L., Bouyer, F., Gin, S., Roux, S., 2012. Effect of leaching-driven flow on the alteration kinetics of an ideal crack in SON68 glass. Journal of Nuclear Materials 426, 160-172.

De Choudens-Sánchez, V., González, L., 2009. Calcite and Aragonite Precipitation Under Controlled Instantaneous Supersaturation: Elucidating the Role of CaCO3 Saturation State and Mg/Ca Ratio on Calcium Carbonate Polymorphism. Journal of Sedimentary Research 79, 363-376.

De La Pierre, M., Carteret, C., Maschio, L., Andre, E., Orlando, R., Dovesi, R., 2014. The Raman spectrum of CaCO3 polymorphs calcite and aragonite: A combined experimental and computational study. Journal of Chemical Physics 140.

Debure, M., 2012. Etude de la dissolution de verres borosilicatés en présence de minéraux magnésiens modèles représentatifs des minéraux de l'argilite du Callovo-Oxfordien. Ecole Nationale supérieur des mines de Paris.

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.

Fleury, B., Godon, N., Ayral, A., Gin, S., 2013. SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation. Journal of Nuclear Materials 442, 17-28.

Gin, S., Mestre, J.P., 2001. SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. Journal of Nuclear Materials 295, 83-96.

Godon, N., Peuget, S., Bouyer, F., Angeli, F., Depierre, S., Pinet, O., Tribet, M., Boizot, B., Delaye, J.M., Dussossoy, J.L., Ollier, N., Gin, S., Jegou, C., Ribet, I., 2012. Contribution CEA au référentiel de comportement des déchets vitrifiés, CEA Internal Reports.

Hanesch, M., 2009. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. Geophysical Journal International 177, 941-948.

Inagaki, Y., Sakai, A., Furuya, H., Idemitsu, K., Arima, T., Banba, T., Maeda, T., Matsumoto, S., Tamura, Y., 1996. Effects of Redox Conditions of Water on Pu and Cm Leaching from Waste Glass. MRS Proceedings 465, 213.

Jollivet, P., Frugier, P., Parisot, G., Mestre, J.P., Brackx, E., Gin, S., Schumacher, S., 2012a. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68. Journal of Nuclear Materials 420, 508-518.

Jollivet, P., Gin, S., Schumacher, S., 2012b. Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. Chem. Geol. 330–331, 207-217.

Mercado-Depierre, S., Angeli, F., Frizon, F., Gin, S., 2013. Antagonist effects of calcium on borosilicate glass alteration. Journal of Nuclear Materials 441, 402-410.

Michelin, A., Burger, E., Leroy, E., Foy, E., Neff, D., Benzerara, K., Dillmann, P., Gin, S., 2013a. Effect of iron metal and siderite on the durability of simulated archeological glassy material. Corrosion Science 76, 403-414.

Michelin, A., Burger, E., Rebiscoul, D., Neff, D., Bruguier, F., Drouet, E., Dillmann, P., Gin, S., 2013b. Silicate Glass Alteration Enhanced by Iron: Origin and Long-Term Implications. Environmental Science & Technology 47, 750-756.

Michelin, A., Leroy, E., Neff, D., Dynes, J.J., Dillmann, P., Gin, S., 2015. Archeological slag from Glinet: An example of silicate glass altered in an anoxic iron-rich environment. Chem. Geol. 413, 28-43.

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 Université de Technologie de Compiègne.

Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., Beranger, G., 2005. Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. Corrosion Science 47, 515-535.

Odorowski, M., 2015. Etude de l'altération de la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> du combustible irradié en conditions de stockage géologique : Approche expérimentale et modélisation géochimique, Hydrologie et hydrogéologie quantitatives. Ecole Nationale Supérieur des Mines de Paris.

Odorowski, M., Jegou, C., De Windt, L., Broudic, V., Jouan, G., Peuget, S., Martin, C., 2017. Effect of metallic iron on the oxidative dissolution of UO2 doped with a radioactive alpha emitter in synthetic Callovian-Oxfordian groundwater. Geochimica et Cosmochimica Acta 219, 1-21.

Pèlegrin, E., Calas, G., Ildefonse, P., Jollivet, P., Galoisy, L., 2010. Structural evolution of glass surface during alteration: Application to nuclear waste glasses. J. Non-Cryst. Solids 356, 2497-2508.

Rébiscoul, D., Burger, E., Bruguier, F., Godon, N., Chouchan, J.L., Mestre, J.P., Frugier, P., Lartigue, J.E., Gin, S., 2013. Glass-Iron-Clay interactions in a radioactive waste geological disposal: a multiscale approach. MRS Proceedings 1518, 185-190.

Rebiscoul, D., Frugier, P., Gin, S., Ayral, A., 2005. Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration. Journal of Nuclear Materials 342, 26-34.

Rebiscoul, D., Van der Lee, A., Rieutord, F., Né, F., Spalla, O., El-Mansouri, A., Frugier, P., Ayral, A., Gin, S., 2004. Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier. Journal of Nuclear Materials 326, 9-18.

Ricol, S., 1995. Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles, Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie.

Romaine, A., Sabot, R., Jeannin, M., Necib, S., Refait, P., 2013. Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 degrees C. Electrochimica Acta 114, 152-158.

Saheb, M., Descostes, M., Neff, D., Matthiesen, H., Michelin, A., Dillmann, P., 2010. Iron corrosion in an anoxic soil: Comparison between thermodynamic modelling and ferrous archaeological artefacts characterised along with the local in situ geochemical conditions. Applied Geochemistry 25, 1937-1948.

Schikorr, G., 1933. Über Eisen(II)-hydroxyd und ein ferromagnetisches Eisen(III)-hydroxyd. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 212, 33-39.

Schlegel, M.L., Martin, C., Brucker, F., Bataillon, C., Blanc, C., Chorro, M., Jollivet, P., 2016. Alteration of nuclear glass in contact with iron and claystone at 90°C under anoxic conditions: Characterization of the alteration products after two years of interaction. Applied Geochemistry 70, 27-42.

Thien, B.M.J., Godon, N., Ballestero, A., Gin, S., Ayral, A., 2012. The dual effect of Mg on the long-term alteration rate of AVM nuclear waste glasses. Journal of Nuclear Materials 427, 297-310.

Vienna, J.D., Ryan, J.V., Gin, S., Inagaki, Y., 2013. Current Understanding and Remaining Challenges in Modeling Long-Term Degradation of Borosilicate Nuclear Waste Glasses. Int. J. Appl. Glass Sci. 4, 283-294.

# Chapitre 5

# Effet de l'irradiation α sur l'altération du verre SON68 en milieu environnemental



Boîte à gants inertée du laboratoire L30 à DHA - Atalante
# 1. Introduction

En conditions de stockage, le verre et son environnement proche (l'eau du COx, les enveloppes métalliques) seront aussi soumis à l'irradiation issue de la décroissance des radionucléides confinés dans la matrice vitreuse. On a vu dans les chapitres précédents que la chimie de la solution peut impacter fortement l'altération du verre : c'est le cas du magnésium apporté par l'eau du COx, ainsi que du fer provenant de la corrosion anoxique du surconteneur métallique. De la même façon, on peut penser que la présence des espèces radiolytiquement formées par radiolyse de l'eau pourrait changer les cinétiques, voire les mécanismes, d'altération du verre déjà décrits.

Lorsque l'eau est soumise à une irradiation  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ , la molécule d'eau se décompose en nouvelles espèces chimiques selon un mécanisme appelé radiolyse (Ferradini and Jay-Gerin, 1999). La radiolyse de l'eau conduit, via un jeu de réactions chimiques, à la production d'espèces radicalaires, d'espèces ioniques et d'espèces moléculaires, dont H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Meesungnoen et al., 2002). La nature et la concentration de ces espèces dépend du rayonnement, de la composition de l'eau (eau pure, eau environnementale, pH associé), ainsi que des conditions environnantes (milieu aéré ou anoxique par exemple) (Burns et al., 1982; Kanda et al., 1996). Ces espèces sont très réactives et la plupart sont rapidement consommées, en particulier les radicaux et les ions. Certaines demeurent plus stables en solution, tel que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et peuvent interagir avec les solides en présence.



Figure 5.1 – Schéma représentant les espèces radiolytiques susceptibles de se former dans l'eau du COx sous irradiation α. Le profil du débit de dose du verre SON68 <sup>238</sup>Pu utilisé dans cette étude à la surface verre/solution est précisé d'après S. Mougnaud et al. (Mougnaud et al., 2015).

En conditions de stockage, il est attendu que la radioactivité  $\alpha$  soit prédominante lorsque l'altération aqueuse du verre débutera. D'après une simulation du dépôt d'énergie à l'interface verre/eau à l'aide du code MCNPX (**Figure 5.1**), l'irradiation  $\alpha$  est localisée dans une couche d'environ 40 µm d'épaisseur autour du monolithe de verre, et décroit exponentiellement en fonction de la distance (Mougnaud et al., 2015). Dans cette zone, les rendements primaires<sup>1</sup> des espèces formées par

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> La formation de chacune des espèces formées par radiolyse de l'eau est quantifiée par le rendement radicalaire et moléculaire primaire, exprimé dans le système international en mol.J<sup>-1</sup> mais plus généralement en nombre de molécules d'espèces primaires pour 100 eV d'énergie absorbée.

radiolyse peuvent dépendre de la composition de l'eau. Cependant, une étude sur le vieillissement de l'eau du COx sous irradiation  $\gamma$  (dose 0,05 kGy.h<sup>-1</sup> et 0,5 kGy.h<sup>-1</sup>) pendant 365 jours à 90°C a montré que la composition de cette eau reste stable au cours du temps. Néanmoins, les radicaux produits par radiolyse peuvent réagir avec les espèces en solution et former de nouvelles espèces comme des oxalates, ou formiates, du fait de la présence initiale de carbonates, ou encore des espèces radicalaires ou ioniques en présence de chlorures (Cai et al., 2001; Kelm et al., 1999)

Des études précédentes sur différents matériaux (dont le combustible ou le fer) ont montré que l'espèce radiolytique  $H_2O_2$  est une des espèces qui peut contribuer le plus, du fait de son pouvoir oxydant, à la dissolution de ces solides (Ekeroth et al., 2006; Kolthoff and Medalia, 1949; Odorowski, 2015). Le rendement primaire<sup>1</sup>  $\alpha$  de cette espèce est de 0,98 molécules pour 100 eV d'énergie déposée (Rolland, 2012). La production de  $H_2O_2$  dépend de l'activité de l'échantillon et également de la présence d'oxygène (milieu aéré ou anoxique). Il convient donc de connaître son effet sur l'altération du verre.

Dans ce chapitre, l'influence de l'irradiation sur l'altération du verre SON68, tenant compte de l'environnement de stockage, est étudiée en utilisant deux approches : la première se focalise sur l'influence de l'espèce radiolytique  $H_2O_2$  sur l'altération d'un verre SON68 non radioactif (encadré 1 sur la **Figure 5.2**), la seconde sur l'effet de l'irradiation  $\alpha$  d'un verre dopé en <sup>238</sup>Pu en présence de fer (encadré 2 sur la **Figure 5.2**).



**Figure 5.2** – Représentation schématique de la démarche expérimentale pour l'étude de l'altération d'un verre nucléaire en conditions proche du stockage. L'encadré vert représente les expériences réalisées sur l'influence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors de l'altération d'un verre SON68 non radioactif, et l'encadré rouge représente les expériences réalisées sur un verre dopé <sup>238</sup>Pu.

# 2. Altération du verre SON68 en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Différentes expériences de lixiviation du verre SON68 ont été menées dans l'eau du COx à 70°C en mode pseudo-dynamique (rapport du débit de l'eau sur surface du verre de l'ordre de 4.10<sup>-7</sup> m.j<sup>-1</sup>) pendant plusieurs mois avec des rajouts réguliers d'eau du COx (solution nominale ou solution dopée en magnésium à 685 mg.L<sup>-1</sup>) et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentré, afin de maintenir la concentration de cette espèce proche à 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Il est à noter que cette concentration reste largement supérieure à celle attendue en situation de stockage, entre 10<sup>-6</sup> et 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> (Mougnaud, 2016; Rolland, 2012). Toutes les expériences ont été réalisées dans des conteneurs Savillex<sup>®</sup> en PFA entourés d'aluminium et contenus dans un Savillex<sup>®</sup> opaque afin de limiter la dismutation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par la lumière (**Chapitre 2, section 3.2.2.**). Dans ce cas, seul le verre SON68-TC42 a été utilisé pour ces expériences et les résultats obtenus seront comparés à ceux présentés dans le **Chapitre 3**, en absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

L'altération du verre est suivie régulièrement par dosage de la solution des éléments traceurs de l'altération du verre via différentes techniques (ICP-AES, spectroscopie UV-visible, chromatographie ionique). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est également dosé régulièrement par spectroscopie UV-visible (méthode de Ghormley). La morphologie de la pellicule d'altération formée dans de telles conditions est ensuite caractérisée par microscopie électronique à la fin des expériences (MEB, MET).

## 2.1. Cinétiques d'altération du verre

Une expérience préliminaire a été réalisée sur la cinétique de dismutation du peroxyde d'hydrogène à 70°C dans l'eau du COx. Nous en avons déduit que la fréquence des ajouts nécessaires pour maintenir la concentration de cette espèce entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le système devait être de 7 jours. Cependant, lors des expériences en présence de verre, après 7 jours de lixiviation, il a été constaté que la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> atteignait la limite de détection en utilisant la méthode de Ghormley (<  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est consommé plus rapidement en présence de verre, toutes choses égales par ailleurs (ceci sera discuté à la fin de cette section). Il a donc été choisi de faire deux ajouts par semaine de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la suite des expériences en présence de verre afin de maintenir une concentration de cette espèce constamment supérieure à  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Tous les résultats d'analyse des solutions sont présentés dans l'**Annexe 3**. Pour rappel, l'évolution de la concentration des éléments traceurs de l'altération (bore, lithium et sodium) permet de suivre les cinétiques d'altération du verre en calculant les pertes de masse normalisées. Étant donné qu'elles présentent globalement la même évolution, seul les résultats issus de l'analyse du bore sont présentés dans la suite de ce chapitre.

Tout d'abord, les résultats obtenus en eau pure en présence ( $H_2O_2$  EP) et absence (EP-S et EP-R) de peroxyde d'hydrogène sont comparés. Les évolutions temporelles de la perte de masse normalisée du verre sont présentées dans la **Figure 5.3**. Il est ainsi possible d'observer que les relâchements en bore sont similaires pour les différents systèmes en eau pure. Ainsi, aux incertitudes près, les vitesses résiduelles calculées à partir de ces données sont semblables dans les trois cas, de l'ordre de 2,5.10<sup>-4</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> (**Tableau 5.1**). Ceci nous montre donc que  $H_2O_2$  n'a pas d'influence sur l'altération du verre en eau pure, bien qu'il soit consommé plus vite en présence de verre.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux présentés par S. Rolland dans lesquels la présence de peroxyde d'hydrogène (entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) ne semble pas perturber les propriétés protectrices du gel formé lors de l'altération d'un verre borosilicaté simplifié (5 oxydes) en eau pure (Rolland, 2012).

Plusieurs explications peuvent appuyer ces résultats. Dans ces conditions, la précipitation de peroxyde de calcium qui pourrait changer les propriétés protectrices du gel n'est pas possible compte tenu du pH de l'expérience (pH  $\approx$  9,3), la précipitation de peroxyde de calcium n'étant possible que pour un pH hyperalcalin d'environ 13 (Bouniol et al., 1999). De plus, il a été montré que le potentiel d'oxydoréduction a peu d'effet sur l'altération des verres dans ces conditions (eau pure) (Jantzen, 1992). Même si H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un pouvoir oxydant, il est de ce fait logique qu'il n'impacte pas l'altération du verre dans l'eau pure.



**Figure 5.3** – Évolution de la perte de masse normalisée du verre calculée à partir du bore pour les expériences EP-R, EP-S et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> EP dans lesquelles le verre SON68 est altéré dans l'eau du COx en mode statique à 70°C.

Vitesse d'altération (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )		r <sub>B</sub>	r <sub>Li</sub>	r
EP-S	Entre 85 et 224 jours	<b>(1,7 ± 0,4) × 10</b> <sup>-4</sup> (PR = 0,93)	<b>(2,0 ± 0,3)</b> × <b>10</b> <sup>-4</sup> (PR = 0,97)	$(1,9\pm0,4)\times10^{-4}$
EP-R	Entre 85 et 216 jours	<b>(3,0 ± 0,4) × 10</b> <sup>-4</sup> (PR = 0,94)	<b>(3,2 ± 0,4)</b> × <b>10</b> <sup>-4</sup> (PR = 0,93)	$(3,1\pm0,6)\times10^{-4}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EP	Entre 85 et 230 jours	<b>(2,1 ± 0,2) x 10</b> <sup>-4</sup> (PR = 0,95)	<b>(2,3 ± 0,2) x 10</b> <sup>-4</sup> (PR = 0,97)	(2,2 ± 0,3) x 10 <sup>-4</sup>

**Tableau 5.1** – Vitesse résiduelle d'altération du verre SON68 calculée à partir du bore,  $r_B$ , et du lithium,  $r_{Li}$ , et valeur moyenne r en g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> dans l'eau pure à 70°C. Le coefficient de corrélation linéaire de Pearson est présenté pour chaque vitesse d'altération calculée (PR).



Figure 5.4 – Évolution des pertes de masse normalisées en bore (haut), du pH (milieu) et de la concentration en magnésium (bas) au cours du temps pour les expériences  $H_2O_2$  COx dopée,  $H_2O_2$  COx non dopée et COx-R2.

Néanmoins, une comparaison entre les résultats obtenus dans l'eau du COx en présence et absence de  $H_2O_2$  a été faite afin d'observer le comportement du verre quand la concentration en  $H_2O_2$  est assez élevée et l'apport de magnésium continu. La **Figure 5.4** présente les évolutions au cours du temps des pertes de masse normalisées en bore, du pH du lixiviat et de la concentration en magnésium.

Contrairement à ce qui a été observé dans l'eau pure, la présence de  $H_2O_2$  modifie l'altération du verre dans l'eau du COx. En effet, l'évolution de la perte de masse normalisée en bore se stabilise très rapidement lors de l'utilisation de l'eau du COx dopée en magnésium ( $H_2O_2$  dopée) et non dopée en magnésium ( $H_2O_2$  non dopée). De même, le pH se stabilise à une valeur de 8,2 - 8,3 dès les premiers jours d'altération alors que le magnésium est plus rapidement consommé (dès le premier jour pour l'expérience  $H_2O_2$  COx non dopée). Dans un premier temps, on peut se demander pourquoi dans ces expériences le pH augmente dès le début.

