



HAL
open science

Caractérisations multi-échelles des interactions verre/fer/argilite

Alexis Delanoë

► **To cite this version:**

Alexis Delanoë. Caractérisations multi-échelles des interactions verre/fer/argilite. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF009 . tel-04059962

HAL Id: tel-04059962

<https://theses.hal.science/tel-04059962>

Submitted on 5 Apr 2023

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.

Caractérisations multi-échelles des interactions verre/fer/argilite

Multi-scale analysis of glass/iron/claystone interactions

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 : sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB),

Spécialité de doctorat : Chimie

Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **NIMBE (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS)**,

sous la direction de **Philippe DILLMANN**, Directeur de recherche,

la co-direction de **Stéphane GIN**, Directeur de recherche,

le co-encadrement de **Delphine NEFF**, Directrice de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 2 mars 2023, par

Alexis DELANOË

Composition du Jury

Michel SCHLEGEL

Directeur de recherche, CEA Saclay

Président

Abdesselam ABDELOUAS

Professeur, IMT Atlantique

Rapporteur & Examineur

Jérôme STERPENICH

Professeur, Université de Lorraine

Rapporteur & Examineur

Nadia PELLERIN

Maîtresse de conférences, Université d'Orléans

Examinatrice

Titre : Caractérisations multi-échelles des interactions verre/fer/argilite

Mots clés : verre, fer, argilite, corrosion, altération, phyllosilicates

Résumé : Le stockage géologique en couche profonde est une solution envisagée par la France pour les déchets de haute activité à vie longue. Ces déchets, vitrifiés, seront inclus dans des conteneurs en acier, puis entreposés dans des alvéoles de stockage creusées dans l'argilite du Callovo-Oxfordien (Cox). Progressivement avec la resaturation en eau de l'argilite et la corrosion des conteneurs métalliques, le verre subira une phase d'altération dans un environnement riche en fer.

En eau pure, l'altération du verre conduit à la formation d'un gel passivant de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$. En présence de fer l'altération du verre est plus rapide du fait de la formation de phyllosilicates de fer dans la couche d'altération du verre (CA). L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les mécanismes d'altération du verre en présence de fer, dans un milieu argileux. L'étude menée dans cette thèse s'appuie sur deux types d'expériences : l'expérience dite « intégrale » et une série d'expériences dites « paramétriques ».

Les expériences paramétriques consistent à observer l'altération de mélanges de poudres de verre et/ou de fer et/ou d'argilite dans l'eau synthétique du Cox, pour des durées allant de 33 à 277 jours (50°C, anoxie). L'objectif de ces expériences est de découpler les différents paramètres (matériaux/environnement), en caractérisant les CAs, et en suivant l'évolution de la chimie de la solution.

Afin de prendre en compte la géométrie et les effets de couplages sur l'altération du verre, l'expérience intégrale présente deux interfaces d'intérêts : verre/fer et verre/argilite. Un cylindre d'argilite du Cox contenant un coupon de fer en contact avec deux coupons de verre SON68 (dont l'un est dopé en ^{29}Si et du ^{57}Fe) a été resaturé en eau synthétique du Cox et vieilli 6,1 ans à 50°C. L'objectif de cette expérience est de caractériser les faciès d'altération des différents matériaux observés ainsi que d'étudier la migration du Si et du Fe provenant du verre dans son environnement grâce au marquage isotopique.

L'ensemble des échantillons issus des deux types d'expériences ont fait l'objet de caractérisations multi-échelles, en s'appuyant sur différentes techniques expérimentales : MEB, EDS, Tof-SIMS, AL-ICP-MS, STXM et MET. Par ailleurs, les solutions des expériences paramétriques ont été analysées par ICP-AES et chromatographie ionique pour étudier l'évolution de la solution.

Dans les expériences paramétriques, des phyllosilicates de fer ont été mis en évidence dans la CA des systèmes Verre/Fer, alors qu'un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ est formé dans la CA des systèmes Verre/Argilite. La présence de fer empêche la saturation en Si de la solution, inhibant ainsi la formation de la $\text{SiO}_{2(\text{am})}$. Cependant, dans les systèmes Verre/Fer/Argilite, malgré la présence de fer, aucun phyllosilicate de fer ni de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ n'a été identifié dans la CA. Il semblerait qu'un effet combiné du fer et de l'argilite empêche la formation de phyllosilicates dans la CA, ainsi que la saturation de la solution en Si. Il pourrait être lié à la formation de phases secondaires dans le système, et à la basicité de la solution.

Dans l'expérience intégrale, le transport relativement rapide du Fe dans l'eau porale influence l'altération du verre bien au-delà de la source de fer. Sa présence conduit à la formation de phyllosilicates de fer de type serpentines dans la CA. Cependant, la comparaison avec un système similaire altéré 2,5 ans suggère un changement de la nature des phyllosilicates au cours du temps, avec un passage des smectites vers les serpentines. De plus, nos observations proposent que l'altération du verre ne serait pas systématiquement isovolumique en présence de phyllosilicates. En outre, lors d'un contact verre/argilite, des mécanismes cycliques d'altération semblent influencer l'altération du verre conduisant à la formation d'une CA lamellaire, en faisant varier les conditions localement (notamment le pH).

Title : Multi-scale analysis of glass/iron/claystone interactions

Keywords : glass, iron claystone, corrosion, alteration, phyllosilicates

Abstract : Deep geological repository is considered by France to dispose high-level radioactive waste. The vitrified waste will be inserted into steel containers and stored in disposal cells dug into Callovo-Oxfordian claystone (Cox). The claystone will be gradually saturated with water, and the metallic containers will corrode. Eventually, the glass matrix will be altered in aqueous phase in an iron-rich environment.

In pure water, the alteration of the glass leads to the formation of a passivating gel mainly made of $\text{SiO}_{2(\text{am})}$. However, prior experiments conducted in the presence of iron evidenced the formation of iron phyllosilicates in the glass alteration layer (GAL), maintaining higher glass alteration rates when compared to an absence of iron. The objective of this PhD is to investigate the mechanisms of glass alteration in a claystone environment in the presence of iron. The study conducted by this PhD thesis relies on two types of experiments: a mockup experiment and parametric experiments.

The parametric experiments consist of investigating the alteration of mixtures of glass and/or iron and/or clay powders in the presence of synthetic Cox groundwater, over a period of 33 to 277 days (50°C , anoxic medium). The goal of these experiments is to decouple the different parameters (such as materials and environment), characterizing the GALs, and monitoring the chemistry of the solution.

To take the geometry and coupling effects on glass alteration into account, the mockup experiment had two interfaces: glass/iron and glass/claystone interfaces. A Cox claystone cylinder containing an iron coupon in contact with two SON68 glass coupons (one doped with ^{29}Si and ^{57}Fe) was altered. The entire system was resaturated with synthetic Cox groundwater and aged for 6.1 years at 50°C , under an anoxic environment. The objective of this experiment was to characterize the alteration of the different materials, as well as study the migration of Si and Fe from the glass into its environment by means of isotopic tracers.

All of the samples from the two types of experiments have been characterized using multi-scale investigations, using different analytical techniques: SEM, EDS, Tof-SIMS, LA-ICP-MS, STXM and TEM. In addition, the solutions of the parametric experiments were analyzed by ICP-AES and ion chromatography.

In the parametric experiments, iron phyllosilicates were identified in the GAL of the Glass/Iron systems, while a $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ gel was formed in the GAL of the Glass/Claystone systems. The presence of iron prevents the Si saturation of the solution, thus inhibiting the formation of $\text{SiO}_{2(\text{am})}$. However, in the Glass/Iron/Claystone systems, despite the presence of iron, no iron phyllosilicates, nor $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ were identified in the GAL. A combined effect of the iron and claystone appears to have prevented the formation of phyllosilicates in the GAL, as well as the saturation of the solution with Si. This might be related to the formation of secondary phases in the system, and the basic pH of the solution.

In the mockup experiment, iron influenced the alteration of the glass far beyond the source of iron source, due to fast transport of iron dissolved in the groundwater. As a result, serpentine iron phyllosilicates precipitate in the GAL. However, the comparison with a similar 2.5-year long mockup suggests a change in the nature of the phyllosilicates over time, with a shift from smectites to serpentines. Furthermore, our observations suggest that glass alteration would not be systematically isovolumetric in the presence of phyllosilicates. Moreover, during a glass/claystone contact, cyclic alteration mechanisms seem to influence the alteration of the glass leading to the formation of a lamellar GAL. Local variation of the conditions such as the pH, might be responsible for this cyclic mechanism.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je souhaite adresser mes remerciements à mes encadrants de thèse, Philippe Dillmann, Stéphane Gin, et Delphine Neff pour m'avoir fait confiance, m'avoir épaulé et apporté leur expertise scientifique nécessaire à la réalisation de ces travaux.