Cette augmentation plus importante du pH pourrait s'expliquer, d'une part, par la décomposition de  $H_2O_2$  dans la solution. Ceci entraînerait la formation de HO<sup>-</sup> dans la solution et ainsi favoriserait l'augmentation du pH (Hiroki and LaVerne, 2005). D'autre part, la seule différence entre les expériences en présence et absence de  $H_2O_2$  est le dispositif expérimental (Savillex<sup>®</sup> PFA vs réacteur étanche en acier inoxydable). Étant donné que ce type de conteneur n'est pas étanche aux gaz, cette différence de pH pourrait s'expliquer par un échange de  $CO_2$  entre la solution et l'atmosphère, induisant ainsi une diminution de la teneur en carbonates dans la solution et une augmentation du pH. Ceci a été confirmé en faisant des calculs d'équilibre thermochimique à partir du logiciel CHESS (base de données ThermoChimie ANDRA) (Giffaut et al., 2014; Van der Lee, 1998; Van der Lee et al., 2003), dans lesquels une diminution des espèces carbonatées entraîne une augmentation du pH de la solution. De plus, ceci est en bon accord avec l'expérience en eau du COx réalisée en mode statique (COx-S) au cours de laquelle le pH se stabilise à une valeur proche de 8,2 dès les premiers jours d'altération. On peut donc penser que la différence de pH entre les expériences en présence et en absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut être principalement due au dispositif expérimental.

(g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )		r <sub>B</sub>	r <sub>Li</sub>	r
COx-S	Entre 85 et 224 jours	(3,7 ± 0,3) × 10 <sup>-4</sup> (4,8 ± 0,2) × 10 <sup>-4</sup> (PR = 0,98)(PR = 0,99)		$(4,3\pm0,3)\times10^{-4}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> COx non dopée	Entre 119 et 212 jours	(6,0 ± 0,4) × 10 <sup>-4</sup> (PR = 0,99)	ND	(6,0 ± 0,4) × 10 <sup>-4</sup>
COx-R2	Entre 150 et 238 jours	<b>(6,2 ± 0,4) × 10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,99)	<b>(6,8 ± 0,4) × 10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,99)	$(6,5\pm0,4) \times 10^{-3}$
H₂O₂ COx dopée	Entre 150 et 238 jours	<b>(6,2 ± 0,2) × 10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,99)	<b>(6,5 ± 0,2) × 10</b> <sup>-3</sup> (PR = 0,99)	(6,35 ± 0,2) x 10 <sup>-3</sup>

Tableau 5.2 – Vitesse résiduelle d'altération du verre SON68 calculée à partir du bore, r<sub>B</sub>, et du lithium, r<sub>Li</sub>, et valeur moyenne r en g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> dans l'eau du COx à 70°C selon l'expérience prise en compte. Le coefficient de corrélation linéaire de Pearson est présenté pour chaque vitesse d'altération calculée (PR). « ND » représente les données non déterminées.

Les vitesses résiduelles ont été comparés à celles présentées dans le **Chapitre 3** lors de l'altération du verre en eau du COx. On peut voir que les vitesses d'altération du verre en mode pseudo-dynamique

Vitana dialtánation

en présence et absence de  $H_2O_2$  sont du même ordre de grandeur (d'environ 6,4 x 10<sup>-3</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>). En mode pseudo-dynamique avec une eau du COx non dopée et en présence de  $H_2O_2$ , la vitesse d'altération du verre est légèrement supérieure à celle obtenue en mode statique, mais reste toujours au même ordre de grandeur. Ceci est sûrement dû à une faible augmentation de la quantité de magnésium disponible en solution liée au renouvellement de la solution. Ces faibles différences nous montrent donc que la présence en  $H_2O_2$  ne semble globalement pas avoir une influence sur la vitesse d'altération du verre.

## 2.2. Morphologie de la couche d'altération

À la fin de chaque expérience, la poudre de verre a été observée au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope électronique en transmission (MET), couplés à des analyses EDS. Des analyses supplémentaires ont été réalisées par DRX. Cependant, celles-ci ne sont pas présentées en raison de l'absence de pic(s), du fait de la faible cristallinité des minéraux formés.

L'observation directe des grains altérés dans les expériences en eau pure, en présence ou absence de  $H_2O_2$ , montrent une faible quantité de phyllosilicates formés de façon uniforme à la surface des grains de verre, usuellement observés (Frugier et al., 2008; Gin et al., 2013; Mitsui and Aoki, 2001). Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus sur les analyses de solution, dans lesquelles aucune différence de composition n'est observée en présence ou absence de  $H_2O_2$  en eau pure.





Sur les grains altérés en présence de  $H_2O_2$  et avec un renouvellement de la solution en eau du COx dopée en magnésium, la formation de phyllosilicates à la surface du verre a été mise en évidence. Des zones enrichies en magnésium ont été observées (**Figure 5.6**), sûrement en raison d'une précipitation locale plus importante de ces phases. Ceci est en bon accord avec les résultats des analyses de solution pour lesquelles le magnésium est totalement consommé et le pH est favorable à la précipitation de ces phases dès le début de l'expérience. Cette consommation en magnésium peut donc être attribuée à la précipitation de silicates magnésiens, comme décrit dans le **Chapitre 3**.



**Figure 5.6** – Observation directe d'un grain de verre SON68 altérée dans l'eau du COx et en présence de peroxyde d'hydrogène à 70°C. Dans ce cas, le renouvellement de la solution a été réalisée avec de l'eau du COx dopée en magnésium.

La **Figure 5.7** montre les clichés MEB obtenus sur la tranche de la poudre de verre SON68 altérée dans l'eau du COx en présence de  $H_2O_2$ . Selon le grain observé, l'épaisseur de la couche d'altération est différente : cette valeur varie entre une épaisseur inférieure à la limite de détection du MEB (< 300 nm) jusqu'à une valeur de 6 µm, ce qui pourrait suggérer des hétérogénéités de la composition du fluide dans le réacteur et par conséquent, de l'altération du verre. Des analyses MET ont donc été réalisées sur un grain fortement altéré afin de mieux étudier la structure et la composition du gel d'altération du verre et de ces phases secondaires. Cet échantillon a été comparé à un échantillon de verre altéré dans les mêmes conditions, mais en absence de  $H_2O_2$ .



**Figure 5.7** – Clichés MEB des grains de verre SON68 altérés à 70°C dans l'eau du COx en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec un renouvellement de la solution en eau du COx dopée en magnésium (685 mg.L<sup>-1</sup>) pendant 222 jours.

Tout d'abord, la couche d'altération du verre SON68-TC42 altéré dans l'eau du COx en absence de  $H_2O_2$ a été analysée par MET. La **Figure 5.8** montre que lors de l'altération de ce verre, les phases secondaires de silicates de magnésium précipitent en consommant le silicium du gel et en créant ainsi des pores plus grands dans le gel. Ceci est conforme aux observations MET du verre SON68-T7 (**Chapitre 3**). Par contre, ces images montrent également une épaisseur du gel d'altération d'environ 800 nm alors que, d'après les résultats obtenus à partir des relâchements du bore en solution, cette épaisseur devrait être d'environ 450 nm. Il est important de noter que cette zone ne représente qu'une zone restreinte de l'échantillon. D'après les images MEB obtenues sur l'échantillon altéré en absence de  $H_2O_2$ , des différences importantes de l'épaisseur de la couche d'altération n'ont pas été mis en évidence contrairement à la poudre de verre altérée en présence de  $H_2O_2$ . Ainsi, dans ce cas, cette différence peut s'expliquer par le choix d'un grain légèrement plus altéré que la moyenne.



**Figure 5.8** – Observation MET de la couche d'altération du verre SON68-TC42 altéré à 70 °C dans l'eau du COx avec renouvellement de la solution en eau du COx dopée en magnésium (685 mg.L<sup>-1</sup>) pendant 252 jours. Tableau représentant le pourcentage molaire par élément du verre sain (1), le gel d'altération (2) et les phases secondaires (3).

En ce qui concerne l'échantillon altéré dans l'eau du COx en présence de  $H_2O_2$  et avec un renouvellement de la solution en eau du COx dopée en magnésium, la couche d'altération du verre semble avoir la même morphologie que celle formée en l'absence de  $H_2O_2$  (**Figure 5.9**) : il est possible de distinguer le verre sain, le gel d'altération et les phases secondaires. Même si les résultats obtenus par EDS sont qualitatifs, il semble que la composition des phases secondaires soit la même qu'en absence de  $H_2O_2$ .

Un gradient de porosité des phases secondaires au verre sain n'a pas été mis en évidence dans ce cas. Ceci pourrait s'expliquer par la préparation de l'échantillon par FIB, qui dans ce cas a donné une lame plus épaisse, rendant difficile l'observation de la porosité.



**Figure 5.9** – Observation MET d'un grain de verre SON68 altéré dans l'eau du COx en présence de  $H_2O_2$  et avec des renouvellements de la solution en eau du COx dopée en magnésium pendant 222 jours.

L'épaisseur d'altération du gel obtenu par MET dans ces conditions montrent une couche d'altération du verre d'environ 2,4  $\mu$ m d'épaisseur, dont 1,7  $\mu$ m correspondent au gel d'altération et 700 nm correspondent aux phases secondaires. D'après les résultats obtenus par relâchement en bore, l'altération du verre est de l'ordre de 600 nm, valeur 2,7 fois inférieure à celle obtenue par les observations MET. Ces résultats sont donc en bon accord avec les observations MEB. En effet, certains grains sont plus altérés que d'autres, induisant ainsi une altération hétérogène du verre. Ces différences pourraient s'expliquer par une réaction locale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la surface du verre. Les ajouts étant réalisés du même côté du Savillex<sup>®</sup> PFA, ceci aurait pu entraîner une réaction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plus important sur les grains à la surface que sur les grains au fond du réacteur (**Figure 5.10**).



**Figure 5.10** – Schéma représentant la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> située principalement à la surface des grains proches de la tête du réacteur. Cette espèce peut ne pas interagir avec les grains situés au fond du réacteur.

En effet, d'après les analyses de solution en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la décomposition de cette espèce est plus importante en présence du verre SON68 qu'en absence de celui. La littérature indique que la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est plus importante à la surface de certains oxydes (Hiroki and LaVerne, 2005; Lousada and Jonsson, 2010; Suh et al., 2000), la vitesse de décomposition de cette espèce dépendant de la nature de l'oxyde. Les études proposent que la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se produit par la formation de radicaux HO<sup>-</sup> qui peuvent être sorbés à la surface de l'oxyde. Cependant, il a été vu qu'en eau pure, la présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'a pas d'impact sur l'altération du verre. Même si ces réactions ont lieu, leur effet sur les propriétés du gel est négligeable.

Cependant, la décomposition de  $H_2O_2$  à la surface du gel, lors de chaque ajout, pourrait favoriser localement une précipitation plus importante de phases secondaires Mg-Si. Dans ce cas, la précipitation de ces phases entraînerait une consommation plus importante de silicium et ainsi une altération du verre plus importante localement. Ceci pourrait expliquer que certains grains soient plus altérés que la moyenne attendue en l'absence de  $H_2O_2$ . Cependant, d'après les résultats obtenus sur les expériences présentées dans cette étude et vu l'absence de données dans la littérature, cette hypothèse reste à confirmer.

#### 2.3. Bilan sur l'effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'altération du verre

Dans cette partie, l'effet de  $H_2O_2$  sur l'altération du verre a été étudié sur un verre de référence SON68 non radioactif, à 70°C, dans le régime de vitesse résiduelle, et il a été démontré que la décomposition de cette espèce est plus importante en présence du verre.

Globalement, l'altération du verre SON68 dans l'eau pure ne semble pas être impactée par la présence de  $H_2O_2$ . De même, dans l'eau du COx avec un renouvellement de solution dopée en magnésium, globalement, la vitesse d'altération du verre est du même ordre de grandeur en présence ou en absence de  $H_2O_2$ . Cependant, l'altération du verre est différente selon le grain observé, montrant ainsi qu'un effet local de  $H_2O_2$  est possible. D'après les résultats obtenus sur la référence en eau pure, on peut en déduire que la décomposition de  $H_2O_2$  à la surface du gel d'altération favorise la précipitation de silicates magnésiens, induisant ainsi une consommation totale du magnésium et une altération du verre plus importante. Par contre, nous ne pouvons apporter plus de précision sur la nature du mécanisme sous-jacent. Néanmoins, d'après ces résultats, même pour des concentrations très élevées en  $H_2O_2$  (environ  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> contre  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> attendus en stockage), cette espèce n'a pas d'impact significatif sur l'altération du verre en régime résiduel dans la géométrie considérée (poudre de verre générant un fort rapport S/V).

Toutefois, dans la géométrie du stockage géologique profond, la formation de  $H_2O_2$  aura lieu proche de la surface du verre. Même si les concentrations seront globalement plus faibles que celle testée ici, ceci pourrait localement augmenter la précipitation de silicates magnésiens, et ainsi l'altération du verre. Dans ce cas, la quantité de magnésium disponible en solution serait le facteur limitant l'altération du verre. Afin de mieux quantifier cet effet, il serait important de continuer les caractérisations du solide de l'essai dans lequel une eau de COx non dopée est utilisée (expérience  $H_2O_2$  COx non dopée).

Il est important donc de comprendre les mécanismes mis en jeu dans ces expériences et pour cela des expériences, ainsi que des analyses supplémentaires doivent être réalisées. D'une part, une expérience similaire pourrait être mise en place pour réaliser, en fin d'essai, une coupe verticale de l'empilement des grains après congélation et lyophilisation. Ceci permettrait d'observer s'il existe des variations d'épaisseur de la couche d'altération du verre en fonction de la distance à la solution surnageante. D'autre part, une expérience complémentaire en utilisant un monolithe de verre en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permettrait de se focaliser sur la surface de la couche d'altération du verre et mieux la caractériser.

Le **Chapitre 4** a montré que la précipitation de silicate magnésien est inhibée lors de la présence de fer en solution par la formation de silicates de fer. Dans cette étude, la présence de  $H_2O_2$  à la surface du verre semble favoriser la précipitation de silicate magnésiens, mais cette espèce est également connue pour avoir un impact sur le degré d'oxydation du fer (Winterbourn, 1995). Si les équilibre Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> sont modifiés, les phases pouvant se former peuvent différer et ainsi, l'impact du fer sur l'altération du verre pourrait être différent.

# 3. Altération du verre SON68 dopée $\alpha$ en conditions proche du stockage

Dans cette ultime étude, nous nous intéressons à l'effet de l'irradiation  $\alpha$  sur l'altération du verre dans l'eau du COx et en présence de fer. Dans ce cas, un verre de type SON68 dopé en <sup>238</sup>Pu avec un débit de dose d'environ 3,4 kGy.h<sup>-1</sup> a été utilisé. Ce débit de dose est du même ordre de grandeur que celui attendu en conditions de stockage si l'eau arrive au contact du verre après quelques centaines d'années (**Chapitre 1, Figure 1.1**). Il est important de noter que ce verre ne présente pas de dose cumulée significative, qui aurait pu modifier sa structure et donc sa réactivité (Mougnaud et al., 2018), et ainsi, seule l'influence du débit de dose est étudiée.

Par ailleurs, une géométrie légèrement différente de celle présentée dans le **Chapitre 4** a été conçue pour ces expériences. Un monolithe de verre de dimensions 12x12x3 mm poli sur une seule grande face a été placé à 80 µm d'une lame de fer de dimensions 12x12x0,125 mm, la face polie étant placée du côté de la lame de fer. Cette géométrie ne permet pas une irradiation directe du fer, le parcours moyen des particules  $\alpha$  dans l'eau étant de 40 µm maximum (**Figure 5.1**). Elle permet toutefois d'étudier un système dans lequel les espèces produites par radiolyse de l'eau seront confinées entre les deux matériaux. Ces assemblages ont été lixiviés à 70°C pendant 34 et 104 jours. À la fin de chaque expérience, le lixiviat a été filtré à 0,45 µm et ultra-filtré à 0,02 µm. Deux expériences complémentaires de référence ont été réalisées sur le verre SON68 non radioactif dans les mêmes conditions et avec la même géométrie. Toutes ces expériences ont été préparées dans une boite à gants inertée (cf. **Chapitre 2, section 3.3.3**.). Au début et à la fin de chaque expérience, la solution a été analysée par différentes techniques (ICP-AES, chromatographie ionique, radiométrie). Il est à noter que des caractérisations du solide (Raman, MEB-EDS) ont été effectuées uniquement sur l'assemblage lixivié pendant 104 jours.

### 3.1. Altération du verre non radioactif

Les résultats obtenus sur les références non radioactives vont tout d'abord être présentés et comparés à ceux réalisés dans le **Chapitre 4**. Par soucis de simplification, seules les caractérisations du solide vont être comparées dans cette section.

### 3.1.1. Couche d'altération du verre

Des observations par MEB ont été réalisées sur les assemblages Verre – Fer de référence, lixiviés pendant 34 et 104 jours, afin de mesurer l'épaisseur moyenne de la couche d'altération du verre dans les milieux confiné et dilué. Dans le milieu confiné, la couche d'altération du verre a une épaisseur de 1,6  $\pm$  0,3  $\mu$ m après 34 jours de lixiviation, et 2,1  $\pm$  0,2  $\mu$ m après 104 jours. Ces résultats sont en bon accord à ceux obtenus lors de la lixiviation du verre SON68 non radioactif en présence de fer avec des pastilles de plus grande taille (cf. **Chapitre 2, Tableau 2.8**). Cependant, en ce qui concerne l'altération du verre dans le milieu dilué, l'épaisseur de la couche d'altération du verre varie fortement selon la zone observée. Ceci est sûrement dû à la forte rugosité initiale de la surface (non polie). Les mesures vont de 3 à 6  $\mu$ m après 34 jours d'altération et de 5 à 12  $\mu$ m après 104 jours de lixiviation (**Figure 5.11** et **Tableau 5.3**).



**Figure 5.11** – Observations MEB des assemblages Verre – Fer altéré dans l'eau du COx pendant 34 et 104 jours à 70°C (VFe Ref). Selon le milieu observé, l'échelle varie selon la zone observée.

167

Échantillon	Milieu confiné	Milieu dilué		
VFe 70 – 30	17+03.00	35+05um		
(Chapitre 4)	1,7 ± 0,5 μm	3,5 ± 0,5 μm		
VEo Rof 3/	16+03.00	entre 3 et 6 µm		
VIE KEI 54	1,0 ± 0,5 μm	(surface non polie)		
VFe 70 – 105	2.0 + 0.4 µm	60+09um		
(Chapitre 4)	2,0 ± 0,4 μm	0,0 ± 0,9 μm		
VEo Rof 10/	21+02.00	entre 5 et 12 μm		
VIC NEI 104	2,1 ± 0,2 μπ	(surface non polie)		

Tableau 5.3 – Comparaison des épaisseurs de la couche d'altération du verre non radioactif dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué pour les expériences en présence d'une lame de fer après 30 (VFe 70 – 30) et 105 jours (VFe 70 – 105) de lixiviation à 70°C dans l'eau du COx (Chapitre 4) et pour les expériences de référence non radioactives lixiviées pendant 34 (VFe Ref 34) et 104 jours (VFe Ref 104) à 70°C dans l'eau du COx.

Des observations MET de la couche d'altération du verre lixivié dans le milieu confiné ont aussi été réalisées. À ces deux échéances, on peut distinguer le gel d'altération des phases secondaires et noter une incorporation importante du fer dans cette couche. La teneur en fer dans la couche d'altération diminue de la surface externe vers le verre sain (**Figure 5.12** et **Figure 5.13**). Les analyses EDS montrent un gel appauvri en sodium, silicium et aluminium, mais enrichi en fer. Les phases secondaires, quant à elles, présentent deux compositions différentes : d'une part, une fine couche à la surface du gel a été mise en évidence, contenant principalement du fer et du silicium dont le ratio molaire Fe:Si est d'environ 1 avec des faibles quantités d'aluminium et des traces en calcium et sodium. D'autre part, une deuxième zone de phases secondaires plus abondantes à la surface est observée, contenant principalement du fer et du silicium et un rapport Fe:Si d'environ 1,1.



**Figure 5.12** – Cartographie d'une lame FIB de la couche d'altération du verre du milieu confiné de l'assemblage Verre – Fer de référence, lixivié pendant 34 jours dans l'eau du COx à 70°C.



**Figure 5.13** – Cartographie d'une lame FIB de la couche d'altération du verre du milieu confiné de l'assemblage Verre – Fer de référence, lixivié pendant 104 jours dans l'eau du COx à 70°C. La couche d'altération est détachée du verre sain.

Des observations MET de la couche d'altération du verre SON68 dans le milieu dilué, ont aussi été réalisées sur l'échantillon lixivié pendant 104 jours. Dans ce cas, la couche d'altération est divisée en trois zones comme observé dans le **Chapitre 4** sur l'échantillon lixivié à 90°C pendant 105 jours (cf. **Chapitre 4, section 2.4., Figure 4.10**) : une première zone à côté du verre sain contenant le gel d'altération, une deuxième zone mixte contenant le gel d'altération et des phases secondaires et une troisième zone à la surface, ne contenant que des phases secondaires. Les analyses EDS confirment

que la quantité de fer diminue des phases secondaires vers le verre sain. De plus, selon la zone observée, le rapport Fe:Si diminue de 1,1 dans les phases secondaires à 0,3 dans le gel. Enfin, dans la zone mixte, on peut observer des précipités de terres rares contenant principalement du phosphore et du néodyme.



**Figure 5.14** – Clichés MET (en haut) de la lame FIB fabriquée au niveau de la couche d'altération du verre du milieu dilué de l'échantillon Verre – Fer de référence, lixivié à 70°C pendant 104 jours. Les images MET (milieu) montrent les différentes zones observées : gel, gel + phases secondaires et phases secondaires. Les résultats semi-quantitatifs (%.mol) par EDS des différents éléments sont présentés dans le tableau (bas).

En conclusion, dans cette géométrie modifiée, les résultats obtenus sur la couche d'altération du verre dans le milieu confiné et dans le milieu dilué sont en bon accord avec ceux obtenus dans le **Chapitre 4**. Même si la taille des échantillons de verre et de fer change, leur comportement demeure le même dans le milieu confiné.

### 3.1.2. Corrosion du fer

Les observations par MEB des assemblages Verre – Fer ont mis en évidence des précipités à la surface du fer dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué (**Figure 5.15**). La quantité de ces précipités augmente au cours du temps, ce qui est en bon accord avec les résultats présentés dans le **Chapitre 4**. De plus, la surface du fer exposée au milieu dilué est plus corrodée que celle exposée au milieu confiné. Les analyses EDS montrent que ces phases sont riches en oxygène calcium et/ou fer avec des faibles concentrations en silicium. Des analyses supplémentaires en spectroscopie Raman ont été ainsi réalisées sur ces phases et les deux minéraux qui ont principalement été identifiés sont la sidérite et l'aragonite, comme présenté précédemment dans le **Chapitre 4** (cf. **Chapitre 4, section 2.2.1.**).





Figure 5.15 – Clichés MEB obtenus sur la section polie de l'assemblage Verre – Fer (VFe Ref) lixivié dans l'eau du COx pendant 104 jours à 70°C. Spectres Raman obtenus sur différentes zones du fer corrodé.



**Figure 5.16** – Cartographie d'une lame FIB préparée sur la face corrodée du fer du milieu confiné de l'assemblage de référence Verre – Fer lixivié pendant 34 jours à 70°C.

Des observations par MET ont été réalisées sur des lames FIB obtenues sur le fer corrodé dans le milieu confiné des assemblages lixiviés pendant 34 et 104 jours (Figure 5.16 et Figure 5.17). Ceci nous a permis d'obtenir des informations supplémentaires sur les précipités formés proche du fer, par rapport aux données présentées dans le **Chapitre 4**. Les produits de corrosion formés à ce niveau sont principalement constitués de fer et d'oxygène avec des faibles quantités en sodium et silicium. D'autre part, une zone contenant une forte quantité de silicium est mise en évidence dans ces deux échantillons. Ces zones sont constituées principalement de fer et silicium avec un ratio Fe:Si de 0,9 et contiennent de faibles quantités en sodium. Ce résultat est important et nouveau car il montre que les

silicates de fer ne se forment pas uniquement à la surface du verre. De plus, sur l'échantillon lixivié pendant 34 jours, un précipité riche en calcium a été mis en évidence. En effet, celui-ci a été identifié comme l'aragonite grâce à des analyses de diffraction des électrons par MET. Ceci corrobore les résultats obtenus par spectroscopie Raman.



Elément %.mol	ο	Na	Al	Si	Са	Fe
1	2,4	0,2	-	0,5	-	97
2	66,0	3,8	0,3	15,0	0,1	13,9
3	72,4	1,8	0,1	1,6	-	23,4

**Figure 5.17** – Cartographie d'une lame FIB préparée sur la face corrodée du fer du milieu confiné de l'assemblage de référence Verre – Fer lixivié pendant 104 jours à 70°C.

Les assemblages de référence (VFe Ref) montrent des résultats similaires à ceux obtenus sur les assemblages présentés dans le **Chapitre 4**, soit du côté verre ou du côté fer dans le milieu confiné. En effet, dans le milieu confiné, les épaisseurs mesurées de la couche d'altération du verre sont du même ordre de grandeur dans ces deux géométries. Malgré le fait que le verre ne soit poli que sur une face, les résultats du milieu dilué demeurent tout de même qualitativement similaires. De plus, les

observations par MET nous ont permis d'obtenir des informations complémentaires sur les précipités formés proche du fer et avec l'observation de silicates de fer. On peut donc en conclure que les résultats obtenus sur ces deux géométries sont comparables.

### 3.2. Altération du verre radioactif

Dans cette section nous comparons les résultats obtenus sur les assemblages Verre dopé <sup>238</sup>Pu – Fer, à ceux réalisés avec le verre de référence non radioactif.

### 3.2.1. Évolution des éléments en solution

Il convient tout d'abord de noter qu'à la fin de chaque expérience sur le verre dopé en <sup>238</sup>Pu, des pertes de solution ont été constatées, alors que pendant les expériences sur le verre non radioactif le volume de la solution était le même au début et à la fin de l'expérience. En effet, dans l'expérience sur 34 jours de lixiviation, cette perte est due à la présence d'un liner et l'évaporation et la condensation de l'eau sur les rebords de celui-ci. Par contre, dans l'expérience sur 104 jours de lixiviation, cette perte est due à un défaut d'étanchéité du pot. Néanmoins, étant donné que les expériences ont été réalisées dans une boîte à gants inertée ([O2] < 1 ppm) dans un pot demeurant en surpression, on considère que la lixiviation s'est tout de même déroulée dans un milieu anoxique et réducteur. Le **Tableau 5.4** présente les résultats obtenus par analyse de la solution. Ces résultats sont présentés en mmol afin de s'abstenir de la perte de la solution. La comparaison entre solutions filtrées et ultra-filtrées montre qu'il n'y a pas eu de formation de colloïdes en solution.

Dans les conditions de cette étude, le magnésium n'est pas consommé ni en présence du verre <sup>238</sup>Pu ni lors de l'altération du verre de référence. Par contre, le silicium est fortement consommé dans les deux expériences, mais en présence du verre <sup>238</sup>Pu, après 104 jours de lixiviation la quantité de matière en solution est inférieure à la limite de détection. Le silicium semble donc plus consommé sous irradiation qu'hors irradiation. En ce qui concerne le fer, la quantité en solution suit le même comportement sous irradiation et hors irradiation. En effet, après 34 jours de lixiviation, celle-ci augmente légèrement et puis elle diminue. Ce phénomène a déjà été observé dans le **Chapitre 4** et est dû à un fort relâchement de fer en solution lors de la corrosion de la lame de fer au début de l'expérience. D'autre part, le strontium et le calcium sont plus fortement consommés lors de l'altération du verre <sup>238</sup>Pu qu'avec le verre de référence. La consommation de ces éléments pourrait s'expliquer par leur précipitation en solution et/ou incorporation dans la couche d'altération du verre. De plus, il est à noter que le pH est une unité pH supérieure avec le verre radioactif par rapport au milieu de référence.

Solution initiale <sup>238</sup>Pu VFe – 34 j <sup>238</sup>Pu VFe – 104 j VFe Ref – 34 j VFe Ref – 104 j

Si	17,8 ± 0,8	3,7 ± 0,2	< 0,5	2,9 ± 0,2	1,9 ± 0,1
В	-	4,7 ± 0,5	10,3 ± 0,4	6,4 ± 0,3	13 ± 1
Li	-	4,3 ± 0,2	4,3 ± 0,1	3,0 ± 0,1	5,2 ± 0,1
Fe	-	13 ± 1	2,3 ± 0,9	18,3 ± 1	10 ± 1
Na	1230 ± 30	1190 ± 40	1226 ± 40	1253 ± 30	1262 ± 29
Ca	298 ± 20	220 ± 13	90 ± 12	240 ± 10	221 ± 9
Mg	99 ± 3	89 ± 3	91 ± 3	97 ± 3	94 ± 3
Sr	6,2 ± 0,5	4,4 ± 0,5	1,6 ± 0,4	4,9 ± 0,4	4,4 ± 0,4
pH²⁰℃	6,3 ± 0,2	7,7 ± 0,1	8,2 ± 0,1	7,2 ± 0,1	7,2 ± 0,1

**Tableau 5.4** – Composition de la solution initiale en mmol et quantité de matière (mmol) des différents éléments en solution lors de l'altération du verre SON68 <sup>238</sup>Pu dans l'eau du COx en présence d'une lame de fer pendant 34 et 104 jours à 70°C, ainsi que celles des références non radioactives.

D'après ces résultats, en considérant les éléments traceurs (B, Li), il est possible de calculer les épaisseurs équivalentes moyennes de verre altéré. Pour l'échéance 34 jours en milieu radioactif, les épaisseurs équivalentes en bore et lithium sont différentes, ce qui semble peu réaliste. En effet, si on ne considère que les résultats obtenus à partir du lithium, l'épaisseur de la couche d'altération du verre serait la même après 34 et 104 jours d'altération, alors que les résultats en bore montrent une augmentation de l'altération du verre au cours du temps. On considèrera donc que la valeur de la concentration en lithium à 34 jours est erronée. Ainsi, seuls les résultats en bore seront exploités dans la suite de ce chapitre.

D'après les résultats obtenus en suivant les relâchements en bore, la dissolution du verre est globalement identique pour le verre dopé en <sup>238</sup>Pu ou le verre de référence. En effet, après 34 jours de lixiviation, dans les deux cas, l'épaisseur moyenne du verre altéré est d'environ 1,2  $\mu$ m alors qu'après 104 jours de lixiviation, elle est d'environ 2,5  $\mu$ m. Cependant, ces résultats donnent uniquement une vision globale du comportement de ces échantillons de verre. Des caractérisations du solide sont nécessaires pour appréhender d'éventuelles différences à une échelle plus fine.

	<sup>238</sup> Pu VFe – 34 j	<sup>238</sup> Pu VFe – 104 j	VFe Ref – 34j	VFe Ref – 104 j
Épaisseur (µm) Bore	1,1 ± 0,2	2,3 ± 0,3	1,3 ± 0,2	2,6 ± 0,3
Épaisseur (µm) Lithium	2,8 ± 0,3	2,6 ± 0,3	1,6 ± 0,2	2,9 ± 0,3

**Tableau 5.5** – Épaisseurs moyennes de la couche d'altération du verre dans les expériences Verre SON68<sup>238</sup>Pu – Fer pendant 34 et 104 jours de lixiviation dans l'eau du COx à 70°C ainsi que dans les expériences de référence. Ces valeurs ont été obtenues par le relâchement en bore dans la solution.

### 3.2.2. Comportement du plutonium

Le relâchement en plutonium du verre dopé en <sup>238</sup>Pu a été mesuré par spectrométrie  $\alpha$  dans les deux expériences. Les calculs sont basés sur les mesures obtenues sur les isotopes <sup>239</sup>Pu et <sup>240</sup>Pu (représentant 60 % de la masse élémentaire du verre d'après le logiciel de décroissance isotopique CALDERA, **Chapitre 2, section 2.2.1.**).

Notons que lors des analyses du plutonium dans le lixiviat (solution brute, filtrée ou ultra-filtrée), la mesure ne dépasse pas la limite de détection de cette technique d'analyse (LD = 1 Bq.mL<sup>-1</sup>), ce qui signifie que le plutonium est très peu présent dans la solution dans ces conditions (quel que soit sa forme, soluble ou non). Cependant, les solutions de rinçages acides des parois du réacteur contiennent une forte activité en plutonium, ce qui montre que cet élément s'est principalement sorbé sur les parois du pot en titane au cours de l'expérience.

On peut remarquer que la quantité totale en plutonium augmente avec la durée de la lixiviation, ce qui signifie que cet élément est relâché de façon croissante au cours du temps, comme les autres éléments du verre tels que le bore et le lithium.

	34 jours	104 jours	
Lixiviat à la fin de l'expérience	< 2,3.10 <sup>-11</sup> mol	< 4,5.10 <sup>-11</sup> mol	
Rinçage des parois du réacteur	9,6.10 <sup>-10</sup> mol	8,7.10 <sup>-9</sup> mol	

 Tableau 5.6 – Quantité de matière dans le lixiviat à la fin des expériences comparée à celle obtenue

 lors des rinçages acides du pot de lixiviation.

Afin de comparer les relâchements en éléments traceurs à ceux du plutonium, le facteur de rétention du plutonium dans la pellicule d'altération du verre a été calculé à partir de la quantité totale sorbée sur les parois du réacteur et du relâchement en bore en solution à la fin de l'expérience à partir de l'équation suivante :

$$FR (en \%) = 100 \times \left(1 - \frac{PMN(Pu)}{PMN(B)}\right)$$
 Équation 5.1

Plutonium total

D'après ces calculs, le taux de rétention est de 98 % après 34 jours de lixiviation et de 90 % après 104 jours de lixiviation. Ceci indique une bonne rétention de cette espèce dans le gel d'altération.

En effet, dans le verre, le plutonium se trouve au degré d'oxydation IV. Mais, la chimie en solution du plutonium est complexe étant donné que le degré d'oxydation de cette espèce peut varier de III à VI et que cette espèce peut se complexer avec différentes espèces anioniques (sulfates, chlorure, carbonates) ainsi qu'avec des silicates en solution. D'après les analyses réalisées à la fin des expériences, et étant donné que les concentrations de plutonium en solution demeurent au-dessous de la limite de détection, il est difficile de savoir sous quelle forme le plutonium se trouve dans la solution (hydroxydes de Pu<sup>IV</sup>? Silicates de plutonium ?). Toutefois, dans l'eau pure, il a été observé que le relâchement en solution du plutonium est faible (environ 95 % de rétention) (Rolland, 2012; Rolland et al., 2013) et pouvait correspondre au fait que le plutonium demeure au degré IV en solution

dans ces conditions. Néanmoins, la composition de l'eau et les conditions d'oxydo-réductions peuvent avoir un impact sur la solubilité des actinides (Gin et al., 2017). Dans l'eau carbonatée et en milieu oxydant, le relâchement du plutonium est plus important qu'en milieu réducteur (Bidoglio et al., 1987). Dans le cas présent, en eau du COx, les concentrations des ions chlorures et sulfates étant assez faibles, seule la complexification du plutonium par les carbonates est prise en compte (Kersting, 2013). Ainsi, dans nos conditions expérimentales (pH  $\approx$  8 ; Eh  $\approx$  -230 mV/ESH), le diagramme de Pourbaix montre que cette espèce est principalement attendue au degré d'oxydation IV. Ceci est cohérent avec la forte rétention calculée dans la pellicule d'altération et en accord avec les données de la littérature (Gin et al., 2017). Néanmoins, à la vue de nos résultats, il semble que cette rétention diminue avec la durée de lixiviation, traduisant peut-être une évolution des conditions d'oxydo-réduction ou de la nature et de la capacité de rétention du gel d'altération. Afin d'être plus conclusif sur ce point, des lixiviations de plus longues durées des assemblages Verre SON68<sup>238</sup>Pu – Fer devraient être réalisées.



**Figure 5.18** – Diagramme de Pourbaix du plutonium ([PuO<sub>2</sub>] =  $3.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>) à 70°C en présence de  $CO_3^{2-}$  ([ $CO_3^{2-}$ ] =  $3.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) réalisé à partir du logiciel CHESS et de la base de données ThermoChimie développée par l'ANDRA (Giffaut et al., 2014; Van der Lee, 1998; Van der Lee et al., 2003).

#### 3.2.3. Morphologie de l'échantillon après altération

Une comparaison entre les échantillons radioactif et non radioactif lixiviés pendant 104 jours a été faite, après enrobage et polissage sur la tranche des assemblages Verre – Fer. Dans un premier temps, les **Figure 5.19** et **Figure 5.20** montrent les observations réalisées par microscopie optique sur l'assemblage radioactif, de façon à décrire l'allure générale des échantillons altérés. Le verre présente une géométrie irrégulière du côté de la surface non polie. De plus, des précipités (phases blanches sur l'image) ont été mis en évidence et identifiés comme des chromites, sans doute formés lors de l'élaboration du verre.

Par ailleurs, la séparation entre l'assemblage Verre SON68 <sup>238</sup>Pu – Fer, initialement dimensionnée autour de 80 μm, s'avère en réalité varier fortement selon la zone observée (d'environ 50 à 300 μm),

alors que sur les échantillons de référence, la séparation d'environ 80 µm est respectée (**Figure 5.21**). Ceci vient sans doute de la préparation de ces assemblages en boite à gants, fortement contrainte par la durée très limitée d'exposition du préparateur aux rayonnements. Sur l'assemblage Verre SON68 <sup>238</sup>Pu – Fer, il est possible de voir que les zones dans lesquelles la séparation est la plus faible, la quantité de produits de corrosion et/ou phases secondaires dans le milieu confiné est plus importante. Au contraire, dans les zones dans lesquelles la séparation est plus élevée, le fer semble plus corrodé dans le milieu dilué que dans le milieu confiné. Ceci est en bon accord avec les observations des échantillons de référence non radioactif.

Ces comparaisons macroscopiques tendent toutefois à montrer que la corrosion du fer est plus importante lors de l'altération d'un verre dopé en émetteur  $\alpha$  (**Figure 5.22**), expérience dans laquelle le fer est corrodé même au centre de la lame.



**Figure 5.19** – Observation générale par microscopie optique de l'assemblage Verre SON68 <sup>238</sup>Pu – Fer lixivié pendant 104 jours à 70 °C.



**Figure 5.20** – Images par microscopie optique en lumière polarisée de l'assemblage Verre SON68 <sup>238</sup>Pu – Fer lixivié pendant 104 jours à 70 °C. Observations de la séparation entre le verre et le fer.



Figure 5.21 – Observations globales au MEB de l'échantillon de référence non radioactif Verre – Fer lixivié pendant 104 jours à 70°C dans l'eau du COx.



Figure 5.22 – Clichés MEB des observations globales de l'assemblage Verre SON68 <sup>238</sup>Pu – Fer lixivié pendant 104 jours à 70°C dans l'eau du COx.