Je tiens également à remercier l'ensemble des collaborateurs qui ont participé à ce projet de thèse de prêt ou de loin : Mamour Sall et Emmanuel Gardés pour les lames FIB et les analyses MET, Nicolas Nuns pour les caractérisations Tof-SIMS, Jay Dynes pour son support technique lors des manip STXM, Jules Goethals et Karine David pour les analyses LA-ICP-MS, ainsi qu'à l'ensemble des membres du LCLT que j'ai pu côtoyer lors de mes missions à Marcoule. Je remercie également Olivier Bildstien qui est malheureusement décédé à ce jour, ainsi que Jean-Eric Lartigue pour leurs aides sur la modélisation géochimique.

Je remercie l'ensemble des membres de mon jury d'avoir revu mes travaux : M. Abdesselam Abdelouas, M. Jérôme Sterpenich, Mme. Nadia Pellerin, M. Michel Schlegel, Mme. Christelle Martin.

Je souhaite adresser mes remerciements aux membres du LAPA et du LEEL, permanents ou non, anciens et présents, que j'ai côtoyé au quotidien. J'ai pris beaucoup de plaisir à venir travailler au labo, en votre compagnie. Spéciale dédicace à mes deux collègues de bureau Charly (Le Sensei !) et Annabelle qui m'ont supporté au quotidien, à mes collègues grimpeurs (Justine, Yvan, Florence, Mathias, Mathilde), aux anciens thésards qui m'ont montré la voie (Silvia, Erika, Manon, Mélissa, Hélène), aux thésards du labo qui vont défendre leur thèse avec brio (Tobias, Jonas, et les autres !), à tous les stagiaires et les postdocs que j'ai pu côtoyer (Arthur, Baptiste, Lise, Thalie, Ekatarina, Charlotte, Emilie), à tous les autres que j'oublie de citer, et bien évidemment merci aux Kinder Buenos d'exister !

Un grand merci à tous !

TABLE DES MATIERES

1	INTRODUCTION	13
2	ÉTAT DE L'ART	17
2.1	CONTEXTE DE L'ÉTUDE	17
2.1.1	<i>Les déchets radioactifs</i>	17
2.1.2	<i>Stockage géologique en couche profonde</i>	19
2.1.2.1	L'argilite comme roche hôte	19
2.1.2.2	Le concept multibarrières	20
2.1.2.3	Évolution des conditions du stockage	21
2.2	CORROSION EN MILIEU ANOXIQUE EN MILIEU CARBONATE	23
2.2.1	<i>Équations électrochimiques</i>	23
2.2.2	<i>Nature des produits de corrosion</i>	24
2.3	LES PHYLLOSILICATES	26
2.3.1.1	Structure des phyllosilicates	26
2.3.1.2	Classification des silicates	28
2.4	ALTERATION DES VERRES NUCLEAIRES	33
2.4.1	<i>Structure des verres</i>	33
2.4.2	<i>Altération des verres en l'absence de matériau du champ proche</i>	33
2.4.2.1	Mécanisme d'altération des verres en eau pure	33
2.4.2.2	Altération des verres en eau du Cox	38
2.4.3	<i>Altération des verres en présence d'argile</i>	39
2.4.3.1	Impact des argiles sur l'altération des verres	39
2.4.3.2	Altération d'un verre lorsque l'argile est saturée en Si	40
2.4.3.3	Sphère d'influence de l'argile	41
2.4.4	<i>Altération des verres en présence de fer</i>	41
2.4.4.1	Les phyllosilicates dans la couche d'altération	41
2.4.4.2	Impact des produits de corrosion sur l'altération du verre	42
2.4.5	<i>Altération des verres en présence de fer et d'argilite</i>	48
2.5	POSITIONNEMENT DE L'ÉTUDE ET OBJECTIFS DE LA THESE	51
3	METHODOLOGIE	53
3.1	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX : EXPERIENCE INTEGRALE	53
3.1.1	<i>Montage expérimental de l'expérience intégrale</i>	53
3.1.2	<i>Démantèlement de l'expérience intégrale</i>	55
3.2	PROTOCOLE EXPERIMENTAL : EXPERIENCES PARAMETRIQUES	56
3.2.1	<i>Montage expérimental des expériences paramétriques</i>	56
3.2.2	<i>Démantèlement des expériences paramétriques</i>	59
3.3	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	60
3.3.1	<i>Microscopie optique</i>	60
3.3.2	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB), et analyses EDS</i>	60
3.3.3	<i>Microspectroscopie Raman</i>	61
3.3.4	<i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	62
3.3.5	<i>Focused Ion Beam (FIB)</i>	62
3.3.6	<i>Microscopie électronique à transmission, haute résolution (HRTEM)</i>	64
3.3.7	<i>Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM)</i>	64
3.3.8	<i>TOF-SIMS</i>	68
3.3.9	<i>AL-ICP-MS-HR</i>	69
3.4	MODELISATION THERMODYNAMIQUE	71
4	RESULTATS	73
4.1	EXPERIENCES PARAMETRIQUES	73
4.1.1	<i>Les systèmes dépourvus de verre : systèmes A, F et FA</i>	74
4.1.1.1	Les systèmes A	74
4.1.1.2	Les systèmes F	78

4.1.1.3	Les systèmes FA.....	80
4.1.2	<i>Les systèmes V</i>	83
4.1.2.1	Analyses de solution des systèmes V.....	83
4.1.2.2	Analyses structurales de la CA des systèmes V.....	84
4.1.2.3	Estimation de l'épaisseur de la CA dans les systèmes V.....	86
4.1.3	<i>Les systèmes VA</i>	88
4.1.3.1	Analyses de solution des systèmes VA.....	88
4.1.3.2	Analyses structurales et chimiques de la CA des systèmes VA.....	90
4.1.3.3	Estimation de l'épaisseur de la CA dans les systèmes VA.....	94
4.1.4	<i>Les systèmes VF</i>	95
4.1.4.1	Analyses de solution des systèmes VF.....	95
4.1.4.2	Analyses structurales et chimiques de la CA des systèmes VF.....	97
4.1.4.3	Estimation de l'épaisseur de la CA dans les systèmes VF.....	102
4.1.5	<i>Les systèmes VFA</i>	103
4.1.5.1	Analyses de solution des systèmes VFA.....	104
4.1.5.2	Analyses structurales et chimiques de la CA des systèmes VFA, VFA+Fe, VFA-Fe.....	106
4.1.5.3	Estimation de l'épaisseur de la CA dans les systèmes VFA.....	110
4.2	EXPERIENCE INTEGRALE A 6,1 ANS.....	112
4.2.1	<i>Description globale du système</i>	112
4.2.2	<i>L'interface Verre/Fer</i>	115
4.2.2.1	Description générale de l'interface Verre/Fer.....	115
4.2.2.2	Corrosion du coupon de Fer.....	120
4.2.2.3	Altération du coupon de verre dopé.....	137
4.2.3	<i>L'interface Verre/Argilite</i>	154
4.2.3.1	Caractérisation de l'interface Verre/Argilite.....	155
4.2.3.2	Migration des éléments du verre dans l'argile.....	174
4.2.3.3	L'interface Verre/Argilite : face opposée à la source de fer à 8 mm.....	182
4.2.4	<i>Évolution de la couche d'altération le long de la surface du verre</i>	190
4.2.4.1	Évolution de la morphologie de la CA le long du verre.....	191
4.2.4.2	Évolution des ratios Si/Zr, Fe/Zr, et de l'épaisseur de la CA le long de la surface du verre.....	193
4.2.4.3	Généralisation de l'évolution de la CA le long du verre.....	195
4.2.4.4	Bilan de l'évolution de la CA le long du verre.....	196
5	DISCUSSION	200
5.1	SYSTEMES A COURT TERME : EXPERIENCES PARAMETRIQUES.....	200
5.1.1	<i>Évolution du pH selon les différents systèmes</i>	202
5.1.1.1	pH des systèmes simples : V, F et A.....	202
5.1.1.2	pH des systèmes binaires : VF, VA et FA.....	203
5.1.1.3	pH des systèmes ternaires : VFA, VFA-Fe et VFA+Fe.....	204
5.1.2	<i>Vitesses d'altération des différents systèmes</i>	204
5.1.2.1	Les systèmes V.....	205
5.1.2.2	Les systèmes VA.....	208
5.1.2.3	Les systèmes VF.....	209
5.1.2.4	Les systèmes VFA.....	211
5.1.3	<i>Analyse comparée des différents systèmes</i>	213
5.1.3.1	Impact du fer sur l'altération du verre.....	213
5.1.3.2	Impact de l'argilite sur l'altération du verre.....	214
5.1.3.3	Impact combiné de l'argilite et du fer sur l'altération du verre.....	216
5.2	ÉVOLUTION DE L'EXPERIENCE INTEGRALE ENTRE 2.5 ET 6.1 ANS.....	219
5.2.1	<i>Mécanisme de maturation des phyllosilicates de fer</i>	219
5.2.1.1	Rappel des caractérisations.....	219
5.2.1.2	Transformation des phyllosilicates de fer.....	219
5.2.1.3	Présence de Fe(III)-phyllosilicates en milieu réducteur.....	221
5.2.2	<i>Corrosion du coupon de fer</i>	223
5.2.2.1	Rappel des caractérisations dans les PCs.....	223
5.2.2.2	Évolution de la vitesse de corrosion du coupon de fer métallique.....	224
5.2.2.3	Concurrence carbonates/silicates dans les PCs.....	227
5.2.2.4	Évolution du faciès des PCs entre les deux échéances.....	229
5.2.3	<i>La couche d'altération du verre</i>	231
5.2.3.1	Rappel des résultats des caractérisations.....	231
5.2.3.2	Isovolumicité de la CA à l'interface Verre/Fer.....	232

5.2.3.3	Évolution des ratios Si/Zr et Fe/Zr	232
5.2.3.4	Estimation des vitesses d'altération	235
5.2.3.5	Concurrence phyllosilicates/SiO _{2(am)}	240
5.3	ÉVOLUTIONS LE LONG DE L'INTERFACE VERRE/ARGILITE	243
5.3.1	<i>Transport dans le milieu</i>	243
5.3.1.1	Transport du Fe dans l'expérience intégrale	243
5.3.1.2	Transport du Si et des autres éléments au sein du système	244
5.3.2	<i>Phénoménologie de l'altération Verre/Argilite</i>	246
5.3.2.1	Rappel des caractérisations Verre/Argilite	246
5.3.2.2	Rétention du Zr à l'interface Verre/Argilite	246
5.3.2.3	Évolution des ratios Si/Zr et Fe/Zr	251
5.3.2.4	Impact de l'argilite sur la CA	253
5.3.2.5	Isovolumicité	255
5.3.3	<i>Évolution de l'expérience intégrale à l'interface Verre/Argilite</i>	258
6	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	261
6.1	ALTERATION DU VERRE EN PRESENCE DE FER	261
6.2	ALTERATION DU VERRE EN PRESENCE D'ARGILITE DU COX	262
6.3	ALTERATION DU VERRE EN PRESENCE DE FER ET D'ARGILITE	264
6.4	PERSPECTIVES	265
7	ANNEXES EXPERIENCES PARAMETRIQUES	269
7.1	CONDITIONS EXPERIMENTALES	269
7.2	DRX DES EXPERIENCES PARAMETRIQUES APRES 277 JOURS (V, VF, VA, VFA, VFA2, VFA+FE, VFA-FE)	272
7.3	ANALYSES DE SOLUTION DES EXPERIENCES PARAMETRIQUES	280
7.4	ANALYSES DES SYSTEMES VFA-FE, VFA ET VFA+FE	284
7.5	VITESSES DE CORROSION DES SYSTEMES VFA-FE ET VFA+FE	287
8	ANNEXES EXPERIENCES INTEGRALES	289
8.1	RAPPORT DE LANCEMENT DE L'EXPERIENCE INTEGRALE (REDIGE PAR LUCILE GENTAZ)	289
8.2	SPECTRES STXM AU SEUIL K DU SI OBTENUS DANS LA CA	293
8.3	PROFILS ELEMENTAIRES OBTENUS PAR AL-ICP-MS	293
9	REFERENCES	297

GLOSSAIRE

- **Abréviations**

CAs Couches d'altération
CPs Produits de corrosion
VS Verre sain

- **Minéraux**

calcite	CaCO_3
cémentite	Fe_3C
chukanovite	$\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
fayalite	Fe_2SiO_4
greigite	Fe_3S_4
magnétite	$\text{Fe}^{\text{II, III}}_3\text{O}_4$
maghémite	$\gamma\text{-Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$
mackinawite	FeS
pyrite	FeS_2
quartz	SiO_2 cristallin
sidérite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}_3$
wustite	FeO

1 INTRODUCTION

La production d'électricité en France provient majoritairement de ses 56 réacteurs nucléaires. L'énergie nucléaire permet de produire de l'électricité peu carbonée, mais génère des déchets radioactifs. En France, c'est l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs) qui est en charge de leur gestion. Pour les déchets de haute activité à vie longue (HA) et de moyenne activité à vie longue (MA-VL), elle prépare un stockage géologique en couche profonde (projet Cigéo). Dans ce scénario, les déchets HA sont immobilisés dans une matrice vitreuse borosilicatée (verre R7T7). Ce verre, élaboré à 1100°C est coulé dans un conteneur en acier inoxydable. En vue du stockage, il sera encapsulé dans un conteneur de stockage en acier carbone. Les colis de déchets ainsi préparés seront ensuite déposés dans des alvéoles de stockage à 500 mètres sous terre, creusés dans une roche hôte, l'argilite du Callovo-Oxfordien.

Malgré la très faible perméabilité de l'argilite du Callovo-Oxfordien, celle-ci sera progressivement resaturée en eau jusqu'à l'ouvrage souterrain et aux colis de déchets, induisant la corrosion des conteneurs métalliques, et l'altération de la matrice vitreuse contenant les radionucléides. La resaturation complète sera précédée d'une étape transitoire durant laquelle le verre sera exposé à une atmosphère humide. Cette étape n'est pas considérée dans cette thèse. Nous étudions le cas où le verre est altéré par une eau contenant du fer relâché par la corrosion du conteneur. De précédentes études ont montré que les mécanismes d'altération des verres en présence de fer diffèrent de ceux mis en jeu dans des environnements plus simples. Ainsi, alors qu'un gel passivant de SiO_2 amorphe est généralement formé lors d'une altération dans un milieu dépourvu en fer, en présence de cet élément en solution, des silicates de fer en feuillets (phyllosilicates), se forment dans la couche d'altération du verre. La présence de phyllosilicates de fer est généralement assimilée à un effet de « pompe à silicium », car leur formation consomme le Si disponible dans la solution sous la forme d'acide orthosilicique (H_4SiO_4), et empêche la formation d'une couche de SiO_2 amorphe en surface du verre, qui si elle est suffisamment dense passive cette dernière. Il a été ainsi constaté, dans de précédentes études, que ce mécanisme maintenait les vitesses d'altération du verre stables en présence de fer, retardant la chute significative de la vitesse attendue pour un gel de SiO_2 passivant. Ces études, le plus souvent réalisées sur des systèmes relativement simplifiés (poudres ou monolithes), laissent encore un certain nombre de questions ouvertes notamment sur la nature des phases formées dans les couches d'altération, le formalisme des mécanismes d'altération du verre et l'influence de différents paramètres (géométrie, surfaces réactives, effets de couplages de

différents environnements) sur ces mécanismes et sur les vitesses.

Les travaux menés dans cette thèse ont pour objectif de poursuivre les recherches menées sur l'altération du verre en présence de fer et d'argilite, via deux nouvelles expériences complémentaires. La première, l'expérience intégrale, est un système composé de monolithes de verre, de fer et d'argilite, saturé avec une eau argileuse synthétique et vieilli à 50°C pendant 6,1 ans. L'un des monolithes de verre a été dopé en ^{29}Si et ^{57}Fe . L'objectif de cette expérience est d'étudier l'altération du verre dans un système présentant différentes interfaces (fer, verre, argilite) et pouvant donner lieu à des effets de couplage lié au transport des espèces (Fe, Si,) au sein du système. La seconde expérience, l'expérience paramétrique, étudie le vieillissement de mélanges de poudres de fer, et/ou de verre et/ou d'argilite du Cox à 50°C pendant 277 jours. Ces expériences permettent de découpler les phénomènes mis en jeu et accéder à l'évolution de la chimie de l'eau au cours du temps, en s'affranchissant de la géométrie du système étudié.

Pour les deux expériences, des caractérisations *post-mortem* multi-échelles ont été réalisées pour étudier les mécanismes d'altération du verre en interaction avec le fer et l'argilite sur de longues échelles. Les analyses MEB et EDS fournissent des données concernant la morphologie et la chimie de la couche d'altération et des produits de corrosion. Les caractérisations STXM au seuil K du Si couplées aux analyses MET permettent d'identifier les phyllosilicates de fer formés dans les systèmes. La valence du fer des phyllosilicates a été déterminée par STXM au seuil L du Fe. Des analyses isotopiques ont été réalisées dans l'expérience intégrale pour étudier la migration du Si et du Fe dans le système (Tof-SIMS et LA-ICP-MS).