Afin de mieux caractériser et observer la couche d'altération du verre, des observations au MEB ont été réalisées sur l'assemblage Verre SON68<sup>238</sup>Pu – Fer lixivié pendant 104 jours, dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué. La **Figure 5.23** nous a permis de montrer qu'une couche d'altération se forme à la surface du verre dans ces deux milieux lors de la lixiviation du verre radioactif en présence de fer. L'épaisseur de cette couche varie entre 2,4 et 2,9 µm dans le milieu confiné (valeur obtenue d'après analyse de plusieurs images MEB). Cette épaisseur est légèrement plus élevée que celle observée sur le verre de référence non radioactif, toute chose égale par ailleurs, indiquant donc une faible augmentation de l'altération du verre dans ce milieu (**Tableau 5.7**). En ce qui concerne le milieu dilué, une couche d'altération hétérogène se forme, comme observé sur l'échantillon de référence non radioactif. Ceci est dû à la surface rugueuse, non polie, du verre exposé au milieu dilué. Néanmoins, du fait de l'hétérogénéité de l'épaisseur de la couche d'altération du verre dans ce milieu, une comparaison directe entre le verre SON68 dopée en <sup>238</sup>Pu et le verre de référence non radioactive n'a pas pu être exploitée. Par la suite, que les résultats sur la couche d'altération du milieu confiné seront montrés.



**Figure 5.23** – Clichés MEB de la couche d'altération du verre SON68 <sup>238</sup>Pu altéré pendant 104 jours en présence de fer. Observation du milieu confiné (gauche) ainsi que du milieu dilué (droite).

	<sup>238</sup> Pu VFe – 104 j	VFe Ref 104 j
Épaisseur (µm) Milieu confiné	2,4 – 2,9	1,9 – 2,3
Épaisseur (µm) Milieu dilué	4,5 – 9,0	5,0 - 12,0

Tableau 5.7 – Comparaison des épaisseurs de la couche d'altération du verre SON68 non radioactif et du verre radioactif SON68 <sup>238</sup>Pu dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué pour les expériences en présence d'une lame de fer après 104 jours de lixiviation dans l'eau du COx à 70°C.

Des analyses supplémentaires en EDS ont aussi été réalisées afin de connaître la composition chimique de la couche d'altération du verre dans le milieu confiné (**Figure 5.24**). Il a été observé que cette couche est principalement composée de silicium et de fer, montrant ainsi une forte incorporation de fer dans la couche d'altération du verre, comme observé dans les expériences hors irradiation. Il est important de noter qu'aucune incorporation de calcium dans la couche d'altération n'a été mise en évidence, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus hors irradiation. Néanmoins, en utilisant cette

technique d'analyse, la précipitation de silicates magnésiens, ainsi que la composition exacte de cette couche n'ont pas pu être mises en évidence.



**Figure 5.24** – Cliché MEB et cartographie de la couche d'altération du verre SON68 <sup>238</sup>Pu dans le milieu confiné après 104 jours de lixiviation à 70°C.

Une deuxième zone, dans laquelle la séparation entre le verre et le fer est d'environ 50 µm et où les produits de corrosion et/ou phases secondaires sont en contact direct avec le verre, a été analysée par EDS (**Figure 5.25**). Ces résultats sont semi-quantitatifs et ont été normalisés à 100 %. La couche d'altération du verre a ainsi été mise en évidence montrant qu'un gel se forme à la surface du verre. On note également une incorporation importante de fer dans cette couche, comme cela avait été observé en milieu non radioactif. Par ailleurs, les précipités formés entre le verre et la lame de fer sont

des produits de corrosion du fer contenant principalement du fer et de l'oxygène, avec de faibles quantités en silicium.



Element %.massique	0	Na	Al	Si	Са	Fe
1	45,3	9,5	3,2	34,0	4,5	3,5
2	29,0	4,3	1,6	19,8	1,5	43,8
3	24,9	1,0	-	1,5	0,4	72,2
4	24,9	-	-	1,1	-	74,0



Afin de mieux identifier ces phases, des analyses supplémentaires ont été réalisées par spectroscopie Raman sur différentes zones. Cependant, des précautions ont dû être prises. En effet, des études précédentes ont montré que l'échauffement de l'échantillon pouvait entraîner des modifications de la nature des phases en présence (Bersani et al., 1999; de Faria et al., 1997; El Mendili et al., 2011; Neff, 2003). De plus, dans le cas de mélange de phases, la superposition des bandes peut engendrer une différence sur l'intensité et la position des pics.

Une étude préalable a été réalisée sur la transformation de la goethite en hématite sous le faisceau afin de connaître la puissance avec laquelle on pouvait travailler dans nos conditions (**Figure 5.26**). Lors de l'identification des produits de corrosion, il a été choisi de ne pas dépasser 0,27 mW et donc de travailler avec les filtres de densité D 1.5 (puissance de 0,13 mW) ou D 1.3 (puissance de 0,27 mW). Cependant, afin d'obtenir un spectre du verre, le filtre de densité D 0.3 a été utilisé (puissance de 2,2 mW). À ces puissances, le temps d'acquisition des spectres est d'environ 10 minutes.



**Figure 5.26** – Évolution du spectre Raman de la goethite en fonction de la puissance du laser du spectromètre Raman utilisé sur DHA à Atalante.

Différentes analyses ponctuelles et une cartographie ont été réalisées dans le milieu confiné dans lequel les produits de corrosion du fer atteignent le monolithe de verre (**Figure 5.27**).

Le spectre de la goethite ( $\alpha$ -FeO(OH)) ainsi que celui de la ferrihydrite ((Fe<sup>III</sup>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,5H<sub>2</sub>O) ont ainsi été obtenus autour de la lame de fer (**Figure 5.27**). Le spectre de la goethite a été identifié grâce à ses pics caractéristiques. Malgré un décalage des pics de ± 5 cm<sup>-1</sup> ce spectre est en accord avec ceux de la littérature (de Faria et al., 1997; Hanesch, 2009; Neff, 2003). Le pic principal est situé à 383 cm<sup>-1</sup> et les pics de plus fortes intensités à 241 et 672 cm<sup>-1</sup>. D'autre part, la ferrihydrite présente des bandes plus larges à 350, 510, 702 et 1340 cm<sup>-1</sup>. Ces résultats sont également en accord avec la littérature (Das et al., 2011; Hanesch, 2009; Mazzetti and Thistlethwaite, 2002; Müller et al., 2010). Dans notre étude, un pic supplémentaire de faible intensité à 1045 cm<sup>-1</sup> a été obtenu. Ceci a déjà été observé dans deux études, dans lesquelles les auteurs attribuent ce pic à une pollution en nitrate (Das et al., 2011; Lutze et al., 1988). Ces oxydes de fer sont principalement au degré d'oxydation III, contrairement à ce qui a été observé dans le **Chapitre 4**, dans lequel le degré d'oxydation des précipités de fer proche de la lame de fer est principalement au degré d'oxydation II (sidérite notamment). Il est important de noter que dans le milieu confiné ni la sidérite ni l'aragonite n'ont pu être identifiés, contrairement à ce qui a été observé sur les échantillons de référence non radioactifs.

Le spectre du verre sain (**Figure 5.27**) présente trois pics classiquement observés sur le verre SON68 (Peuget et al., 2014) : un premier pic à environ 330 cm<sup>-1</sup>, qui pourrait être attribué à la liaison entre les alcalins et l'oxygène (Hehlen and Neuville, 2015), un deuxième pic à environ 500 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration dite de « respiration » de la liaison Si-O-Si et une troisième bande située entre 800 et 1200 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation des liaisons Si-O des tétraèdres de silices présentant jusqu'à 4 oxygènes pontant. Notons toutefois qu'aucune signature caractéristique du gel d'altération, ni du fer non corrodé, n'a été obtenue par spectroscopie Raman étant donné que le signal Raman ne présente pas de pics caractéristiques pour ces deux matériaux.

Afin d'illustrer les hétérogénéités de ces oxydes de fer dans la zone confinée, une cartographie a été réalisée. Les résultats ont été traités en utilisant la méthode d'analyse CLS *fitting* (*Classical Least Squares fitting*) grâce au logiciel Labspec d'Horiba. En utilisant cette méthode d'analyse, l'ensemble des spectres de la cartographie sont comparés à des spectres sélectionnés ou introduits, ainsi nous avons utilisé les différents spectres de référence du verre sain, fer et produits de corrosion du fer, afin de les comparer avec ceux obtenus dans la zone étudiée. En effet, cette comparaison permet de connaître, selon la zone observée, le pourcentage d'accord du spectre obtenu par rapport à un spectre de référence. Grâce à ces données, une cartographie de la zone étudiée peut être obtenue (**Figure 5.27**). Il a ainsi été possible de montrer qu'entre ces deux matériaux, des oxydes de fer se forment.



**Figure 5.27** – Cartographie Raman du milieu confiné de l'échantillon Verre SON68<sup>238</sup>Pu – Fe lixivié pendant 104 jours dans l'eau du COx à 70°C, zone dans laquelle les produits de corrosion atteingnent le verre. Spectre Raman des différents oxydes identifiés, ainsi que celui du verre non altéré.

Des analyses supplémentaires de l'extérieur de la lame de fer et proche des ressorts en titane ont montré la présence d'un nouveau composé contenant principalement du fer et de l'oxygène, ainsi que du calcium (**Figure 5.28**). Les pics obtenus par spectroscopie Raman montrent des pics à 273 et 1080 cm<sup>-1</sup> principalement attribués aux carbonates de structure cristalline rhomboédrique (Bernard et al., 2002). Les spectres Raman des carbonates, dont la calcite (CaCO<sub>3</sub>), sidérite (FeCO<sub>3</sub>) ou ankérite (Ca(Fe,Mg,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) sont très proches (Bernard et al., 2002; Schlegel et al., 2014; Steele et al., 2007). Cependant, les résultats obtenus par EDS montrent que ce minéral est composé principalement de fer mais contient aussi du calcium. Les pics identifiés sont légèrement décalés par rapport à ceux de la sidérite pure (Hanesch, 2009). Ce spectre peut ainsi être identifié comme de la sidérite riche en calcium (Wajon et al., 1985).





D'après toutes les caractérisations Raman réalisées sur cet assemblage, la sidérite est le seul composé contenant du fer au degré d'oxydation II dans le système et il a été retrouvé uniquement sur les ressorts en titane loin de la surface du verre (et non pas à la surface de la lame de fer comme dans le cas des expériences de référence). La plupart des oxydes de fer identifiés au cours de ces expériences sur verre radioactif, observés dans la zone confinée entre le verre et le fer, ou sur la lame de fer, sont au degré d'oxydation III. Ces différences sont ainsi illustrées dans la **Figure 5.29**.


**Figure 5.29** – Schéma représentant l'assemblage Verre SON68 <sup>238</sup>Pu – Fer après lixiviation dans l'eau du COx à 70°C pendant 104 jours.

# 3.3. Bilan sur l'effet de l'irradiation $\alpha$ lors de l'altération du verre en présence de fer

D'après les observations globales des échantillons, il apparait que la corrosion du fer est plus marquée en présence du verre dopé en <sup>238</sup>Pu. Dans les systèmes Verre SON68 <sup>238</sup>Pu – Fer, l'identification de la goethite et de ferrihydrite ont permis de conclure que les oxydes de fer qui se forment dans ce système sont principalement au degré d'oxydation III, contrairement à ce qui a été observé sur les échantillons non radioactifs. Cette oxydation du fer pourrait s'expliquer par un milieu localement plus oxydant, induit par le champ d'irradiation  $\alpha$  et de la radiolyse de l'eau qui en résulte (**Figure 5.29**).

La réaction suivante entre  $Fe^{II}$  avec  $H_2O_2$ , produit par radiolyse de l'eau, pourrait donc à la fois affecter le comportement du fer et augmenter le pH de la solution du fait de la formation de HO<sup>-</sup> :

$$Fe^{2+} + \frac{1}{2} H_2 O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$$
 Équation 5.2

Ces résultats sont en accord avec ceux d'une étude précédente dans lesquels des pastilles de  $UO_2$  dopé en émetteur  $\alpha$  ont été lixiviées dans l'eau du COx désaérée et en présence de fer (Odorowski, 2015).

Après 104 jours de lixiviation, la formation d'hydroxydes et oxy-hydroxydes de fer III est importante, et ces oxydes de fer ne contiennent que de faibles quantités en silicium. Le mode d'incorporation du silicium dans ces phases (sorption, intégration dans la structure de l'oxyde de fer ou précipitation concomitante de silicate de fer et d'oxydes de fer) reste à déterminer.

Proche des crochets en titane, la sidérite riche en calcium a pu être identifiée. Différentes études ont montré que lors de la corrosion du fer dans l'eau carbonatée, la formation de carbonates de fer, ainsi

que de carbonates de calcium, est possible. Pour des températures inférieures à 50°C, la chukanovite est favorisée ( $Fe_2(OH)_2CO_3$ ) (Badet, 2013; Neff, 2003; Odorowski, 2015), tandis que la formation de sidérite semble plus favorable à partir de 70°C (Bernard et al., 2002), ce qui est en accord avec nos observations.

En ce qui concerne l'altération du verre, d'après les analyses en solution, le relâchement en bore est le même pour le verre émetteur α et le verre non radioactif. Cependant, ce résultat demeure global et certainement dépendant de la géométrie de l'expérience et de la durée de lixiviation. En outre, il ne permet pas de décrire, ni de comprendre ce qui se passe localement. Les caractérisations du solide ont montré qu'une couche d'altération appauvrie en alcalins et enrichie en fer se forme à la surface du verre radioactif. Dans le milieu confiné, elle semblerait légèrement plus épaisse lors de l'utilisation du verre SON68 <sup>238</sup>Pu que du verre de référence non radioactif. D'autre part, les phases secondaires ont été principalement identifiées comme des oxydes de fer, contrairement aux résultats obtenus sur les références non radioactif dans lesquelles elles sont principalement des silicates de fer avec un ratio Fe:Si d'environ 1.

Malgré le peu d'informations obtenues à ce stade de l'étude, certains mécanismes peuvent être proposés mais devront être confirmés par la suite. La **Figure 5.30** présente les mécanismes possibles mis en jeu en présence de l'irradiation  $\alpha$ . Dans la même figure, ceux-ci sont comparés avec ceux présentés en absence d'irradiation (**Chapitre 4**). Sous irradiation, il semblerait que l'espèce moléculaire H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, formée proche du verre, diffuse vers le fer et oxyde le Fe<sup>II</sup> en Fe<sup>III</sup>. Cette oxydation favoriserait la précipitation d'oxyde de fer III dont la goethite et la ferrihydrite, contrairement à ce qui a été observé hors irradiation avec des précipitations de carbonates de fer II et de carbonates de calcium majoritaires. Dans les deux cas, une incorporation du fer dans la couche d'altération du verre a été observée, indiquant ainsi que ce mécanisme semble perdurer. Néanmoins, à l'état actuel de l'étude, il n'est pas possible de connaître la composition exacte de cette couche d'altération. Ainsi, on peut s'interroger sur plusieurs points :

- Comment le fer s'incorpore dans la couche d'altération ?
- Quelle est la composition des phases secondaires à la surface du gel ?
- Est-ce qu'il y a précipitation de silicates de fer ? si oui, quelle est sa composition ?

Ces différents points devront être approfondi par la suite.



#### Irradiation α



Migration Fe<sup>2</sup>

Si Précipitation?

Sorption?

Précipitation de carbonates de calcium

e2+

Si

gel

Si + Fe<sup>2+/3+</sup>?

**Greenalite? Nontronite?** 

représentation schématique des mécanismes proposés lors de l'altération du verre en présence d'une source de fer hors irradiation (schéma du bas) (**Chapitre 4**). Dans la continuité de cette étude, des analyses supplémentaires à l'échelle nanométrique (MET-EDS) doivent être réalisées sur les assemblages Verre SON68<sup>238</sup>Pu – Fer lixivié pendant 104 jours. Ceci nous permettrait de mieux quantifier la composition de la couche d'altération du verre. De plus, les observations par microscopie optique laissent penser que l'épaisseur de la couche d'altération du verre dépend de la distance entre le verre et le fer. Ceci serait en bon accord avec des études précédentes montrant que le verre, ainsi que le fer, sont plus altérés lorsque ces deux matériaux sont plus proches (Rébiscoul et al., 2013). Ainsi, des caractérisations plus fines de cet échantillon devront être réalisées.

D'autre part, des caractérisations du solide (MEB, spectroscopie Raman) doivent être effectuées sur l'assemblage lixivié pendant 34 jours. Ceci permettra de confirmer la présence de goethite et ferrihydrite dans nos systèmes, de comprendre la formation de ces phases (oxydation du fer immédiate ? présence de silicium dans ces phases ?) ainsi que de mesurer l'épaisseur de la couche d'altération du verre. Ces résultats pourront ainsi être comparés avec ceux obtenus sur l'échantillon de référence non radioactif correspondant.

On comprendra que ces résultats sont préliminaires et, afin de mieux comprendre le comportement du verre au cours du temps, des lixiviations supplémentaires d'assemblages Verre SON68<sup>238</sup>Pu – Fer devront être réalisées. De plus, étant donné que la rétention du plutonium diminue au cours du temps entre ces deux expériences, une altération plus longue de ces assemblages est nécessaire afin de confirmer cette évolution.

#### 4. Conclusions du chapitre 5

L'impact de l'irradiation  $\alpha$  a été étudiée sur l'altération du verre indirectement en se focalisant tout d'abord sur l'espèce radicalaire H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, puis ensuite directement en utilisant un verre SON68 dopé en <sup>238</sup>Pu.

Les résultats obtenus lors de l'altération du verre SON68 en eau du COx et en présence de  $H_2O_2$  ont montré que cette espèce se décompose plus rapidement en présence du verre. Cette décomposition, qui a lieu à la surface des grains de verre, ne semble pas avoir un impact global sur l'altération du verre dans la géométrie étudiée. Néanmoins, plus localement, des épaisseurs différentes de la couche d'altération ont été mises en évidence. En effet, il semblerait que la présence de cette espèce à la surface des grains favorise la précipitation de silicates magnésiens. Cependant, cet effet ne se produit que sur les grains en surface du réacteur et n'est pas représentatif du système global. On peut donc en conclure que dans cette géométrie, malgré les concentrations très élevées en  $H_2O_2$ , cette espèce ne semble pas avoir un impact significatif sur l'altération du verre. Toutefois, dans le concept du stockage géologique profond, la formation de  $H_2O_2$  restera proche du verre. Ceci pourrait ainsi localement augmenter la précipitation de silicates magnésiens, et ainsi l'altération du verre. Dans ce cas, la quantité de magnésium disponible en solution serait le facteur limitant l'altération du verre.