Cette thèse se divise en cinq parties distinctes. La première partie est un état de l'art incluant le contexte de l'étude (stockage des déchets), présentant la corrosion du fer en milieu anoxique, ainsi que l'altération des verres. La fin de l'état de l'art présente spécifiquement l'altération des verres en présence de fer, ainsi qu'avec la présence conjointe de fer et d'argilite.

La seconde présente la méthodologie utilisée durant cette thèse. Les protocoles des deux expériences (intégrale et paramétriques) y sont détaillés, ainsi que chacune des techniques de caractérisation utilisées pour appliquer les méthodologies de caractérisations multi-échelles (MEB, EDS, STXM, HRTEM, Tof-SIMS, LA-ICP-MS).

Ensuite, la partie résultat présente l'ensemble des caractérisations menées dans les deux expériences, de manière à nourrir la réflexion présentée dans la partie Discussion.

La discussion tire les enseignements de ces expériences, par la confrontation des résultats expérimentaux acquis, aux données disponibles dans la littérature. Elle propose des éléments de réflexion concernant l'altération du verre en présence de fer, et/ou en présence d'argilite du Cox. La réflexion proposée ici s'intéresse particulièrement à l'impact de la formation de phyllosilicates de fer formés sur les mécanismes d'altération du verre. De plus, la concurrence entre le gel de SiO₂ amorphe et les phyllosilicates de fer est abordée par une approche thermodynamique, pour comprendre les conditions nécessaires à la formation d'un gel passivant dans la couche d'altération.

La conclusion de cette thèse résume les grandes lignes du raisonnement mené dans la discussion à partir des résultats expérimentaux et des données présentes dans la littérature. Ces résultats sont mis en perspectives pour nourrir la réflexion de nouvelles recherches¹.

¹ Dans cette thèse, le terme *corrosion* désigne spécifiquement la corrosion du coupon de fer, et se distingue de *l'altération* qui est uniquement utilisé pour le verre. Une distinction est également faite entre les termes *couche d'altération* (ou CA) et *gel*. La couche d'altération désigne un verre altéré, sans préciser la nature de la phase la composant, alors qu'un gel est une couche d'altération composée spécifiquement de SiO_{2(am)}.

2 ÉTAT DE L'ART

2.1 CONTEXTE DE L'ÉTUDE

2.1.1 Les déchets radioactifs

La France possède 56 réacteurs nucléaires qui produisent au total 379,5 TWh d'électricité, et représentent près de 71% de la production totale d'électricité en France en 2019². Cette technologie permet de produire une électricité peu carbonée, mais produit des déchets radioactifs. Cette industrie est la principale source de déchets radioactifs, cependant la recherche, la défense, l'industrie non électronucléaire et le secteur médical génèrent également des déchets radioactifs (Tableau 2-1). Fin 2018, le total de déchet produit était de 1 643 930 m³ (Tableau 2-2).

Tableau 2-1 : Répartition volumique des déchets radioactifs produits en fonction du secteur économique (fin 2018, d'après (ANDRA, 2020)).

Origine des déchets	Part du total de déchets produits
Électronucléaire	59,6%
Recherche	27,3%
Défense	9%
Industrie non électronucléaire	3,4%
Médical	0,7%

Les déchets radioactifs sont des déchets ultimes qui ne sont pas valorisés. Ils sont divisés en six catégories, selon leur durée de vie, et leur radioactivité. La majorité des déchets (TFA et FMA-VC, 91,4% du volume total, Tableau 2-2) sont faiblement radioactifs et concentrent 0,03% de la radioactivité (Tableau 2-2). Ces déchets font l'objet d'un entreposage en surface dans les centres de l'Aube et de la

² Source : www.edf.fr

Manche. À l'inverse, les déchets MA-VL et HA représentent 99,8% de la radioactivité, alors qu'ils ne représentent que 2,8% du volume total des déchets (Tableau 2-2). En France, ces déchets font l'objet d'études pour leur stockage en couche géologique profonde. Ce concept de stockage est présenté plus en détail dans la partie suivante.







Catégorie	Déchets dits à vie très courte	Déchets dits à vie courte	Déchets dits à vie longue
Très faible activité (TFA)	 Gestion par décroissance radioactive		Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)
Faible activité (FA)		 Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	 Stockage à faible profondeur à l'étude
Moyenne activité (MA)			 Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)
Haute activité (HA)	Non applicable		

Figure 2-1 : Classification des déchets radioactifs (tableau d'après (ANDRA, 2020)).

Tableau 2-2 : Volume de déchets produit fin 2018, avec leur niveau de radioactivité, classé selon leur catégorie de déchet (ANDRA, 2020).

Catégorie de déchets	Volume de déchet produit m ³ (%vol.)	Niveau de radioactivité
HA	3 880 (0,2%)	94,9%
MA-VL	43 000 (2,6%)	4,9%
FA-VL	93 700 (5,7%)	0,14%
FMA-VC	945 000 (57,5%)	0,03%
TFA	557 000 (33,9%)	0,0001%
DSF ³	1 350 (0,1%)	-
Total	1 643 350 (100%)	-

³ DSF ou « Déchets Sans Filière », n'ont pas de filière de gestion identifiée pour le moment.

2.1.2 Stockage géologique en couche profonde

En France, la loi Bataille de 1991 instaura un programme de recherche pour étudier les solutions de gestion des déchets les plus radioactifs (HA et MA-VL). La solution du stockage géologique en couche profonde a été approuvée en juin 2006 par un vote au parlement.

Le projet de stockage géologique en couche profonde est baptisé CIGEO pour « Centre Industriel de Stockage Géologique ». Un ouvrage devrait être creusé à - 500 m, dans la ZIRA (Zone d'intérêt pour la Reconnaissance Approfondie) localisée à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne, pour stocker des colis de déchets HA et MA-VL. La phase d'exploitation devrait durer environ 100 ans. À la suite de cette période (vers 2150), le site de stockage devrait être fermé, c'est-à-dire comblé avec des argiles et du béton, et mis sous surveillance⁴.

2.1.2.1 L'argilite comme roche hôte

La sélection du site de stockage repose essentiellement sur la stabilité géologique de la roche hôte. Dans le concept français, la ZIRA se situe dans la partie Est du bassin parisien, qui s'est formée 160 millions d'années auparavant. La couche géologique d'intérêt est localisée à 500 m sous terre, s'étend sur près de 250 km² et mesure environ 130 m d'épaisseur : c'est l'argilite du Callovo-Oxfordien (Cox). Elle possède une très faible sismicité, ainsi qu'une très faible perméabilité ($5 \cdot 10^{-13}$ à $5 \cdot 10^{-14}$ m/s (ANDRA, 2005)) limitant la migration de l'eau, et confinant les radioéléments. Les propriétés de rétention de l'argilite sont renforcées par sa faible porosité (diamètre des pores d'environ 0,05 µm), ainsi que par la présence d'argiles qui permet de fixer les radioéléments dans l'espace interfoliaire. L'argilite du Cox fait l'objet de nombreuses recherches, notamment dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne, pour étudier l'ensemble de ses propriétés (thermique, mécanique, chimique, etc.).

L'argilite du Cox est composée en moyenne de 55% d'argiles (illite, chlorite, kaolinite, smectite, interstratifiés), 23% de carbonates (calcite, dolomite), 20% de tectosilicates (quartz, feldspaths) et 2% de pyrite et de matières organiques (ANDRA, 2005).

Malgré sa très faible perméabilité, étant donné les durées multiséculaires mises

⁴ www.cigeo.gouv.fr

en jeu, l'eau devrait migrer à travers l'argilite, depuis la surface jusqu'au colis de déchet. L'eau serait ainsi en équilibre avec l'argilite du Cox. La composition de l'eau en équilibre avec le Cox a été calculée par le BRGM, à différentes températures en 2008, puis a été réévaluée en 2016 (De Echave, 2018)⁵, à partir d'un assemblage minéralogique simplifié de l'argilite du Cox. La nouvelle composition de l'eau du Cox ajuste les concentrations des éléments, et introduit deux nouvelles concentrations, celle du Fe et de l'Al. Les compositions de l'eau de 2008 et 2016, à 50°C, sont présentées dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Composition chimique de l'eau porale du Cox selon l'estimation de 2008 et de 2016 (De Echave, 2018).