D'autre part, nous nous sommes également intéressés à l'influence du rayonnement  $\alpha$  sur l'altération du verre en conditions de stockage. Dans ce but, un verre dopé en émetteurs  $\alpha$  a été lixivié proche d'une lame de fer dans l'eau du COx à 70°C. Les résultats obtenus montrent une plus forte oxydation du fer due au champ d'irradiation. Cette oxydation peut s'expliquer par la présence de l'espèce radiolytique H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui oxyde le fer en solution (Fe<sup>II</sup>  $\rightarrow$  Fe<sup>III</sup>) favorisant la formation d'oxydes de fer III et conduisant à augmenter le pH. Ainsi, la goethite et la ferrihydrite ont été identifiées dans cette étude. Par contre, globalement, il a pu être observé grâce aux analyses de la solution, que la dissolution du verre est la même en présence qu'en absence d'irradiation. Néanmoins, des caractérisations complémentaires du solide ont montrés que l'altération du verre est légèrement plus importante dans le milieu confiné lors de l'utilisation du verre radioactif. Ainsi, des caractérisations supplémentaires sur d'autres échéances doivent être réalisées afin de confirmer ces observations. Enfin, le plutonium est fortement retenu par le gel ( $\geq$  90%), mais d'après ces résultats, il semblerait que la rétention de cette espèce diminue au cours de l'expérience. Par conséquent, des expériences supplémentaires doivent être réalisées à des échéances plus longues afin de mieux cerner les mécanismes limitants (fer en solution, formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, silicium dissout, entre autres).

#### 5. Références – Chapitre 5

Badet, H., 2013. Effet de la radiolyse sur les sytèmes de corrosion anoxiques à très long terme des alliages ferreux, Physique et physique des matériaux. Université Pierre et Marie Curie.

Bernard, M.C., Duval, S., Joiret, S., Keddam, M., Ropital, F., Takenouti, H., 2002. Analysis of corrosion products beneath an epoxy-amine varnish film. Progress in Organic Coatings 45, 399-404.

Bersani, D., Lottici, P.P., Montenero, A., 1999. Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol–gel syntheses. Journal of Raman Spectroscopy 30, 355-360.

Bidoglio, G., Offermann, P., De Plano, A., Lazzari, G.P., 1987. Influence of Groundwater Composition on Glass Leaching and Actinide Speciation. MRS Proceedings 112, 621.

Bouniol, P., Baldacchino, G., Hickel, B., 1999. Le rôle du Calcium dans la radiolyse du béton. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 44-49.

Burns, W.G., Hughes, A.E., Marples, J.A.C., Nelson, R.S., Stoneham, A.M., 1982. Radiation effects and the leach rates of vitrified radioactive-waste. Nature 295, 130-132.

Cai, Z., Li, X., Katsumura, Y., Urabe, O., 2001. Radiolysis of Bicarbonate and Carbonate Aqueous Solutions: Product Analysis and Simulation of Radiolytic Processes. Nuclear Technology 136, 231-240.

Das, S., Hendry, M.J., Essilfie-Dughan, J., 2011. Transformation of Two-Line Ferrihydrite to Goethite and Hematite as a Function of pH and Temperature. Environmental Science & Technology 45, 268-275.

de Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S., de Oliveira, M.T., 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. Journal of Raman Spectroscopy 28, 873-878.

Ekeroth, E., Roth, O., Jonsson, M., 2006. The relative impact of radiolysis products in radiation induced oxidative dissolution of UO2. Journal of Nuclear Materials 355, 38-46.

El Mendili, Y., Bardeau, J.-F., Randrianantoandro, N., Gourbil, A., Greneche, J.-M., Mercier, A.-M., Grasset, F., 2011. New evidences of in situ laser irradiation effects on γ-Fe2O3 nanoparticles: a Raman spectroscopic study. Journal of Raman Spectroscopy 42, 239-242.

Ferradini, C., Jay-Gerin, J.-P., 1999. La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité. Canadian Journal of Chemistry 77, 1542-1575.

Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.E., Jollivet, P., Ayral, A., De Windt, L., Santarini, G., 2008. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. Journal of Nuclear Materials 380, 8-21.

Giffaut, E., Grivé, M., Blanc, P., Vieillard, P., Colàs, E., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Marty, N., Madé, B., Duro, L., 2014. Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. Applied Geochemistry 49, 225-236.

Gin, S., Frugier, P., Jollivet, P., Bruguier, F., Curti, E., 2013. New Insight into the Residual Rate of Borosilicate Glasses: Effect of S/V and Glass Composition. Int. J. Appl. Glass Sci. 4, 371-382.

Gin, S., Jollivet, P., Tribet, M., Peuget, S., Schuller, S., 2017. Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview. Radiochim. Acta 105, 927-959.

Hanesch, M., 2009. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. Geophysical Journal International 177, 941-948.

Hehlen, B., Neuville, D.R., 2015. Raman Response of Network Modifier Cations in Alumino-Silicate Glasses. The Journal of Physical Chemistry B 119, 4093-4098.

Hiroki, A., LaVerne, J.A., 2005. Decomposition of Hydrogen Peroxide at Water–Ceramic Oxide Interfaces. The Journal of Physical Chemistry B 109, 3364-3370.

Jantzen, C.M., 1992. Nuclear Waste Glass Durability: I, Predicting Environmental Response from Thermodynamic (Pourbaix) Diagrams. Journal of the American Ceramic Society 75, 2433-2448.

Jollivet, P., Frugier, P., Parisot, G., Mestre, J.P., Brackx, E., Gin, S., Schumacher, S., 2012. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68. Journal of Nuclear Materials 420, 508-518.

Kanda, Y., Momose, T., Taira, M., 1996. Characterization of radiolytic products from air at a high-energy electron-positron storage ring. Radiat. Phys. Chem. 48, 49-54.

Kelm, M., Pashalidis, I., Kim, J.I., 1999. Spectroscopic investigation on the formation of hypochlorite by alpha radiolysis in concentrated NaCl solutions. Applied Radiation and Isotopes 51, 637-642.

Kersting, A.B., 2013. Plutonium Transport in the Environment. Inorganic Chemistry 52, 3533-3546.

Kolthoff, I.M., Medalia, A.I., 1949. The Reaction between Ferrous Iron and Peroxides. II. Reaction with Hydrogen Peroxide, in the Presence of Oxygen. Journal of the American Chemical Society 71, 3784-3788.

Lousada, C.M., Jonsson, M., 2010. Kinetics, Mechanism, and Activation Energy of H2O2 Decomposition on the Surface of ZrO2. The Journal of Physical Chemistry C 114, 11202-11208.

Lutze, W., Müller, R., Montserrat, W., 1988. Chemical Corrosion of Cogema Glass R7T7 in High Saline Brines. MRS Proceedings 112, 575.

Mazzetti, L., Thistlethwaite, P.J., 2002. Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite. Journal of Raman Spectroscopy 33, 104-111.

Meesungnoen, J., Jay-Gerin, J.P., Filali-Mouhim, A., Mankhetkorn, S., 2002. Monte-Carlo calculation of the primary yields of  $H_2O_2$  in the  $H^{-1(+)}$ ,  $H^{-2(+)}$ ,  $He^{-4(2+)}$ ,  $Li^{-7(3+)}$ , and  $C^{-12(6+)}$  radiolysis of liquid water at 25 and 300 degrees C. Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim. 80, 68-75.

Mitsui, S., Aoki, R., 2001. Effect of a siliceous additive on aqueous alteration of waste glass with engineered barrier materials. Journal of Nuclear Materials 298, 184-191.

Mougnaud, S., 2016. Effets de l'irradiation sur l'évolution de la pellicule d'altération formée lors de la lixiviation des verres borosilicatés nucléaires, Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB). Université Paris-Saclay.

Mougnaud, S., Tribet, M., Renault, J.-P., Gin, S., Peuget, S., Podor, R., Jégou, C., 2018. Heavy ion radiation ageing impact on long-term glass alteration behavior. Journal of Nuclear Materials 510, 168-177.

Mougnaud, S., Tribet, M., Rolland, S., Renault, J.P., Jegou, C., 2015. Determination of alpha dose rate profile at the HLW nuclear glass/water interface. Journal of Nuclear Materials 462, 258-267.

Müller, K., Ciminelli, V.S.T., Dantas, M.S.S., Willscher, S., 2010. A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy. Water Research 44, 5660-5672.

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 Université de Technologie de Compiègne.

Odorowski, M., 2015. Etude de l'altération de la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> du combustible irradié en conditions de stockage géologique : Approche expérimentale et modélisation géochimique, Hydrologie et hydrogéologie quantitatives. Ecole Nationale Supérieur des Mines de Paris.

Peuget, S., Delaye, J.M., Jégou, C., 2014. Specific outcomes of the research on the radiation stability of the French nuclear glass towards alpha decay accumulation. Journal of Nuclear Materials 444, 76-91.

Rébiscoul, D., Burger, E., Bruguier, F., Planes, I., Mestre, J.P., Chouchan, J.L., 2013. Synthèse sur la caractérisation des expériences intégrales. Groupement de laboratoire verre-fer-argile, CEA Internal Reports.

Rolland, S., 2012. La lixiviation des verres nucléaires de type R7T7 sous irradiation. Étude du régime de cinétique résiduelle d'altération, Thèse Université Claude Bernard Lyon 1. Université Claude Bernard Lyon 1.

Rolland, S., Tribet, M., Jegou, C., Broudic, V., Magnin, M., Peuget, S., Wiss, T., Janssen, A., Blondel, A., Toulhoat, P., 2013. Tc-99- and Pu-239-Doped Glass Leaching Experiments: Residual Alteration Rate and Radionuclide Behavior. Int. J. Appl. Glass Sci. 4, 295-306.

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.

Steele, A., Fries, M.D., Amundsen, H.E.F., Mysen, B.O., Fogel, M.L., Schweizer, M., Boctor, N.Z., 2007. Comprehensive imaging and Raman spectroscopy of carbonate globules from Martian meteorite ALH 84001 and a terrestrial analogue from Svalbard. Meteoritics & Planetary Science 42, 1549-1566.

Suh, M., Bagus, P.S., Pak, S., Rosynek, M.P., Lunsford, J.H., 2000. Reactions of Hydroxyl Radicals on Titania, Silica, Alumina, and Gold Surfaces. The Journal of Physical Chemistry B 104, 2736-2742.

Van der Lee, J., 1998. Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS, Technical Report. Ecole des Mines de Paris, Ecole des Mines de Paris.

Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. Comput. Geosci. 29, 265-275.

Wajon, J.E., Ho, G.-E., Murphy, P.J., 1985. Rate of precipitation of ferrous iron and formation of mixed iron-calcium carbonates by naturally occurring carbonate materials. Water Research 19, 831-837.

Winterbourn, C.C., 1995. Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction. Toxicology Letters 82-83, 969-974.

# Conclusion Générale et Perspectives



Pot de lixiviation Verre SON68<sup>238</sup>Pu – laboratoire L30 à DHA - Atalante

En France, les produits de fission et actinides mineurs, déchets ultimes issus du combustible usé, sont vitrifiés et destinés à être stockés en couche géologique profonde. Ce concept repose sur une succession de barrières interposées entre les radionucléides contenus dans le verre et la biosphère. La première barrière se compose du verre lui-même. Le colis de verre est ensuite inclus dans un surconteneur en acier faiblement allié, constituant la seconde barrière, pour enfin être introduit dans la roche du Callovo-Oxfordien, qui est considérée comme la dernière barrière. Néanmoins, après quelques centaines à quelques milliers d'années, l'eau arrivera au contact de ce verre et constituera le principal vecteur de dissémination des radionucléides. De ce fait, afin de répondre aux exigences de sûreté, il est nécessaire de connaître et déterminer la durabilité chimique de ces verres sur le long terme dans un environnement si complexe.

L'altération du verre suit une phénoménologie bien spécifique. Une première phase, dite de vitesse initiale, est marquée par la diffusion de l'eau dans le solide, les échanges d'ions, et surtout l'hydrolyse du réseau vitreux. Ensuite, une fois la solution saturée en silicium, un gel se forme en surface du verre, induisant une diminution de la vitesse d'altération de plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, l'altération du verre atteint un régime de vitesse dite résiduelle, qui, si les conditions géochimiques sont favorables, deviendrait prédominant sur le long terme. En absence d'irradiation, dans l'eau pure, ce régime d'altération est contrôlé par deux mécanismes concomitants : la formation du gel passivant retenant les principaux formateurs de réseau du verre et pouvant incorporer des éléments de la solution, et la précipitation de phases secondaires qui, généralement réduit l'effet passivant du gel. Néanmoins, dans le concept du stockage géologique profond, différents matériaux sont susceptibles de perturber les cinétiques d'altération bien décrites et modélisées en eau pure. De plus, le manque de données en conditions environnementales et sous irradiation sur ce régime cinétique soulève plusieurs questions sur la durabilité de ce verre en conditions de stockage. Il convient donc de s'interroger sur l'influence des différents matériaux conçus pour le stockage géologique profond, et parallèlement sur l'effet de l'irradiation sur les mécanismes identifiés en présence de ces matériaux. Nous avons ainsi tenté de répondre à cette problématique en utilisant une approche de complexification progressive du système étudié. Ainsi, dans ce travail de thèse, tout d'abord, les premières études ont été réalisées hors irradiation afin d'identifier les mécanismes d'altération mis en jeu dans des conditions environnementales : à 70°C, dans l'eau représentative du Callovo-Oxfordien, puis en présence de fer. Ensuite, l'irradiation a été prise en compte en utilisant des systèmes complexes simulant l'environnement de stockage et le verre irradiant.

Dans le concept du stockage géologique profond développé en France, la roche d'accueil est une argilite du Callovo-Oxfordien. L'eau porale à l'équilibre avec cet argilite (eau du COx) contient des cations et anions susceptibles de modifier la cinétique d'altération du verre. Pour préciser cet effet, une étude hors irradiation a été réalisée (Chapitre 3). À cause du fort dégagement thermique lié aux désintégrations des radionucléides présents dans le verre, il a été choisi de stocker les colis de verre à une température maximale de 100°C en paroi de colis afin d'éviter des modifications des propriétés physico-chimiques de la roche hôte. Cette température va décroître au cours du temps. Néanmoins, il a été choisi dans cette thèse de travailler à une température de 70°C, pour se placer dans le cas d'une arrivée précoce de l'eau au contact du verre. De façon générale, l'ensemble des résultats montrent que l'altération du verre est plus élevée dans l'eau du COx qu'en eau pure et cette augmentation est corrélée à la présence de magnésium en solution. Toutefois, cette augmentation dépend fortement des conditions expérimentales (quantité de magnésium disponible en solution, pH de la solution, taux de renouvellement). En effet, le magnésium précipite pour former des silicates magnésiens mais cette précipitation n'est possible que si un pH seuil est atteint. Cette étude a donc montré qu'à 70°C, le pH seuil de précipitation de ces phases est de 7,5 – 7,8. La précipitation de ces phases mobilise du silicium et se fait donc au détriment du gel passivant, expliquant pourquoi ce milieu a un impact négatif sur la

durabilité chimique du verre. Le pH et la disponibilité du magnésium apparaissent donc être les deux paramètres principaux gouvernant le comportement du verre dans ce système encore simple.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur la présence du surconteneur en acier faiblement allié dans le concept du stockage géologique profond (Chapitre 4). Afin de le simuler, le verre a été placé à proximité d'une lame de fer pur ou pré-corrodé. Cette étude a été réalisée hors irradiation, afin de bien comprendre les mécanismes mis en jeu dans ce système. Étant donné que la corrosion du fer dépend du potentiel d'oxydo-réduction du milieu, toutes les expériences en présence de fer ont été réalisées dans un milieu anoxique. En effet, après fermeture du site, l'environnement va évoluer d'un milieu aéré et sec à un milieu aqueux, anoxique et réducteur. Les expériences sont conçues comme suit : un monolithe de verre a été altéré en présence d'une lame de fer, mis en regard et séparés d'environ 80 µm, puis immergés dans l'eau du COx à 70 et 90°C (température test pour accélérer les cinétiques). Le fer se corrode, conduisant principalement à la précipitation de sidérite (carbonate de fer au degré d'oxydation II) et d'aragonite (carbonate de calcium). Dans cette géométrie, les deux faces du monolithe de verre ont été étudiées : la face interne évoluant dans le milieu dit « confiné » dans lequel les deux matériaux sont mis en regard, et la face externe évoluant dans le milieu dit « dilué ». D'une part, dans ces conditions, quelle que soit la face considérée, l'altération du verre est plus importante en présence du fer qu'en absence de celui-ci et la couche d'altération contient une quantité importante de fer. La cause la plus probable de cette plus forte altération du verre est la précipitation de silicates de fer, qui, comme les silicates magnésiens, se forment au détriment du gel passivant. Ces phases ont été identifiées principalement au degré d'oxydation III, indiquant ainsi une diffusion du fer et une oxydation de celui-ci proche du verre. Dans ce cas, la précipitation de silicates magnésiens est inhibée et seuls les silicates de fer précipitent. D'autre part, une différence liée au confinement a pu être mise en évidence indiquant ainsi que la formation de la couche d'altération du verre dépend des conditions physico-chimiques locales : l'altération du verre ainsi que la corrosion du fer est moins importante dans le milieu confiné que dans le milieu dilué. De plus, dans le milieu dilué, il a été observé que l'incorporation du fer dans la couche d'altération du verre se déroule principalement par précipitation de phases secondaires Fe-Si dans les pores du gel. Enfin, il a été montré que dans ces conditions, la température n'induit qu'un faible impact sur les cinétiques d'altération et les réactions qui contrôlent l'altération du verre, contrairement à ce qui est observé en eau pure.

Dans la suite de notre démarche de complexification du système, l'irradiation du verre est prise en compte (**Chapitre 5**). Lors de la fabrication du verre industriel, l'activité totale ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) est dominée par les émetteurs  $\beta$ ,  $\gamma$ . Cependant, cette radioactivité diminue au cours du temps et après quelques centaines d'années, l'activité  $\alpha$  deviendra prédominante sur le long terme une fois que l'eau arrivera au contact du verre. Dans la suite de cette étude, nous nous sommes donc focalisés sur l'effet de l'irradiation  $\alpha$  du verre, d'une part indirectement en s'intéressant à l'impact de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, espèce moléculaire issue de la radiolyse de l'eau, et d'autre part directement par l'étude de l'altération d'un verre dopé en émetteur  $\alpha$  en présence de fer.

Les résultats de la première approche sur l'altération d'un verre en présence de  $H_2O_2$  dans le régime de cinétique résiduelle, montrent que la décomposition de cette espèce à la surface des grains de verre semble avoir un impact local favorisant la précipitation de silicates magnésiens et, par conséquent, induisant une augmentation de l'altération du verre. Cet effet est immédiat et ne se produit que très localement sur les grains en surface du réacteur. Par contre, dans la géométrie choisie, les données montrent que, globalement, cette espèce n'a pas un impact significatif sur l'altération du verre dans le régime cinétique considéré. Néanmoins, dans le contexte du stockage géologique profond, la formation de cette espèce pourrait localement induire une forte consommation du magnésium par précipitation de silicates magnésiens. Dans ce cas-là, l'impact sur la cinétique d'altération du verre ne peut être estimé qu'en statuant sur le facteur limitant, en considérant la production de  $H_2O_2$  par radiolyse de l'eau et l'apport de magnésium par le débit de l'eau du site.

Pour la seconde approche, nous nous sommes intéressés à l'influence du rayonnement  $\alpha$  provenant du verre. Dans ce but, un verre dopé en émetteurs  $\alpha$ , présentant un débit de dose de 3,4 kGy.h<sup>-1</sup>, a été lixivié en présence de fer dans l'eau du COx à 70°C. Pour cela, une géométrie similaire à celle présentée sur les verres non radioactifs a été utilisée. Par rapport aux témoins non radioactifs, une plus forte oxydation du fer est mise en évidence, avec des phases précipitées comme la goethite et la ferrihydrite, des oxydes de fer au degré d'oxydation III, autour du verre. Des carbonates de fer II ont aussi précipité mais loin du champ d'irradiation  $\alpha$ . Sur la base des analyses de solutions et des premières observations par MEB, il semble que les épaisseurs de verre altéré soient proches en présence d'un champ d'irradiation  $\alpha$  et dans le milieu non radioactif témoin. Néanmoins, des caractérisations complémentaires du solide nous ont permis de mettre en évidence une légère augmentation de la couche d'altération dans la zone confinée. Enfin, il est noté que le plutonium est fortement retenu par le gel ( $\geq$  90%), et que cette rétention tendrait à diminuer au cours du temps. Par conséquent, des expériences sur des durées plus longues sont proposées pour approfondir ces premiers résultats.

À la lumière de ces résultats, on peut s'interroger sur les différentes expériences à poursuivre afin de continuer dans notre démarche découplant les différents facteurs environnementaux qui pourraient avoir une influence sur l'altération du verre.

D'une part, notre étude nous a permis de montrer que tant que du magnésium est disponible dans la solution, la précipitation de silicates magnésiens se fait au détriment du gel. Cependant, en présence de  $H_2O_2$  la précipitation de cette espèce semble être favorisée. Étant donné que la formation de  $H_2O_2$  est localisée proche du verre, on peut s'interroger sur son effet lors de la précipitation des silicates magnésiens. Une expérience utilisant le verre dopé en <sup>238</sup>Pu dans l'eau du Cox, dont l'irradiation peut induire la formation continue d'espèces radiolytiques telles que  $H_2O_2$ , avec un renouvellement de la solution similaire à celui présenté dans cette étude, pourrait donc être envisagé. Ceci nous permettrait de mieux cerner l'effet du débit de dose  $\alpha$  lors de l'altération du verre SON68 <sup>238</sup>Pu dans l'eau du COx.

D'autre part, les expériences sur le verre dopé en émetteur  $\alpha$  ont montré que globalement l'altération, ainsi que la corrosion du fer peuvent être dépendants de la géométrie de l'expérience. Des expériences supplémentaires pourraient donc être envisagées afin de mieux comprendre cet effet de distance entre le verre dopé et le fer. Ainsi, différents assemblages Verre <sup>238</sup>Pu – Fer, avec des épaisseurs de séparation différentes pourraient être lixiviés sur des échéances similaires. Ceci pourrait constituer une étape en vue de modéliser le comportement du verre dans la géométrie du stockage.

De plus, un point important non considéré dans ce travail de thèse est l'impact de la dose cumulée dans le verre quand l'eau sera en contact de celui-ci. En effet, notre étude s'est concentrée uniquement sur l'effet d'un fort débit de dose  $\alpha$ , alors que, le verre sera soumis à des désintégrations  $\alpha/\beta$  pendant des centaines d'années. Le cumul de ces désintégrations au sein de la matrice vitreuse va modifier les propriétés du verre par l'accumulation de défauts dans sa structure et il a été montré que cela peut changer les cinétiques d'altération de celui-ci. Afin de découpler ces deux paramètres « débit de dose » et « dose cumulée », il a été choisi dans cette thèse de ne s'intéresser qu'à l'effet du débit de dose. Cependant, dans la suite, il conviendrait d'étudier aussi l'effet de la dose cumulée dans des conditions proches du stockage. Pour cela, des expériences pourront être réalisées dans la même géométrie que celle présentée dans ce travail et à différentes échéances d'intérêt, en utilisant un verre de même composition mais présentant une dose cumulée  $\alpha$  significative.

Sur la base de nos première expériences verre irradiant/fer en eau du COx, il est possible de conclure que l'irradiation  $\alpha$  aura un impact sur la nature et les quantités de précipités formés en solution. Cet impact dépend du champ d'irradiation  $\alpha$  ainsi que de la diffusion des espèces formées par radiolyse de l'eau. Cependant, dans la géométrie étudiée, le fer n'est pas irradié directement à cause du faible parcours des particules  $\alpha$ . Même si sur le long terme l'irradiation  $\alpha$  sera prédominante, l'irradiation  $\beta/\gamma$  ne doit pas être négligée. Ces rayonnements ont un parcours moyen plus élevé et peuvent atteindre les différentes barrières conçues pour le stockage (acier du conteneur primaire, fer et produits de corrosion du surconteneur). Une irradiation directe du fer pourrait conduire à un changement des propriétés physico-chimiques du métal et ainsi à la formation d'autres espèces (oxydes de fer ou carbonates de fer), ce qui aboutirait à des cinétiques de corrosion différentes. Il conviendrait donc aussi d'étudier l'altération simultanée du verre et du fer sous rayonnement  $\beta/\gamma$ .

En replaçant l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse dans un contexte plus large, partons du constat que la composition de l'eau peut avoir un fort impact sur l'altération du verre. Nos expériences ont été conduites avec une eau synthétique, en équilibre avec l'argilite du Callovo-Oxfordien, loin de toutes perturbations. Néanmoins, lors de l'ajout d'un nouveau facteur dans le système (dont le fer ou même le matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA)), la composition de l'eau change. Dans le site de stockage, l'eau qui arrivera au niveau du verre, sera tout d'abord rééquilibrée avec les matériaux conçus pour le stockage géologique profond. Le calcul de la composition de cette eau reste difficile, dès lors que l'on considère les gradients thermiques créés par la présence du verre. Cependant, la prise en compte des variations potentielles de la composition de l'eau et leur impact sur le verre peut se faire par le biais d'études paramétriques. Il s'agit là d'une piste pour de futurs travaux.

De plus, le stockage géologique est un milieu ouvert, et, expérimentalement, on a pu mettre en évidence un fort impact du renouvellement de la solution du COx sur la vitesse d'altération du verre. Pour obtenir des vitesses plus représentatives du stockage géologique profond, il conviendrait aussi de simuler des conditions hydrodynamiques plus réalistes des conditions locales que le verre subira.

De ce fait, la méthodologie mise en place dans cette thèse permet d'identifier, étape par étape, les mécanismes impactant la durabilité des verres. Même si, les expériences les plus complexes réalisées ici, ne prennent pas encore toutes les variables en compte, cette démarche prudente permet de comprendre les processus en vue de les modéliser, étape indispensable pour mieux prédire le comportement sur le long terme de ces verres.

# Annexes



Laboratoire L30 à DHA - Atalante

## 1. Annexe 1 : Résultats des expériences réalisées dans l'eau pure

### 1.1. Expérience EP-S

Durée (jours)	В	Li	Мо	Na	Si	Cr	Ca	Mg	Sr	AI	рН
0	-	-	-	0,00	0,00	< 0,05	380	0,00	0,00	0,00	7,00
1	13,1	3,4	2,7	25,50	26,29	0,08	376	0,08	0,03	0,59	9,15
3	28,0	6,6	5,6	48,94	46,29	0,17	288	0,18	0,02	0,44	9,22
7	54,1	12,3	10,3	88,53	69,26	0,35	290	0,36	0,03	0,37	9,31
14	78,0	17,5	14,4	124,80	80,77	0,50	271	0,51	0,03	0,40	9 <i>,</i> 35
28	98,0	21,7	24,4	150,19	89,50	0,59	239	0,61	0,04	0,36	9,36
56	111	24,5	26,6	167,63	91,43	0,64	191	0,66	0,05	0,37	9,30
85	118	26,2	27,7	179,00	93,36	0,68	170	0,71	0,06	0,37	9,30
112	120	26,5	27,7	180,86	92,13	0,69	151	0,72	0,07	0,36	9,25
140	124	27,6	28,1	187,34	93,89	0,71	148	0,74	0,08	0,35	9,18
165	128	28,6	28,7	193,48	95,18	0,74	144	0,77	0,08	0,36	9,19
196	125	28,4	25,8	194,16	93,55	0,71	141	0,73	0,08	0,45	9,18
224	132	29,6	28,2	201,09	94,75	0,74	166	0,77	0,10	0,38	9,19
224 (UF)	127	29,5	27,5	199,29	91,97	0,73	163	0,75	0,11	0,39	9,19

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L<sup>-1</sup> :

#### Perte de masse normalisée en g.m<sup>-2</sup> :

Durée (jours)	В	Li	Na
0	0,00	0,00	0,00
1	0,03	0,03	0,03
3	0,06	0,07	0,06
7	0,12	0,12	0,11
14	0,18	0,17	0,15
28	0,22	0,21	0,18
56	0,25	0,24	0,20
85	0,26	0,25	0,21
112	0,27	0,26	0,22
140	0,27	0,27	0,22
165	0,28	0,27	0,23
196	0,28	0,27	0,23
224	0,29	0,28	0,24
224 (UF)	0,28	0,28	0,23

## 1.2. Expérience EP-R

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L<sup>-1</sup> :

Durée (jours)	Al	В	Са	Li	Мо	Na	Si	Cr	Sr	рН
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7
7	0,29	36,04	0,43	8,32	9,66	60,56	53,58	0,21	0,00	9,28
14	0,39	57,52	0,68	12,92	14,83	92,61	67,89	0,33	0,03	9,42
21	0,31	72,22	0,71	16,03	18,21	112,66	73,69	0,40	0,03	9,37
28	0,34	83,85	1,02	18,49	20,87	129,38	77,11	0,46	0,04	9,38
35	0,36	93,46	0,93	20,52	22,95	142,71	79,06	0,50	0,04	9,34
42	0,36	95,43	1,02	20,97	23,04	145,98	76,98	0,52	0,04	9,36
49	0,35	99,36	1,01	21,71	24,04	150,48	77,72	0,53	0,04	9,37
56	0,36	101,54	1,16	22,26	24,40	154,82	77,77	0,55	0,05	9,33
63	0,36	103,46	1,16	22,84	24,51	159,52	75,13	0,56	0,06	9,35
70	0,37	103,37	1,16	22,64	24,46	157,33	75,42	0,57	0,06	9,35
77	0,41	105,46	1,02	23,04	24,77	161,13	78,97	0,58	0,05	9,29
85	0,43	108,72	1,10	23,66	25,21	165,29	81,66	0,59	0,05	9,27
91	0,41	107,29	1,11	23,36	24,68	163,48	80,97	0,60	0,06	9,31
99	0,40	108,68	1,20	23,68	25,38	165,28	81,04	0,60	0,06	9,29
105	0,38	103,97	1,08	22,56	23,53	157,99	78,41	0,57	0,05	9,31
119	0,45	131,56	1,58	28,62	29,94	203,22	98,31	0,71	0,08	9,27
133	0,33	105,67	1,20	23,25	23,82	162,96	78,39	0,56	0,06	9,21
140	0,32	106,63	1,28	23,48	23,94	165,37	79,16	0,58	0,07	9,25
147	0,32	105,61	1,23	23,23	23,65	162,77	78,72	0,58	0,07	9,25
154	0,31	103,95	1,22	22,93	23,15	161,53	77,53	0,56	0,07	9,23
161	0,31	103,00	1,33	22,67	22,76	159,82	76,75	0,57	0,07	9,23
168	0,30	102,17	1,28	22,51	22,82	159,17	76,75	0,55	0,07	9,19
174	0,32	102,38	1,98	22,58	22,66	164,64	75,57	0,57	0,09	9,23
178	0,32	100,22	1,28	21,93	22,19	154,92	75,18	0,55	0,07	9,20
188	0,29	99,40	1,30	21,90	21,88	154,60	74,72	0,54	0,07	9,21
195	0,37	95,10	1,30	21,24	20,94	147,53	73,70	0,53	0,07	9,21
202	0,41	94,37	1,34	20,77	20,75	144,53	73,56	0,53	0,06	9,25
206	0,38	95,88	1,38	21,54	21,26	150,85	75,42	0,54	0,07	9,25
216	0,39	94,25	1,40	21,05	20,80	147,41	74,67	0,53	0,07	9,19
216 (UF)	0,36	90,80	1,54	20,66	19,40	143,13	72,88	0,50	0,06	9,14

Perte de masse normalisée en g.m<sup>-2</sup> :

Durée (jours)	В	Li	Na
0	0,00	0,00	0,00
7	0,08	0,08	0,07
14	0,13	0,13	0,12
21	0,17	0,16	0,14
28	0,20	0,19	0,17
35	0,21	0,21	0,18
42	0,22	0,21	0,18
49	0,24	0,22	0,19
56	0,24	0,23	0,20
63	0,25	0,24	0,21
70	0,25	0,24	0,21
77	0,26	0,25	0,22
85	0,27	0,26	0,22
91	0,28	0,26	0,23
99	0,28	0,27	0,23
105	0,27	0,26	0,23
119	0,34	0,33	0,29
133	0,30	0,28	0,24
140	0,30	0,29	0,25
147	0,30	0,29	0,25
154	0,30	0,29	0,25
161	0,31	0,29	0,25
168	0,31	0,29	0,26
174	0,31	0,30	0,26
178	0,31	0,29	0,25
188	0,31	0,30	0,26
195	0,31	0,30	0,25
202	0,31	0,29	0,25
206	0,31	0,30	0,26
216	0,32	0,31	0,27

## 2. Annexe 2 : Résultats des expériences réalisées dans l'eau du COx

### 2.1. Expérience COx-S

Durée (jours)	В	Li	Мо	Na	Si	к	Cr	Ca	Mg	Sr	рН
0	-	-	-	924	15,4	39 <i>,</i> 0	-	380	78,4	16,8	6,31
1	8,1	2,8	1,7	966	28,0	42,7	< 0,1	376	79,7	16,5	7 <i>,</i> 83
3	14,7	4,5	3,3	944	30,9	37,3	< 0,1	288	74,4	12,4	7 <i>,</i> 93
7	43,5	11,6	10,7	1027	34,2	36,6	< 0,1	290	50 <i>,</i> 0	11,4	8,09
14	105,2	26,4	26,7	1147	38,2	34,2	0,62	271	5,3	9,5	8,29
28	140,3	35,6	38,8	1238	44,2	40,0	0,9	239	0,3	8,0	8 <i>,</i> 39
56	156,3	40,3	42,1	1230	47,0	35,1	0,9	191	< 0,1	6,7	8 <i>,</i> 35
85	175,4	45,5	46,3	1308	52,7	39,8	1,1	170	< 0,1	6,4	8,27
112	180,2	46,3	46,7	1288	53 <i>,</i> 5	33,2	1,1	151	< 0,1	5,8	8,26
140	188,6	48,6	47,7	1324	57,6	38,5	1,1	148	< 0,1	5,8	8,20
165	193,9	49,8	47,2	1341	59 <i>,</i> 8	36,6	1,1	144	< 0,1	5,7	8,21
196	196,8	51,6	49,3	1354	63,8	34,6	1,1	141	0,1	5,7	8,19
224	201,2	53,1	47,5	1547	74,9	40,5	1,1	166	0,4	6,7	8,25
224 (UF)	196,3	163,8	47,1	1534	73,9	39,9	1,1	163	0,4	6,6	8,25

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L<sup>-1</sup> :

Concentration en solution	ohtenus nar	Chromatographie	ionique en l	mσ Ι <sup>-1</sup> ·
concentration en solution	obtenus par	Cinomatographie	ioiiique en i	ilig.∟ .

Durée (jours)	Cl⁻	<b>SO</b> 4 <sup>2-</sup>
0	1436	1151
14	1431	1131
224	1621	1298
224 (UF)	1592	1267

Perte de masse normalisées en g.m<sup>-2</sup> :

Durée (jours)	В	Li	Na
0	0,00	0,00	419,34
1	6,83	10,28	438,62
3	12,30	16,35	428,79
7	35,90	41,96	465,48
14	85,92	94,06	517,64
28	114,20	126,40	556,96
56	126,24	141,61	553,84
85	140,43	158,59	584,83
112	143,94	161,29	576,98
140	149,95	168,31	591,10
165	153,70	172,12	597,34
196	155,72	177,64	602,27
224	158,70	182,07	673,06

### 2.2. Expérience COx-R1

Durée (jours)	В	Са	К	Li	Mg	Мо	Na	Si	Sr	рН
7	39,3	335 <i>,</i> 3	52,3	9,2	74,1	7,29	1048	50,4	13,4	6,32
14	53,0	293 <i>,</i> 4	64,6	13,1	77,6	8,86	1158	61,2	11,1	7,52
21	60,1	265,4	54,3	14,0	84,2	9,59	1071	52,4	9,48	7,52
35	78,6	236,8	128,0	18,5	63,4	13,0	1089	46,4	7,64	7,66
42	102,4	250,9	120,71	24,6	62,5	17,7	1327	60,7	7,94	7,80
64	146,3	240,5	78,11	33,1	16,9	28,3	1264	61,2	6,76	7,97
70	164,6	236,7	150,10	38,2	16,0	31,0	1375	61,1	6,45	7,92
77	180,7	256,3	158,68	43,6	13,8	32,7	1554	71,8	7,11	8,01
84	178,6	252,5	62,62	42,0	11,3	33,8	1446	62,3	6,69	8,01
91	184,7	254,8	116,65	43,6	11,5	34,5	1457	66,9	6,71	7,99
105	187,6	242,2	79,63	44,6	6,7	35,7	1459	68,1	6,33	7,97
112	189,9	236	133,3	44,4	8,96	36,6	1398	57,8	6,25	8,00
120	204,6	259,1	57,4	47,7	12,68	36,6	1471	63,1	6,71	8,00
128	205,2	261,1	64,5	48,8	13,43	38,5	1513	61,3	6,89	7,99
137	208,6	251,5	92,4	49,7	9,82	37,7	1490	66,0	6,64	8,01
147	188,0	233,5	148,7	43,9	13,72	36,2	1294	55,0	6,18	8,01
158	206,4	246,4	398,0	48,9	13,70	37,0	1424	68,7	6,67	7,95
176	223,1	241,6	48,7	53,5	7,24	41,6	1493	77,5	6,45	7,97
185	229,7	250,5	45,2	52,1	3,74	43,0	1403	63,2	6,51	8,06
224	237,1	229,8	41,4	53,7	1,66	50,0	1380	50,2	5,89	8,18
224 (UF)	221,6	218,3	34,1	50,3	1,60	47,1	1300	47,1	5,59	8,18

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L<sup>-1</sup> :

Concentration en solution obtenus par Chromatographie ionique en mg.L<sup>-1</sup> :

Durée (jours)	Cl	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
35	1544	1147
112	1844	1201
224	2892	1128
224 (UF)	1914	1117

### Perte de masse normalisées en g.m<sup>-2</sup> :

Durée (jours)	В	Li
7	0,09	0,10
14	0,12	0,14
21	0,14	0,15
35	0,19	0,20
42	0,24	0,27
64	0,35	0,37
70	0,40	0,42
77	0,44	0,48
84	0,44	0,47
91	0,46	0,50
105	0,48	0,52
112	0,48	0,52
120	0,52	0,56
128	0,53	0,58
137	0,55	0,60
147	0,51	0,54
158	0,55	0,60
176	0,60	0,66
185	0,61	0,64
224	0,64	0,67

### 2.3. Expérience COx-R2

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L<sup>-1</sup> :