(ppm)	Si	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Fe	Al	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	pH (à 25°C)	pH (à 50°C)
2008	9,8	966	39,1	99,6	397	17,5	-	-	1453	1345	1345	6,73	6,66
2016	11,3	944	27,6	99,9	382	18,2	2,8	0,0064	1170	1170	1544	-	-

2.1.2.2 Le concept multibarrières

Le stockage géologique en couche profonde repose sur le concept multibarrières, pour assurer le confinement des radioéléments. À l'image des poupées russes, les radioéléments sont immobilisés dans une matrice vitreuse, coulée dans un conteneur en acier inox, le tout encapsulé dans un conteneur de stockage en acier carbone. Un colis de déchet HA⁶ avec son conteneur de stockage est un cylindre mesurant 0,6 m de diamètre et 1,6 m de longueur.

Un alvéole de stockage d'environ 0,9 m de diamètre et plusieurs dizaines de mètres de longueur devrait être creusée horizontalement dans l'argilite du Cox à -500 m. Un chemisage en acier devrait être inséré dans l'alvéole pour séparer le colis de déchet du Cox et assurer la réversibilité. Un matériau de remplissage (ou MREA) à pH basique est actuellement à l'étude pour combler l'espace vide entre

⁵ Les expériences réalisées dans les chapitres suivants ont été réalisées avec la composition de 2008, étant donné que l'expérience intégrale a été lancée en janvier 2014.

⁶ Le dispositif de stockage de MA-VL n'est pas présenté ici, car ce n'est pas l'objet de cette étude.

le chemisage et le Cox (Figure 2-2)⁷. Cette dernière évolution du concept de stockage des déchets HA n'est pas considérée dans cette thèse.

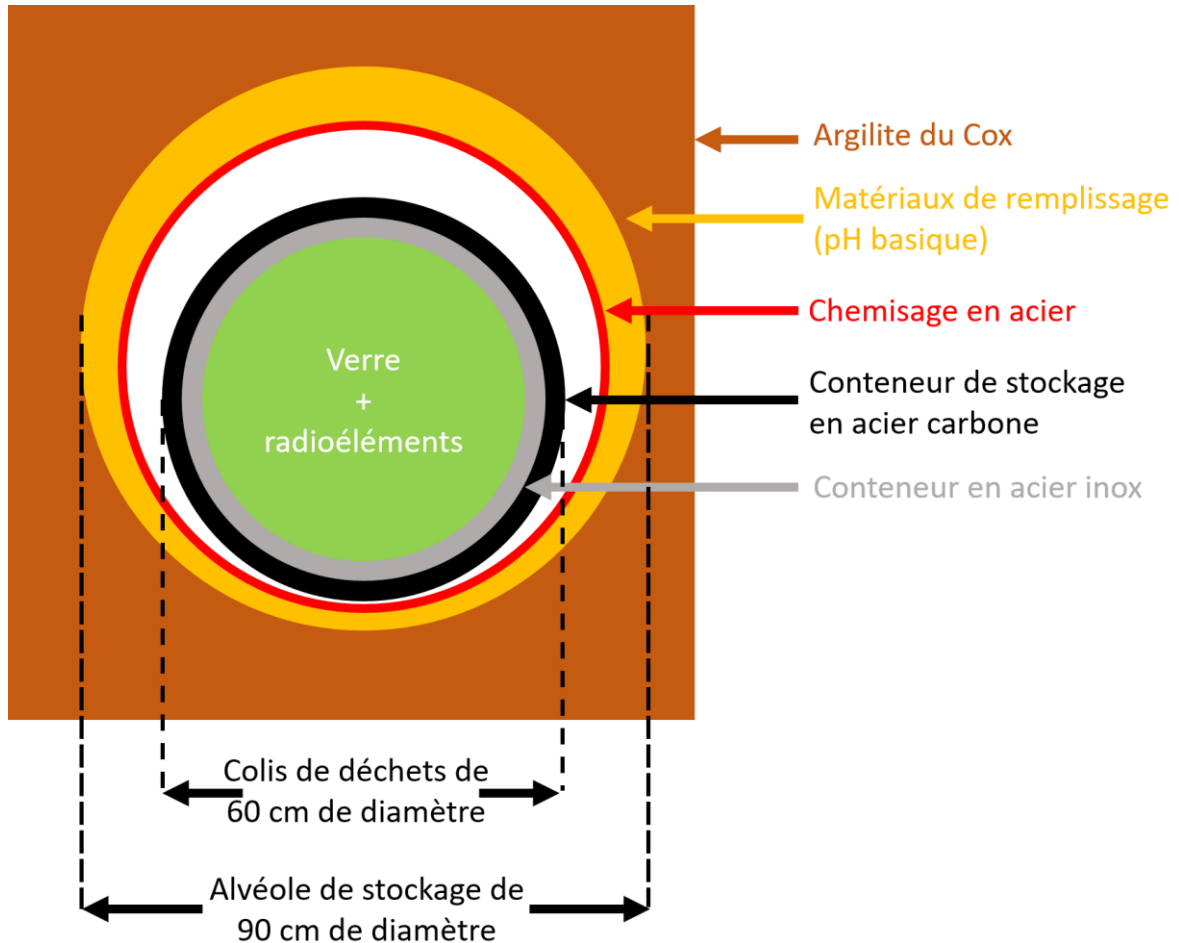


Figure 2-2 : Schéma d'un colis de déchets dans un alvéole de stockage, coupe transversale (d'après (Bonnet et al., 2022)).

2.1.2.3 Évolution des conditions du stockage

Pour limiter l'impact du gradient thermique sur la roche, le nombre de colis de déchets par alvéole est fonction de la puissance thermique des colis et est limité de telle manière que la température à la surface de la roche hôte ne dépasse pas 90°C (ANDRA, 2005). Lors de la phase de creusement et de remplissage, les

⁷ Ce matériau n'a pas été considéré dans les expériences réalisées dans cette thèse, car il n'était pas envisagé lors de la mise en place de l'expérience intégrale.

alvéoles de stockage seront en contact avec de l'oxygène. Par conséquent, après la fermeture de l'alvéole, l'oxygène présent devrait être consommé rapidement, notamment par la corrosion du fer : c'est la phase dite « aérée », en conditions oxydantes. Durant cette phase, l'oxygène présent est l'agent oxydant. Par ailleurs, simultanément, l'eau devrait commencer sa migration à travers l'argilite. Ensuite, après la consommation de l'oxygène, le potentiel d'oxydo-réduction devrait chuter et atteindre des valeurs négatives (Figure 2-3). Dans de telles conditions, la corrosion du fer devrait être anoxique, c'est-à-dire avec un potentiel réducteur (Crusset et al., 2014). Ainsi l'eau deviendrait l'espèce oxydante.

Durant la phase anoxique, l'eau corrodera les composants métalliques (conteneurs + chemisage), ce qui produira de l'hydrogène. Ce phénomène retardera la resaturation du milieu par l'eau liquide. Des travaux sont en cours pour étudier la corrosion métallique et l'altération du verre en atmosphère humide. Une fois l'argilite resaturée, l'eau liquide, chargée en Fe issu de la corrosion des conteneurs, altérera le verre (Crusset et al., 2014). La température attendue dans ce régime est inférieure à 50°C, car la durée de vie du conteneur est dimensionnée pour que l'eau arrive au contact du déchet uniquement lorsque la température à la surface du colis est inférieure ou égale à 50°C ⁸.

L'étude menée dans cette thèse s'intéresse particulièrement à l'altération du verre en contact de fer, par une eau liquide en équilibre avec le Cox, à 50°C. Une revue de la bibliographie de la corrosion anoxique et de l'altération des verres est donc exposée dans les deux parties suivantes, pour présenter les mécanismes mis en jeu dans les expériences menées dans cette thèse.

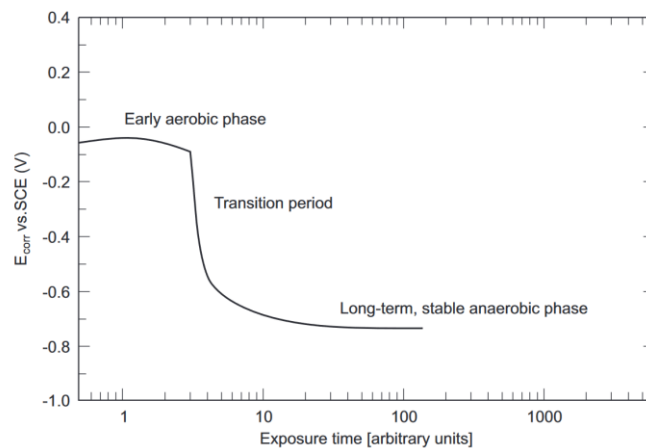


Figure 2-3 : Évolution du potentiel au cours du temps dans une alvéole de stockage (King, 2008).

⁸ Ce critère de température pourrait être révisé à 70°C pour les déchets vitrifiés les plus exothermiques et dont le stockage est prévu au-delà de 2070.

2.2 CORROSION EN MILIEU ANOXIQUE EN MILIEU CARBONATE

2.2.1 Équations électrochimiques

La phase de corrosion en milieu anoxique débute quand l'oxygène présent dans la phase gazeuse aura été consommé. À partir de ce moment, l'eau devient l'espèce oxydante dans les mécanismes de corrosion. Les réactions électrochimiques mises en jeu en milieu anoxique sont les suivantes :

- Réaction anodique : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- Réaction cathodique :
 - À pH acide : $2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
 - À pH neutre ou basique : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

La réaction globale de corrosion en milieu anoxique devient donc (pH neutre ou basique) : $\text{Fe} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2$. Elle conduit à la formation de dihydrogène gazeux.

Une approche thermodynamique permet de mieux visualiser le domaine de prédominance des différentes phases en fonction du pH et du potentiel. La Figure 2-4 présente un diagramme de Pourbaix à 25°C en milieu carbonaté (adapté d'après (Chivot, 2004)). Les domaines de stabilité de l'eau et du fer métallique ne se superposent pas. C'est pourquoi un système fer/eau n'est thermodynamiquement pas stable.

De plus, le pH théorique de l'eau du Cox est de 6,7 à 50°C et le potentiel est de -190 mV. Dans de telles conditions, les ions ferreux présents dans l'eau peuvent ainsi réagir avec les carbonates et former de la sidérite (FeCO_3). Notons également que pour des pH plus basiques, des phases comme la magnétite (Fe_3O_4) peuvent se former dans de tels systèmes.

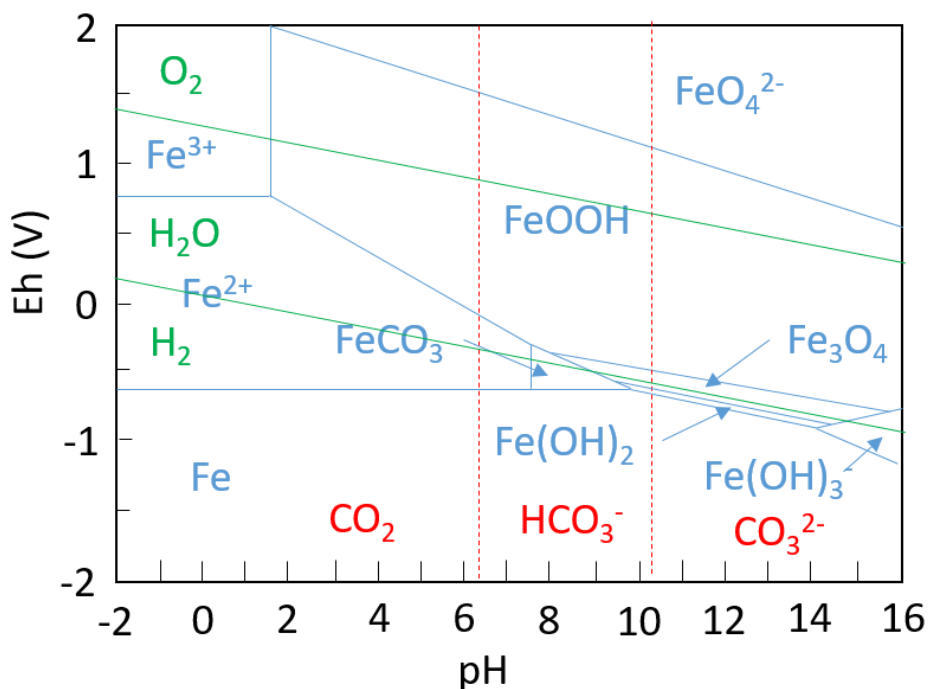


Figure 2-4 : Diagramme de Pourbaix en milieu carbonaté à 25°C. Adapté d'après (Chivot, 2004), avec $[Fe]_{totale} = 10^{-5}$ mol/kg, $[carbonates] = 10^{-3}$ mol/kg (espèces solides prises en compte ; Fe, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, FeOOH, Fe₃O₄ et FeCO₃). Les droites en vert correspondent au domaine de stabilité de l'eau.

2.2.2 Nature des produits de corrosion

De nombreuses études ont été réalisées pour étudier la corrosion du fer sur le long terme en milieu anoxique carbonaté. C'est notamment le cas des analogues archéologiques : des objets en fer se sont en effet retrouvés enfouis dans le sol pendant plusieurs siècles. Les produits de corrosion de ces objets sont généralement constitués d'une couche dense, composée principalement de carbonates de fer de type sidérite (FeCO₃) parfois calciée, ou chukanovite (Fe₂CO₃(OH)₂) (Neff & Dillmann, 2017; Saheb et al., 2008, 2013; Saheb, Neff, et al., 2010), et contenant parfois des îlots de magnétite. Il existe une couche externe, généralement appelée « milieu transformé », qui contient beaucoup de fer, mais aussi des éléments présents dans le milieu tel que des grains de quartz par exemple. Des phyllosilicates de fer peuvent également se former au sein des produits de corrosion (Leon et al., 2017).

À ces produits de corrosion s'ajoute une couche interfaciale submicrométrique composée de magnétite ou de maghémite, en contact avec le fer métallique (Leon et al., 2014, 2017; Michelin, Drouet, et al., 2013). Certains auteurs attribuent des propriétés passivantes à cette couche interfaciale, qui pourrait agir comme

une barrière diffusive aux espèces et faire ainsi chuter la vitesse de corrosion.

Des expériences d'altération de systèmes fer/Cox ont également été réalisées en laboratoire pour étudier les mécanismes de corrosion en milieu anoxique, généralement à 90°C. Ces travaux ont mis en évidence des faciès de corrosion similaires à ceux identifiés sur les analogues archéologiques, c'est-à-dire une couche interfaciale de magnétite, une couche intermédiaire de carbonates de fer, et une couche externe de phyllosilicates de fer (Bourdelle et al., 2017; Schlegel et al., 2010, 2014, 2019). L'argilite du Cox contrôle la corrosion du fer en tamponnant le pH, et en consommant le Fe relâché par la corrosion en l'incorporant dans des phyllosilicates néoformés. Le Si provient de la dissolution de minéraux non argileux tels que le quartz, mais aussi de minéraux argileux tels que les illites ou les illites/smectites stratifiées (De Combarieu et al., 2007; Necib et al., 2016; Pignatelli et al., 2014; Rivard et al., 2015; Schlegel et al., 2008). Pour des températures comprises entre 50 et 90°C, les phyllosilicates néoformés appartiennent généralement aux groupes des serpentines, ou des smectites. Les phyllosilicates font l'objet d'une présentation spécifique dans la partie 2.3.

Les vitesses de corrosion mesurées sur des analogues archéologiques sont comprises entre 0,02 à 22 $\mu\text{m}/\text{an}$ (Dillmann & Neff, 2005). À titre d'exemple, les vitesses de corrosion des clous de Glinet (clou utilisé dans l'expérience intégrale) sont estimées à moins de 2 $\mu\text{m}/\text{an}$ (Saheb et al., 2013). De la même manière, les vitesses de corrosion ont été estimées dans des expériences menées en laboratoire. Par exemple, Schlegel a effectué un suivi de la vitesse de corrosion au cours du temps dans une expérience fer/Cox, à 90°C pendant 2 ans (Schlegel et al., 2014). La vitesse d'environ 90 $\mu\text{m}/\text{an}$ au lancement de l'expérience, chute au cours du temps pour être à moins de 1 $\mu\text{m}/\text{an}$ après 2 ans (Figure 2-5). Cette chute de la vitesse de corrosion pourrait être liée à la présence d'une couche de magnétite interfaciale passivante adhérente au fer métallique. À titre de comparaison, De Combarieu estime des vitesses de corrosion à 1,4 $\mu\text{m}/\text{an}$ après 6 mois pour des expériences en eau pure en présence de poudres de fer et de poudres d'argilite du Cox (à 90°C).