Durée (jours)	В	Ва	Са	Cr	к	Li	Mg	Мо	Na	Si	Sr	рН
0	-	-	415	< 0,10	46,99	-	82,94	-	995	18,32	17,40	6,31
7	32,23	0,23	347	< 0,10	49,46	8,56	78,43	7,15	1064	48,46	14,18	7,44
14	48,68	0,16	294	< 0,10	56,58	12,63	81,20	9,92	1113	55,35	11,29	7,51
21	59,20	0,14	275	< 0,10	53,31	15,35	86,16	11,43	1180	59,71	10,05	7,48
28	65,49	0,14	270	< 0,10	52,04	16,69	94,62	12,67	1162	59,47	9,56	7,54
35	71,65	0,15	276	< 0,10	58,97	18,23	111,29	13,78	1233	64,54	9,66	7,66
42	76,39	0,15	281	< 0,10	53,06	19,56	116,79	14,46	1254	64,88	9,61	7,70
48	77,76	0,15	277	< 0,10	46,25	19,75	124,55	14,81	1257	63,01	9,41	7,70
52	79,84	0,31	280	< 0,10	50,85	20,24	131,65	15,09	1237	55,82	9,45	7,72
62	86,13	0,15	293	< 0,10	56,89	21,74	136,87	16,20	1283	69,30	9,67	7,77
76	90,39	0,13	279	0,26	44,29	22,67	142,84	17,72	1249	56,85	9,33	7,69
90	101,04	0,13	285	0,35	43,64	24,81	140,19	20,98	1244	64,26	9,25	7,63
97	115,15	0,13	285	0,40	84,74	27,97	140,67	24,65	1299	58,08	9,18	7,64
104	139,09	0,14	289	0,54	59,40	33,15	124,05	31,78	1301	53,33	9,01	7,68
111	176,87	0,15	292	0,67	45,27	42,64	99,96	40,82	1417	59 <i>,</i> 83	8,73	7,66
118	213,48	0,15	294	0,98	87,58	50,55	98,41	50,47	1446	58,50	8,50	7,72
125	225,96	0,16	285	1,01	34,97	53,60	77,58	57,09	1478	49,75	8,15	7,82
147	303,41	0,16	264	1,52	59,44	71,28	21,76	80,82	1552	46,88	7,11	7,87
168	380,31	0,16	253	1,92	35,77	92,34	13,78	92,96	1806	51,92	6,91	7,93
185	398,58	0,18	259	2,10	30,81	95,65	15,67	95,60	1770	51,23	7,07	7,98
210	427,30	0,22	213	2,41	29,98	103,91	2,81	115,14	1790	51,47	6,24	8,01
238	535,12	0,23	186	2,90	131,18	64,98	1,39	114,34	2156	86,50	6,12	8,09
252	491,08	0,24	175	2,77	119,21	28,28	2,17	139,91	1883	50,53	5,64	8,14
252 (UF)	471,58	0,26	170	2,74	115,69	31,89	2,03	135,59	1827	48,99	5,41	8,21

Concentration en solution obtenus par Chromatographie ionique en mg.L<sup>-1</sup> :

Durée (jours)	Cl	<b>SO</b> 4 <sup>2-</sup>
0	1425	1141
28	1624	1188
252	2211	1088
252 (UF)	2330	1114

Perte de masse normalisées en g.m<sup>-2</sup> :

Durée (jours)	В	Li
0	0,00	0,00
7	0,07	0,08
14	0,10	0,12
21	0,13	0,14
28	0,14	0,16
35	0,16	0,18
42	0,17	0,19
48	0,17	0,19
52	0,18	0,20
62	0,20	0,22
76	0,22	0,24
90	0,24	0,26
97	0,28	0,29
104	0,33	0,35
111	0,41	0,43
118	0,49	0,51
125	0,53	0,55
147	0,73	0,75
168	0,92	0,98
185	0,98	1,02
210	1,10	1,17
238	1,31	1,40
252	1,27	1,34

## 3. Annexe 3 : Résultats des expériences réalisées dans l'eau du COx et $H_2O_2$

### 3.1. Expérience H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> EP

#### Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L<sup>-1</sup> :

Durée (jours)	AI	В	Са	Li	Мо	Na	Si	Cr	Sr	рН
7	0,37	55,79	0,54	12,35	14,18	88,37	71,16	0,56	0,03	9,29
14	0,37	79,87	0,82	17,47	19,68	123,29	81,72	0,81	0,03	9,27
21	0,37	91,60	0,70	19,91	22,14	139,96	84,24	0,94	0,04	9,27
28	0,37	94,65	0,83	20,52	22,34	143,78	81,65	1,03	0,04	9,28
36	0,37	96,67	0,90	21,33	22,29	149,09	81,13	1,07	0,05	9,30
42	0,38	96,39	0,88	20,92	22,24	147,22	79,21	1,11	0,05	9,24
50	0,37	94,17	1,14	20,57	21,69	144,30	76,05	1,14	0,06	9,19
56	0,38	94,90	0,96	20,56	21,47	144,07	75,88	1,17	0,05	9,21
63	0,36	92,78	1,07	20,21	20,80	141,89	74,00	1,17	0,05	9,13
70	0,36	88,95	1,18	19,50	19,81	136,34	70,88	1,17	0,06	9,20
77	0,41	89,28	1,20	19,79	19,63	138,73	71,58	1,20	0,05	9,10
84	0,37	87,71	1,29	19,64	19,71	138,25	70,43	1,21	0,06	9,07
91	0,39	85,52	1,70	18,98	18,78	133,98	69,01	1,22	0,06	9,06
98	0,38	81,65	1,54	18,17	17,64	127,86	66,23	1,18	0,06	9,07
105	0,36	80,29	1,30	18,24	17,51	128,51	65,94	1,20	0,06	9,08
112	0,35	81,44	1,33	18,16	17,62	128,03	66,58	1,25	0,06	8,99
119	0,35	82,35	1,35	18,30	17,82	129,76	67,00	1,28	0,07	8,95
125	0,35	80,16	1,37	18,19	17,13	126,32	65,81	1,27	0,07	9,00
129	0,34	78,41	1,27	17,44	16,81	123,80	64,91	1,27	0,06	9,01
139	0,34	79,63	1,33	17,66	16,96	125,90	65,30	1,31	0,06	8,99
146	0,29	75,07	1,26	17,28	16,05	121,25	62,71	1,25	0,07	8,99
167	0,28	72,06	1,31	16,49	15,11	116,35	62,28	1,27	0,07	9,01
188	0,28	68,49	1,44	15,79	14,09	111,17	60,76	1,30	0,07	9,00
209	0,27	64,43	1,47	14,89	13,09	105,36	58,77	1,30	0,07	8,97
216	0,29	63,23	1,37	14,59	12,91	103,68	59,09	1,32	0,07	8,96
230	0,27	61,33	1,26	14,14	12,24	100,34	57,62	1,29	0,07	8,98
230 (UF)	0,23	60,66	1,50	14,15	11,69	99,88	56,96	1,22	0,07	8,98

Perte de masse normalisées en g.m<sup>-2</sup> :

Durée (jours)	В	Li
7	0,13	0,12
14	0,19	0,18
21	0,22	0,21
28	0,23	0,22
36	0,25	0,24
42	0,25	0,24
50	0,26	0,24
56	0,26	0,24
63	0,26	0,25
70	0,26	0,25
77	0,27	0,26
84	0,27	0,26
91	0,27	0,26
98	0,26	0,26
105	0,27	0,26
112	0,27	0,26
119	0,28	0,27
125	0,28	0,27
129	0,28	0,27
139	0,29	0,28
146	0,28	0,28
167	0,29	0,28
188	0,29	0,29
209	0,29	0,29
216	0,29	0,29
230	0,29	0,29

### 3.2. Expérience H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> COx non dopée

#### Résultats obtenus par Spectroscopie UV-Visible

Durée (jours)	[B] mg.L <sup>-1</sup>	PMN (B) g.m <sup>-2</sup>	рН
0	-	0,00	6,36
3	12,53	0,03	7,85
7	48,64	0,11	8,15
10	75,56	0,18	8,25
14	96,05	0,23	8,34
17	108,82	0,26	8,36
21	113,95	0,28	8,38
24	118,81	0,30	8,32
28	125,15	0,31	8,35
31	132,12	0,34	8,35
34	132,41	0,34	8,35
38	135,34	0,36	8,36
51	139,17	0,37	8,31
55	155,01	0,42	8,32
59	152,01	0,43	8,31
63	157,02	0,44	8,36
70	160,85	0,46	8,32
73	154,92	0,46	8,31
77	156,09	0,47	8,20
84	154,32	0,47	8,18
87	150,27	0,47	8,15
91	152,84	0,48	8,15
98	159,44	0,50	8,15
105	158,70	0,51	8,19
112	147,17	0,50	8,15
119	162,21	0,54	8,12
126	156,69	0,54	8,10
133	156,95	0,55	8,13
140	154,47	0,55	8,09
147	156,85	0,57	8,09
155	149,21	0,56	8,09
161	149,10	0,57	8,08
169	145,92	0,57	8,10
174	143,28	0,58	8,07
182	139,31	0,58	8,06
189	138,74	0,58	8,04
196	138,94	0,59	8,01
205	134,90	0,59	8,05
210	135,92	0,60	8,06

### 3.3. Expérience H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> COx dopée

Durée (jours)	Ва	В	Са	Li	Мо	Na	Si	Cr	К	Mg	Sr	рН
7	0,39	52	380	14	13	1290	43	0,58	48,63	59,19	14,05	6,31
14	0,30	120	346	30	31	1413	47	0,92	46,04	6,49	11,52	8,10
21	0,29	149	316	38	39	1468	47	1,34	54,26	2,10	10,49	8,24
28	0,26	172	311	43	45	1503	48	1,82	45,71	1,21	9,89	8,24
35	0,26	188	271	47	50	1525	48	1,91	49,51	1,10	9,26	8,25
42	0,24	206	259	52	55	1572	48	2,17	49,88	1,06	9,00	8,23
49	0,24	239	265	61	63	1727	52	2,55	48,88	0,97	9,30	8,27
56	0,20	239	232	60	64	1617	48	2,31	39,82	0,78	8,28	8,28
63	0,20	252	228	63	67	1643	47	2,55	37,78	1,70	8,24	8,24
70	0,18	267	225	66	72	1685	48	2,55	41,85	1,56	8,23	8,33
77	0,18	278	224	69	74	1724	48	2,58	43,71	1,55	8,26	8,21
84	0,20	281	211	70	75	1666	48	3,61	41,00	2,19	7,87	8,19
91	0,21	335	205	81	96	1700	46	3,41	12,81	3,15	8,21	8,24
98	0,20	341	199	82	96	1662	46	3,63	18,92	2,67	7,76	8,23
105	0,18	328	188	79	93	1568	44	3,56	33,37	3 <i>,</i> 05	7,28	8,19
113	0,16	332	177	81	93	1561	43	3,52	44,03	2,10	6,89	8,21
119	0,18	346	179	83	98	1581	44	3,82	44,35	3 <i>,</i> 04	6,86	8,16
127	0,15	355	175	86	102	1593	42	3 <i>,</i> 95	50,28	2,84	6,81	8,18
133	0,15	375	172	91	107	1659	44	4,17	43,27	1,77	6,70	8,20
140	0,18	372	170	91	106	1628	43	4,14	44,78	2,17	6,63	8,14
147	0,24	381	172	94	108	1662	42	4,18	40,73	3,17	6,88	8,16
154	0,36	383	168	93	108	1625	43	4,45	43,88	3,31	6,80	8,14
161	0,20	414	176	102	117	1750	43	4,59	36,83	2,88	7,02	8,15
168	0,17	411	169	101	116	1710	43	4,58	33,50	2,59	6,77	8,22
175	0,18	421	171	103	119	1737	42	4,71	39,01	2,82	6,83	8,15
182	0,18	432	170	105	121	1741	43	4,85	35,82	2,72	6,79	8,15
195	0,15	445	167	108	125	1767	42	5 <i>,</i> 05	35,58	2,73	6,78	8,17
201	0,15	450	169	109	125	1764	42	5,13	34,12	3,17	6,81	8,14
205	0,16	450	173	110	126	1787	41	5,12	33,66	5 <i>,</i> 07	7,06	8,18
215	0,15	476	171	116	132	1844	43	5,31	37,75	2,64	6,85	8,09
222	0,17	468	171	115	128	1820	42	5,33	33,14	2,97	6,95	8,09
222 (UF)	0,16	459	168	111	126	1779	41	5,25	34,97	2,89	6,77	8,13

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L<sup>-1</sup> :

Durée (jours)	Cl	<b>SO</b> 4 <sup>2-</sup>
56	1731	1223
84	1828	1251
140	2082	1121
222	2706	1263
222 (UF)	2348	1076

Concentration en solution obtenus par Chromatographie ionique en mg.L<sup>-1</sup> :

Perte de masse normalisées en g.m<sup>-2</sup> :

Durée (jours)	В	Li
7	0,12	0,14
14	0,28	0,30
21	0,36	0,39
28	0,42	0,46
35	0,47	0,52
42	0,53	0,58
49	0,61	0,67
56	0,62	0,67
63	0,67	0,72
70	0,72	0,78
77	0,76	0,83
84	0,79	0,86
91	0,95	1,01
98	0,98	1,03
105	0,98	1,04
113	1,01	1,08
119	1,06	1,12
127	1,10	1,17
133	1,15	1,22
140	1,16	1,24
147	1,20	1,30
154	1,23	1,31
161	1,32	1,41
168	1,33	1,42
175	1,37	1,47
182	1,42	1,51
195	1,49	1,59
201	1,52	1,62
205	1,54	1,65
215	1,63	1,73
222	1,63	1,75

### Annexe 4 : Résultats des expériences réalisées avec le verre SON68 dopé en <sup>238</sup>Pu

### 4.1. Concentrations mesurées en mg.L<sup>-1</sup>

#### Lixiviation pendant 34 jours :

#### Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L<sup>-1</sup>:

	AI	В	Са	Fe	Li	к	Mg	Na	Si	Sr
Solution initiale	< 1,0	< 1,0	414	< 0,10	< 0,10	42,4	85,5	1007	16,7	18,1
Lixiviat 34 j non filtrée	< 1,0	2,48	433	34,9	1,49	56,4	106,0	1341	5,22	19,0
Lixiviat 34 j filtrée	< 1,0	2,25	429	34,6	1,47	56,2	105,3	1331	4,68	18,9
Lixiviat 34 j ultra-filtrée	< 1,0	2,25	434	24,6	1,49	57,0	106,4	1343	4,45	19,0
Rinçage de pot HNO₃ 2M 24 heures	< 0,20	< 0,10	38,1	16,9	< 0,10	< 1,0	1,58	5,97	6,04	2,11
Rinçage de pot HNO₃ 2M 24 heures	< 0,20	< 0,10	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 1,0	< 0,10	< 0,50	< 0,50	< 0,10
Rinçage de pot HNO₃ 1M 24 heures	0,52	< 0,10	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 1,0	< 0,10	< 0,50	< 0,50	< 0,10
Rinçage de pot H <sub>2</sub> O 24 heures	< 0,20	< 0,10	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 1,0	< 0,10	< 0,50	< 0,50	< 0,10

Concentration en solution obtenus par Chromatographie ionique en mg.L<sup>-1</sup>:

Durée (jours)	Cl	<b>SO</b> 4 <sup>2-</sup>
Solution initiale	1417	1157
Lixiviat 34 j non filtrée	2058	1577
Lixiviat 34 j filtrée	2043	1560

#### Lixiviation pendant 104 jours :

	AI	В	Са	Fe	Li	К	Mg	Na	Si	Sr
Solution initiale	< 1,0	< 0,10	398	< 0,10	< 0,10	40,2	80,7	970	18,6	17,2
Lixiviat 104 j non filtrée	< 1,0	7,51	237	8,69	1,96	79,3	147,2	1877	< 0,50	9,44
Lixiviat 104 j filtrée	< 1,0	7,52	238	8,66	2,01	80,7	147,9	1894	< 0,50	9,49
Lixiviat 104 j ultra-filtrée	< 1,0	7,57	239	8,27	1,96	77,7	148,1	1891	< 0,50	9,58
Rinçage de pot HNO₃ 2M 24 heures	< 1,0	< 0,20	199	44,4	< 0,10	2,21	2,48	22,3	8,75	9,90
Rinçage de pot HNO₃ 2M 24 heures	< 0,20	< 0,10	0,56	0,43	< 0,10	< 1,0	< 0,10	< 0,50	1,90	< 0,10
Rinçage de pot HNO₃ 1M 24 heures	< 0,20	< 0,10	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 1,0	< 0,10	< 0,50	0,71	< 0,10
Rinçage de pot H₂O 24 heures	< 0,20	< 0,10	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 1,0	< 0,10	< 0,50	0,19	< 0,10

#### Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L $^{-1}$ :

Concentration en solution obtenus par Chromatographie ionique en mg.L<sup>-1</sup> :

Durée (jours)	Cl	<b>SO</b> 4 <sup>2-</sup>
Solution initiale	1419	1109
Lixiviat 104 j non filtrée	2740	1180
Lixiviat 104 j filtrée	2816	1222

4.2.	Concentrations e	en solution	obtenus par	ICP-AES norm	alisées (en	$mg.L^{-1}$ )
------	------------------	-------------	-------------	--------------	-------------	---------------

	ru vre – 54 j	ru vre – 104 j	
Si	3,5 ± 0,2	< 0,5	
В	1,7 ± 0,5	3,7 ± 0,4	
Li	1,0 ± 0,2	$1,0 \pm 0,1$	
Fe	24 ± 1	4,3 ± 0,9	
Na	912 ± 40	940 ± 40	
Ca	294 ± 13	120 ± 12	
Mg	72 ± 3	74 ± 3	
Sr	12, 9 ± 0,5	4,7 ± 0,4	
pH <sup>20℃</sup>	7,7 ± 0,1	8,2 ± 0,1	

<sup>238</sup>Pu VFe – 34 i <sup>238</sup>Pu VFe – 104 i

#### 5. Annexe 5 : Modélisation COx-R1 et COx-R2

Des calculs géochimiques en utilisant le modèle GRAAL couplé à HYTEC ont été faites en simulant les différents rajouts entre les expériences COx-R1 et COx-R2, toutes choses égales par ailleurs (paramètres de l'expérience, composition du verre, composition de l'eau du COx, précipitation des silicates magnésiens). Les résultats sur l'évolution du pH et de la concentration en magnésium sont présentés dans la suite de cette annexe.

Base de données : thermochimiev9redox.tdb

Composition du verre : SON68-TC42

Renouvellement de la solution : COx-R1 et COx-R1



Figure A5.1 – Représentation du pH et de la concentration de magnésium obtenu lors de la modélisation des expériences COx-R1 et COx-R2 en utilisant la même composition du verre, le SON68-TC42. Utilisation de la précipitation de silicates magnésiens dont la composition a été défini par (Aréna et al. 2018) (Références Chapitre 3).