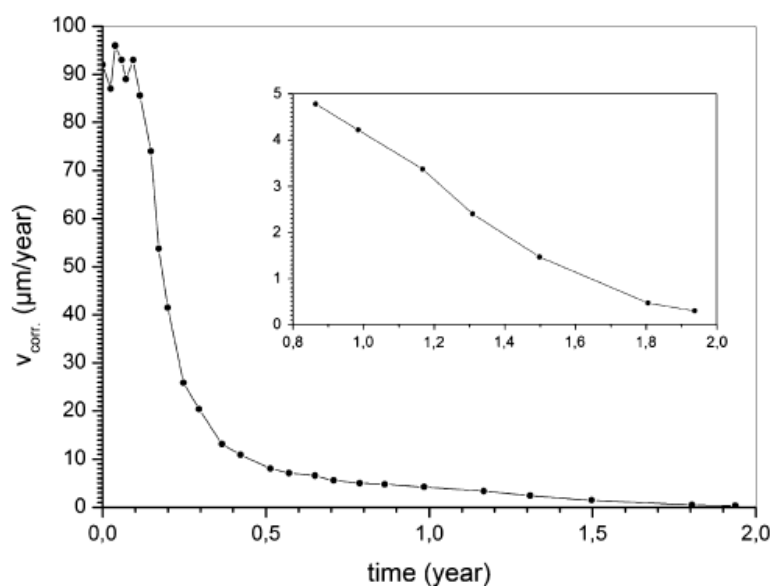


Figure 2-5 : Suivi de la vitesse de corrosion d'un coupon de fer en présence d'argilite à 90°C pendant 2 ans (Schlegel et al., 2014).

2.3 LES PHYLLOSILICATES

Les phyllosilicates sont des minéraux argileux appartenant à la famille des aluminosilicates⁹. Les phyllosilicates sont l'un des constituants les plus abondants dans les roches sédimentaires. C'est le composant majoritaire de l'argilite du Cox, dans laquelle ils représentent 55% du volume (ANDRA, 2005). Au sein du Cox, ils sont sous la forme d'illite, chlorite, kaolinite, smectite, et d'interstratifiés. Des phyllosilicates de fer peuvent également se former dans les produits de corrosion du fer, ainsi que dans la couche d'altération du verre.

2.3.1.1 Structure des phyllosilicates

Les phyllosilicates se composent d'empilements de feuillets de tétraèdres (T) et d'octaèdres (O). Les couches tétraédriques sont principalement composées de tétraèdres de SiO_4^{4-} , connectés entre eux, via la mise en commun des oxygènes (*Handbook of Clay Science (Second Edition)*, 2013). Seulement trois oxygènes sur quatre sont partagés pour connecter les tétraèdres, ce sont les oxygènes *basaux* (Figure 2-6). Le quatrième oxygène de chaque tétraèdre, l'oxygène *apical*, n'est

⁹ Les aluminosilicates sont divisés en sous-groupes : les phyllosilicates, les cyclosilicates, les inosilicates, les nésosilicates, les sorosilicates et les tectosilicates.

pas connecté aux autres tétraèdres, mais est connecté à la couche octaédrique. L'épaisseur d'une couche tétraédrique est de 0,212 nm (Caner, 2011).



Figure 2-6 : Couche tétraédrique (d'après (Caner, 2011)).

Les couches octaédriques sont composées d'octaèdres, connectés entre eux par leurs arêtes. Les sommets des octaèdres contiennent des atomes d'oxygènes ou de groupements hydroxyles. L'atome au centre de l'octaèdre peut être bivalent (Fe^{2+} , Mg^{2+}) ou trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}). La valence du cation central influence les liaisons effectuées avec les oxygènes des sommets.

Les couches octaédriques peuvent exister principalement sous deux formes¹⁰ (Figure 2-7). La couche est dite *trioctaédrique*, lorsque chacun des anions de l'octaèdre (l'oxygène) est partagé avec trois octaèdres voisins. Dans ces couches, les cations sont bivalents. La couche est dite *dioctaédrique* lorsque chaque anion est partagé avec deux octaèdres voisins. Dans cette configuration, les cations sont trivalents (Caner, 2011).

L'épaisseur d'une couche octaédrique est variable : à titre indicatif, une couche dioctaédrique contenant de l'Al mesure 0,274 nm d'épaisseur, alors qu'une couche trioctaédrique contenant du Mg mesure 0,245 nm (Caner, 2011).

Comme évoqué précédemment, les couches octaédriques et tétraédriques se connectent entre elles entre les oxygènes apicaux de la couche tétraédrique et les groupements hydroxyles de la couche octaédrique. Les groupements hydroxyles sont remplacés par les oxygènes apicaux (Caner, 2011).

¹⁰ Il existe aussi des couches di-trioctaédriques.

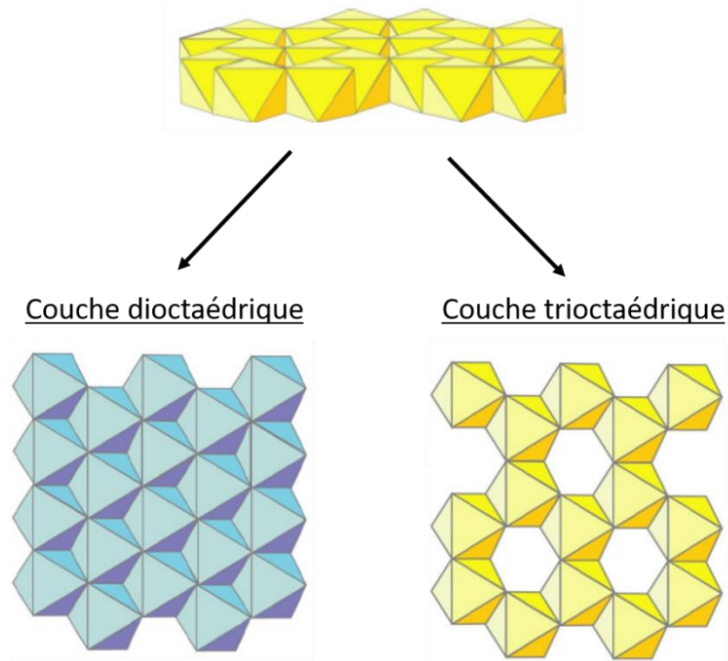


Figure 2-7 : Couche octaédrique (d'après (Caner, 2011)).

2.3.1.2 Classification des silicates

Les phyllosilicates sont des mille-feuilles de couches tétraédriques et octaédriques liées entre elles. Plusieurs organisations spatiales existent :

- **Les feuillets 1:1** : Structure de type TO, c'est-à-dire, 1 feuillet de tétraèdres pour 1 feuillet d'octaèdres.
- **Les feuillets 2:1** : Structure de type TOT, c'est-à-dire, 2 feuillets de tétraèdres pour 1 feuillet d'octaèdres.
- **Les feuillets 2:1:1** : Structures de type TOT:O, c'est-à-dire, 2 feuillets de tétraèdres pour 1 feuillet d'octaèdres, et un second feuillet d'octaèdres interfoliaire.
- **Les minéraux interstratifiés** : Combinaison plus complexe de feuillets, qui associe au sein d'un même minéral les feuillets 1:1, 2:1 et 2:1:1. Par exemple : illite/smectite, smectite/chlorite, illite/chlorites/smectites, ...

Dans cette partie, seulement les phyllosilicates 1:1 et 2:1 seront détaillés étant donné, que les feuillets 2:1:1 et les interstratifiés¹¹ ne sont pas identifiés dans les expériences menées dans cette thèse.

¹¹ Les interstratifiés font cependant partie de la composition de l'argilite du Cox.

2.3.1.2.1 Les phyllosilicates 1:1

Les phyllosilicates 1:1 (Figure 2-8) sont divisés en deux sous-groupes, le groupe de la kaolinite (i.e. groupe dioctaédrique) et le groupe des serpentines (i.e. groupe trioctaédrique). La kaolinite est un composant du Cox, cependant, cette phase ne contient pas de fer, mais principalement Al^{3+} . Elle n'est donc pas présentée dans cette partie.

Les serpentines sont des phases d'intérêt pour notre étude étant donné qu'elles ont été caractérisées dans l'expérience intégrale à 6,1 ans. Elles peuvent être magnésiennes (chrysotile, antigorite) ou ferrifères (berthierine, greenalite, cronstedtite). Notons cependant que les cations Si^{4+} des couches tétraédriques peuvent être substitués par de l' Al^{3+} ou du Fe^{3+} . Des substitutions sont également possibles dans les couches octaédriques.

La distance interréticulaire des phyllosilicates 1:1 est environ de 7,1 Å (d_{001}), en fonction de la phase étudiée (*Handbook of Clay Science (Second Edition)*, 2013; Caner, 2011). Les serpentines ferrifères principales sont :

- la berthierine (trioctaédrique)¹² : $(\text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.
- la cronstedtite (trioctaédrique)¹² : $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})(\text{Si}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$.
- la greenalite (trioctaédrique)¹³ : $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (riche en Fe^{2+}).