À titre indicatif, un exemple du fichier HYTEC couplé avec GRAAL est présenté dans la suite de cette annexe. Celui-ci a été créé à partir de la composition du verre SON68-TC42 et le renouvellement en eau du COx dopée en magnésium de l'expérience COx-R1 :

```
# Geometry and hydrogeology
# _____
domain = 0, 0 1, 0 1, 1 0, 1 m
zone Glass {
  geometry = rectangle 0.5, 0.5, 1, 1, m, nodes = 1, 2
  chemistry = glass
  diffusion = 3e-9 m^2/s
  porosity = 1
}
boundary gauche {
     coordinates = 0, 0, 0, 1 m
     transport-condition = flux using purewater
     ł
boundary droite {
     coordinates = 1,0 1,1 m
     }
unit purewater {
tot Na[+] = 0 mmol/l
balance on H[+]
mineral Tc42TDE = 0 g/l, surface = 0.0601 m2/g #0.12 m2/g pour 200
cm-1
mineral MgCl2(s) = 0 mmol/l, surface = 1 \text{ m}2/1
# mineral Magnetite = 0 g/L, surface = 1.8 m2/g
          }
darcy-velocity = 0,0 m/d
# Geochemistry
# _____
unit glass {
 temp = 70 C
  mineral Tc42TDE = 170.267 g/l, surface = 0.0601 m2/g # cela
correspond à un S/V d'environ 100 cm-1
 mineral MgCl2(s) = 100 mmol/l, surface = 1 m2/l
# mineral Fer = 0 g/l, surface = 0.053 m2/g #55981 g/l
# mineral Argile = 0 g/l, surface = 100 m2/g
# mineral SON68 = 0 g/1, surface = 0.055 m2/g # 5709 manips verre
magnétite
# mineral Magnetite = 0 g/l, surface = 1.8 m2/g
#eau du COx
total Cl[-] = 36.35 \text{ mmol/l}
total SO4[2-] = 1.698 mmol/l
total Na[+] = 7.3 \text{ mmol/l}
total K[+] = 2.615 \text{ mmol/l}
total Ca[2+] = 8.6 \text{ mmol/l}
total Mg[2+] = 6.5 mmol/l
```
```
total H4(SiO4) = 0.02 \text{ mmol/l}
total H[+] = 1e-15 \text{ mmol/l}
total CO3[2-] = 0.4 mmol/l
#eau du COx TDE
# total Cl[-] = 41 \text{ mmol/l}
#total SO4[2-] = 1.2 mmol/l
\#total Na[+] = 41 mmol/l
#total K[+] = 0.99 mmol/l
\#total Ca[2+] = 10 mmol/l
\#total Mg[2+] = 3.2 mmol/1
\#total H4(SiO4) = 0.56 mmol/l
\#total H[+] = 1e-15 mmol/l
\#total CO3[2-] = 5.9 mmol/l
#eau pure
\#total Cl[-] = 0 mmol/l
\#total SO4[2-] = 0 mmol/l
\#total Na[+] = 0 mmol/l
\#total K[+] = 0 mmol/l
\#total Ca[2+] = 0 mmol/1
\#total Mg[2+] = 0 mmol/l
\#total H4(SiO4) = 0 mmol/l
\#total H[+] = 0 mmol/l
\#total CO3[2-] = 0 mmol/1
balance on H[+]
 mineral SiAl = 1e-2 \mod/1
}
database = ../tdb/thermochimiev9redox.tdb
redox = enabled
exclude colloids, minerals
           # poles amorphes
include Tc42TDE, SiAl, SiAlNa, SiAlCa10, SiZrNa, SiZrCa10, SiCa,
MqCl2(s)
           # phase secondaires simples
include SiO2(am), Calcite
#include Brucite, Magnesite(syn)
           # phases secondaires multi-élémentaires
include Hydroxyapatite, Pimelite, Zincsilite, Powellite,
include Smectite-MgAl-M2, Smectite-Mg-M
           # phases secondaires avec du fer (redox)
include Ferrihydrite(am), Fe(OH)2(cr), Magnetite, Siderite
include Greenalite, Minnesotaite
# Definition du verre février 2015 compositions adaptées à
thermochimie
# _____
define mineral SON68 {
   composition = 0.16072 H4(SiO4), 0.02066 A1[3+], 0.01529 Ca[2+],
0.00071 Sr[2+],\
           0.06946 Na[+], 0.02806 Li[+], 0.00167 Cs[+], \
           0.08556 B(OH)4[-], 0.00260 MoO4[2-], 0.00086 H2(PO4)[-],
\backslash
           0.00470 Zr[4+], 0.00121 Ni[2+], 0.00655 Zn[2+], 0.00799
Fe[2+], ∖
           0.00147 CrO4[2-], 0.00094 Mn[2+], 0.00085 Ba[2+], \
           0.00005 Ag[+], 0.00005 Cd[2+], 0.00003 Sn[2+], \
```

```
0.00000 K[+], 0.00000 Mg[2+], 0.00000 Co[2+], \
           -0.15271 H[+], -0.41706 H2O, +0.00008 O2(aq)
    vol.weight = 2800 \text{ kg/m}3
   logK = -100
    }
define mineral Tc42TDE {
   composition = 1 H4(SiO4), 0.12854 Al[3+], 0.09512 Ca[2+], 0.00443
Sr[2+],∖
           0.43221 Na[+], 0.17457 Li[+], 0.01042 Cs[+], \
           0.53236 B(OH)4[-], 0.01621 MoO4[2-], 0.00536 H2(PO4)[-],
\
           0.02925 Zr[4+], 0.00754 Ni[2+], 0.04075 Zn[2+], 0.04973
Fe[2+], \
           0.000 CrO4[2-], 0.000 Mn[2+], 0.000 Ba[2+], \
           0.0000 Ag[+], 0.0000 Cd[2+], 0.0000 Sn[2+], \
           0.00000 K[+], 0.00000 Mg[2+], 0.00000 Co[2+], \
           -0.94480 H[+], -2.59768 H2O, +0.00433 O2(aq)
    vol.weight = 2750 \text{ kg/m3}
   logK = -100
    }
# Pole de la couche amorphe passivante février 2015
# _____
define mineral SiAl {
   composition = 1 H4(SiO4), 0.08333 A1[3+], -0.24999 H[+], -
1.875005 H2O
    logK = 2.84(50), 2.4(90)
}
# Poles de la couche amorphe non passivante février 2015
# _____
define mineral SiCa {
     composition = 2 \text{ H4}(\text{SiO4}), 1 \text{ Ca}[2+], -2.0 \text{ H}[+], -3.0 \text{ H2O}
     logK = -9.55(50), -8.9(90)
}
define mineral SiAlCa {
     composition = 1 H4(SiO4), 3 Al[3+], 1.5 Ca[2+], -12 H[+], 4 H2O
     \log K = -28(50), -28(90)
}
define mineral SiAlNa {
     composition = 1 H4(SiO4), 1 Al[3+], 1 Na[+], -4 H[+]
     \log K = -6.38(50), -8.5(90)
}
define mineral SiZrCa {
     composition = 1 H4(SiO4), 1 Zr[4+], 1 Ca[2+], -6 H[+], 1 H2O
     logK = 1.75(50), 1.6(90)
}
define mineral SiZrNa {
     composition = 1 H4(SiO4), 1 Zr[4+], 2 Na[+], -6 H[+], 1 H2O
     logK = -4.53(50), 0(90)
}
define mineral SiAlCal0 {
     composition = 1 H4(SiO4), 0.3 Al[3+], 0.15 Ca[2+], -1.2 H[+], -
1.4 H2O
     logK = -1.1
}
define mineral SiZrCa10 {
```

```
composition = 1 H4(SiO4), 0.1 Zr[4+], 0.1 Ca[2+], -0.6 H[+], -
1.7 H2O
     logK = 2.6
}
# Minéraux secondaires complémentaires
# _____
define mineral Powellite {
    vol.weight = 4255.65
    composition = 1 \text{ Ca}[2+], 1 \text{ MoO4}[2-]
    \log K = 7.6771(0), 7.6013(25), 7.6421(60), 7.7996(100), \setminus
           8.1214(150), 8.5886(200)
    comment {
      CTDP import date: 2004-09-29
      Imported from thermo.com.R7beta on Wed Sep 29 2004
    }
  }
define mineral Zincsilite {
 vol.weight = 2660
 composition = -6 \text{ H}[+], -5 \text{ H}20, 4 \text{ H}4(\text{SiO4}), 3 \text{ Zn}[2+]
 logK = -2
 #comment {valeur de log K totalement arbitraire}
   }
define mineral Pimelite {
vol.weight = 2460
composition = -6 H[+], -5 H2O, 4 H4(SiO4), 3 Ni[2+]
logK = -10
}
#define mineral SiNisec {
# vol.weight = 2827.48 kg/m3
 #composition = -2.44 H[+], -5.24 H2O, 1.22 Ni[2+], 3.23 H4(SiO4)
 \# \log K = -6.5
  # }
#define mineral SiZnsec {
 #vol.weight = 2827.48 kg/m3
 #composition = -2.44 H[+], -5.24 H2O, 1.22 Zn[2+], 3.23 H4(SiO4)
 \# \log K = -2.5
  # }
#define mineral SiCosec {
#vol.weight = 2827.48 kg/m3
#composition = -2.44 H[+], -5.24 H2O, 1.22 Co[2+], 3.23 H4(SiO4)
\#\log K = 10
# }
define mineral Smectite-MgAl-M2 {
     composition = -6.4 H[+], 2.9 Mg[2+], 0.2 Al[3+], 3.9 H4(SiO4),
-3.6 H2O
     \log K = -27.45(50) \# -28.45 avec hypothÃ"se sur Al = LQ -27.45
avec hypothÃ"se Al=LQ/1000
     #Cf. publication HélÃ"nne Arena
}
define mineral Smectite-Mg-M {
```

```
composition = -6 H[+], 3 Mg[2+], 4 H4(SiO4), -5 H2O
     logK = -30(50)
     #Cf. publication HélÃ"nne Arena
}
 _____
#
# Cinetique
extend mineral Tc42TDE {
  kinetics {
    area = Tc42TDE
    rate = -3.12e-4 \mod m2/s
    inhibit {
       species = SiAl
       half-saturation = 1.52e-12 molal
    }
    w-term {
      species = OH[-]
      power = -0.650
    }
  }
}
extend mineral SiAl {
  kinetics {
   area = Tc42TDE
   rate = 3.12e-4 \mod mol/m2/s
   inhibit {
      species = SiAl
      half-saturation = 1.52e-12 molal
   }
   w-term {
     species = OH[-]
     power = -0.650
   }
   }
   kinetics {
    area = Tc42TDE
   rate = -7.03e-11 \text{ mol/m2/s}
    y-term, species = SiAl
    w-term {
      species = H[+]
      power = -0.4
    }
  }
  }
# Minerals Kinetics
# _____
extend mineral MgCl2(s) {
     kinetics {
           area = MgCl2(s)
           rate = -0 \mod/m2/s
           modify at 14 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
           modify at 14.0896 d, rate = -0 \text{ mol/m2/s}
           modify at 21 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
           modify at 21.0693 d, rate = -0 \mod/m2/s
           modify at 35 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
```

```
modify at 35.082579 \, d, rate = -0 \, mol/m2/s
            modify at 42 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 42.038209 \, d, rate = -0 \, mol/m2/s
            modify at 63 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 63.041098 d, rate = -0 \text{ mol/m2/s}
            modify at 70 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 70.005007 d, rate = -0 \text{ mol/m2/s}
            modify at 77 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 77.032928 d, rate = -0 \text{ mol/m2/s}
            modify at 84 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 84.041255 \, d, rate = -0 \, mol/m2/s
            modify at 91 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 91.004977 d, rate = -0 \text{ mol/m2/s}
            modify at 105 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 105.0383566 \, d, rate = -0 \, mol/m2/s
            modify at 112 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 112.0433632 d, rate = -0 \text{ mol/m2/s}
            modify at 120 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 120.044964 \, d, rate = -0 \, mol/m2/s
            modify at 128 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 128.0041916 d, rate = -0 \text{ mol/m2/s}
            modify at 137 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 137.0342927 \, d_r rate = -0 \, mol/m2/s
            modify at 147 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 147.034969 d, rate = -0 \text{ mol/m2/s}
            modify at 158 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 158.004175 d, rate = -0 \text{ mol/m2/s}
            modify at 176 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 176.004780 d, rate = -0 \text{ mol/m2/s}
            modify at 158 d, rate = -1.0e-7 \text{ mol/m2/s}
            modify at 158.04775 d, rate = -0 \text{ mol/m2/s}
      }
# Simulation parameters
# _____
duration = 250 d
timestep = variable {
  start-value = 0.1 us
  maximum-value = 0.01 d
```

}

```
# increment = 1 %
}
# Output specifications
# _____
samples = 250
verbose = enabled
select pH
select aqueous{H4(SiO4)} in mmol/l
select aqueous{B(OH)4[-]} in mmol/l
select aqueous{Na[+]} in mmol/l
select aqueous{Al[3+]} in mmol/l
select aqueous{Ca[2+]} in mmol/l
select aqueous{MoO4[2-]} in mmol/l
select aqueous{Li[+]} in mmol/l
select aqueous{Ni[2+]} in mmol/l
select aqueous{Mg[2+]} in mmol/l
select aqueous{CO3[2-]} in mmol/l
select aqueous{Cl[-]} in mmol/l
select minerals in mmol/l
select saturation-indices
select rate{Tc42TDE} in mol/m2/s
select rate{SiAl} in mol/m2/s
```

## Résumé

Ce travail de thèse s'intéresse à l'altération des verres nucléaires, et plus précisément à la durabilité du verre de référence SON68, dans un système complexe simulant les conditions du stockage géologique profond. L'approche repose sur une complexification progressive du système afin de mieux comprendre les mécanismes régissant l'altération du verre irradiant au contact de l'eau du site (eau du Callovo-Oxfordien) et en présence de fer simulant le surconteneur. Dans un premier temps, l'étude se focalise sur l'effet de l'eau souterraine sur l'altération du verre de référence non radioactif dans le régime de vitesse résiduelle à 70°C. Les résultats montrent que le magnésium présent dans l'eau contribue, audessus d'un pH seuil, à former des phyllosilicates magnésiens au détriment du gel passivant, ce qui induit une augmentation de l'altération du verre. Cette étude confirme des travaux antérieurs et apportent de nouvelles données à 70°C. Par la suite, une source de fer est introduite dans le système (verre non radioactif - eau du COx) afin de simuler la présence du surconteneur. Les expériences sont menées en milieu anoxique sur des monolithes de verre et de fer, mis en regard et séparés d'environ 80 µm, puis immergés dans l'eau du COx à 70 et 90°C. Dans ces conditions, il est observé que la température n'induit qu'un faible impact sur les cinétiques et les réactions qui contrôlent l'altération du verre. La corrosion du fer conduit principalement à la précipitation de sidérite (carbonate de fer au degré d'oxydation II) et d'aragonite (carbonate de calcium). Par ailleurs, une altération du verre plus importante en présence de fer est observée. La cause la plus probable est la précipitation de silicates de fer, qui, comme les silicates magnésiens, se forment au détriment du gel passivant. Ces phases ont été identifiées principalement au degré d'oxydation III, indiquant ainsi une oxydation du fer proche du verre. Dans ce cas, la précipitation de silicates magnésiens est inhibée et seuls des silicates de fer précipitent. Enfin, l'influence de l'irradiation sur le comportement du verre a été étudiée. La radiolyse de l'eau devant produire des espèces oxydantes comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à l'interface verre/eau, une première étude s'est focalisée sur l'altération du verre dans l'eau du COx en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le régime de vitesse résiduelle. Les résultats montrent que la décomposition de cette espèce à la surface des grains de verre semble avoir un impact local en favorisant la précipitation de silicates magnésiens et, par conséquent, en augmentant l'altération du verre. Cet effet est immédiat et ne se produit que très localement sur les grains en surface du réacteur. Mais, globalement, les données montrent que cette espèce n'a pas un impact significatif sur l'altération du verre dans le régime cinétique résiduel et pour la géométrie considérée. Ce travail s'achève par la réalisation de deux expériences d'altération d'un verre radioactif, dopé en <sup>238</sup>Pu, et altéré dans l'eau du COx à 70°C en présence de fer, en suivant une géométrie similaire à celle conduite sur le verre non radioactif. Les caractéristiques du verre permettent de s'intéresser à l'effet du débit de dose α. Par rapport aux témoins non radioactifs, une plus forte oxydation du fer est mise en évidence, avec principalement des précipités de goethite et de ferrihydrite, oxydes de fer au degré d'oxydation III. Cette précipitation de phases oxydées peut s'expliquer par la réaction entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe qui favoriserait l'oxydation du Fe<sup>III</sup> en Fe<sup>III</sup>. Sur la base des analyses de solution et des premières observations par MEB, il semble que les épaisseurs de verre altéré soient globalement similaires en présence d'un champ d'irradiation  $\alpha$  et dans le milieu non radioactif témoin. Néanmoins, des caractérisations complémentaires du solide devront être réalisées afin de mieux comprendre les processus limitants.

## Abstract

This work intends to provide a better understanding of the alteration of R7T7-type nuclear waste glass in a complex environment such as the deep geological repository. This approach aims to progressively complexify the glass leaching environment in order to better understand the mechanisms involved on the alteration of a radioactive glass in contact with the Callovo-Oxfordian groundwater (COx groundwater) and an iron source, simulating the glass carbon steel overpack. First, the study focusses on the impact of groundwater on the glass alteration under the residual rate regime at 70°C. Results show that magnesium present in the Callovo-Oxfordian groundwater contributes, over a pH threshold, to the precipitation of magnesium phyllosilicates consuming the passivating gel and thus increasing the glass alteration. This work confirms previous studies and brings new data at 70°C. Thereafter, an iron source was introduced in the leaching environment (glass - COx groundwater) in order to simulate the carbon steel overpack. The experiments were performed in an anoxic environment with a glass monolith and an iron foil, facing each other with an 80 µm gap, and then immerged in the COx groundwater at 70 and 90°C. On these conditions, a weak impact of the temperature was perceived on the kinetics and the reactions controlling glass alteration. The iron corrosion led mainly to the precipitation of siderite (an Fe<sup>II</sup>carbonate) and aragonite (a calcium carbonate). Furthermore, an increase of glass alteration was observed while using an iron foil. The main cause explaining this phenomenon is the formation of iron silicates, as seen with magnesium silicates, precipitating at the expense of the passivating gel. These phases were identified mainly at the oxidation state III, indicating an iron oxidation near the glass. It should be noted that in this case, magnesium precipitation is suppressed and only iron silicates precipitate. Finally, the influence of irradiation on glass alteration was studied. Water radiolysis induces the production of oxidizing species such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at the glass/water interface. Therefore, a first study focused on glass alteration in the COx groundwater in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under the residual rate regime. Results showed that this specie decomposition was higher at the surface of the glass grains and seemed to have a very local impact, favouring the magnesium silicate precipitation and the enhancement of glass alteration. This prompt effect was only observed locally on grains at the surface of the reactor. However, globally, the data showed that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> does not have a significant impact on glass alteration in this residual rate regime and this geometry. At last, this work came to experiments using a radioactive glass, doped with <sup>238</sup>Pu, altered in the COx groundwater at 70°C in the presence of an iron source, and using the same geometry than the one conducted with the non-radioactive glass. The glass characteristics allowed us to focus only on the  $\alpha$ -dose rate effect. Comparing with the non-radioactive reference, a higher iron oxidation was noticed, with the precipitation of iron oxides at the oxidation state III, such as goethite and ferrihydrite. This can be explained by the reaction between H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and iron, favouring the oxidation of Fe<sup>III</sup> to Fe<sup>III</sup>. From solution analysis and the first SEM observations, it seems that globally, the glass alteration thickness is the same regardless the α-irradiation field. Nevertheless, supplementary data on solid characterisations must be performed in order to understand and be conclusive about the mechanisms involved on the glass alteration mechanisms under these conditions.