Des serpentines ont été mises en évidence lors d'expériences Fer/Cox à 90°C après 6 mois d'altération. Ces études rapportent la formation de cronstedtite ou de greenalite dans de telles conditions (De Combarieu et al., 2007; Pignatelli et al., 2013, 2014). De la berthierine a également été identifiée lors d'altération de kaolinite (composant du Cox) en présence de fer à 90°C après 9 mois d'altération (Rivard et al., 2013). Des serpentines peuvent également se former dans des systèmes Verre/Fer/Cox après 2 ou 2,5 ans à 90°C, sans que la nature précise de la phase n'ait pu être déterminée (Carrière, Mercier, et al., 2019; Schlegel, Martin, et al., 2016). Enfin, la présence simultanée de serpentines et de smectites a été caractérisée par STXM dans des systèmes verres/produits de corrosion du fer à 50°C (Dillmann et al., 2016).

¹² Compositions d'après (*Handbook of Clay Science (Second Edition)*, 2013).

¹³ D'après <https://www.mindat.org/min-1745.html>

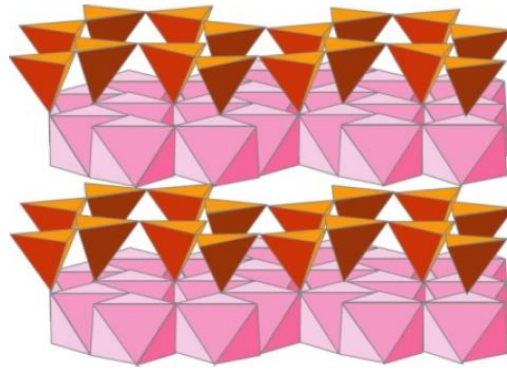


Figure 2-8 : Phyllosilicates 1:1 (composé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique) (Caner, 2011).

2.3.1.2.2 Les phyllosilicates 2:1

Les phyllosilicates 2:1 (Figure 2-9) sont divisés en quatre sous-groupes : les pyrophyllites/Talcs, les smectites, les vermiculites et les micas. Ce sont des feuillets composés d'un feuillet octaédrique et de deux feuillets tétraédriques. La charge des feuillets est neutre, cependant, du fait des substitutions des cations, une charge négative peut apparaître dans les feuillets. Ainsi des cations compensateurs de charges sont présents dans l'espace interfoliaire (i.e. l'espace séparant deux feuillets TOT).

La distance interréticulaire varie entre 9 et 15Å pour les feuillets 2:1, en fonction de l'état d'hydratation des feuillets, ainsi que la présence de cations interfoliaire. Les principaux phyllosilicates ferrifères identifiés sont des smectites (formules d'après (*Handbook of Clay Science (Second Edition)*, 2013)):

- Saponite (trioctaédrique)^{14, 15} : $Mg_3^{2+}(Si_{4-x}, Al_x)O_{10}(OH)_2 (M_x^+ nH_2O)$.
- Nontronite (dioctaédrique)¹⁴ : $Fe_2^{3+}(Si_{4-x}, Al_x)O_{10}(OH)_2 (M_x^+ nH_2O)$.
- Montmorillonite (dioctaédrique)^{14, 15} : $(Al_{2-x}, Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2 (M_x^+ nH_2O)$.

Un intérêt particulier est porté aux smectites dans cette partie. Ce sont des phases identifiées dans des systèmes Verre/Fer/Cox (smectites dioctaédriques assimilées à de la nontronite) à 50°C après 2,5 ou 4,5 ans (Carrière et al., 2021; Carrière, Dillmann, et al., 2019). Des smectites trioctaédriques ont été rapportées dans des

¹⁴ M_x^+ désigne un cation interfoliaire monovalent.

¹⁵ Les substitutions atomiques permettent d'incorporer du Fe dans ces phases.

systèmes verre ISG ¹⁶/Fe en solution à 50°C après 1 an, ou après 1,4 an à 90°C (Aréna et al., 2018; Brossel et al., 2022). Les travaux de Galai mettent également en évidence la formation de smectites trioctaédriques lors d'expériences de corrosion de poudres de fer en présence de Si en solution à 50°C après 30 jours (Galai et al., 2022, 2023).

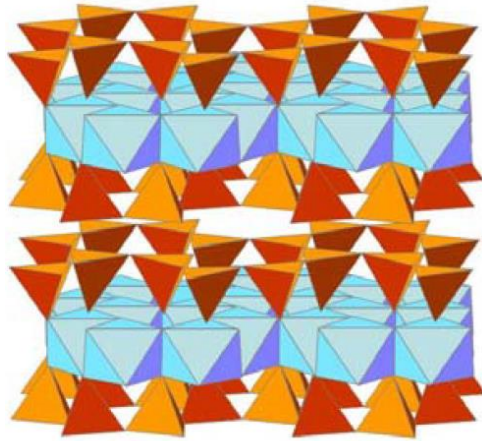


Figure 2-9 : Phyllosilicates 2:1 (composé de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique) (Caner, 2011).

¹⁶ Les verres font l'objet d'une présentation dans la partie 2.4.1.

Tableau 2-4 : Récapitulatif des phyllosilicates 1:1 et 2:1 et les minéraux associés (* : phases dépourvues de fer, M⁺ : cation interstitiel) (Handbook of Clay Science (Second Edition), 2013; Caner, 2011).

Types de feuillets	Groupe	Sous-Groupe	Composant espace interfoliaire	Distance interréticulaire (d ₀₀₁)
1:1	Kaolinite/	Kaolinite (dioctaédrique)	Rien ou H ₂ O	7,1 Å
	Serpentine	Serpentine (trioctaédrique)		
2:1	Pyrophyllite/	Pyrophyllite	Rien	9,2 Å
	Talc	Talc		9,35 Å
	Smectites	Smectite dioctaédrique	Cation ou H ₂ O	Entre 9,98 Å à 15,2 Å
		Smectite trioctaédrique		
	Vermiculite	Vermiculite	Cation ou H ₂ O	14,5 Å
	Mica	Mica dioctaédrique	Cation généralement K ⁺	10 à 10,2 Å
		Mica trioctaédrique		

2.4 ALTERATION DES VERRES NUCLEAIRES

2.4.1 Structure des verres

Les verres possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes pour la gestion des déchets radioactifs de haute activité. Premièrement, de par leur caractère amorphe, ils peuvent incorporer et immobiliser de nombreux types de radioéléments dans leur réseau vitreux. De plus, les verres ont une bonne durabilité, elle a pu être démontrée sur de longue durée grâce aux analogues archéologiques (Farges et al., 2007; Jantzen et al., 2010; Libourel et al., 2011), ainsi que par des expériences en laboratoire (Gin et al., 2011).

Dans le concept de stockage français, c'est le verre borosilicaté R7T7 qui a été sélectionné comme matrice de confinement des radioéléments pour les déchets HA issus du retraitement des combustibles usés des réacteurs à eau pressurisée. Son nom provient des ateliers R7 et T7 de la Hague dans lesquels il a été élaboré. Ce verre résiste bien à l'auto-irradiation. Afin de faciliter les analyses, un verre analogue non radioactif a été formulé, c'est le verre SON68 (cf Méthodologie, Tableau 3-1). Notons que le verre SON68 contient une faible teneur en fer (2,91% massique de Fe_2O_3 , 100% de Fe^{III}). Les verres sont constitués de deux principaux types d'oxydes : les formateurs de réseau et les modificateurs de réseau. Les oxydes formateurs de réseau tels que SiO_2 ou B_2O_3 permettent la réticulation par l'intermédiaire des oxygènes pontants, contrairement aux modificateurs de réseau comme Na_2O qui transforment les oxygènes pontant en oxygènes non pontants, en provoquant la rupture des liaisons Si-O, dépolymérisant ainsi le réseau.

D'autres verres font l'objet d'études de durabilité, notamment les verres simplifiés tels que les verres ISG ou CJ¹⁷. Leurs compositions chimiques plus simples permettent de mieux comprendre leurs propriétés chimiques. Cette étude se focalise uniquement sur le verre SON68, cependant les verres simplifiés seront mentionnés dans cette thèse lors de références à la littérature.

2.4.2 Altération des verres en l'absence de matériau du champ proche

2.4.2.1 Mécanisme d'altération des verres en eau pure

L'altération des verres en eau pure a fait l'objet de nombreuses études (Ferrand et al., 2006; Frugier et al., 2009; Jollivet et al., 2008; Rébiscoul et al., 2007; Valle et al., 2010;

¹⁷ Verre ISG (International Simple Glass, verre à 6 oxydes présentant les mêmes rapports élémentaires que le verre SON68). Plusieurs verres CJ existent (CJ1, CJ2, CJ3, CJi...), ce sont des verres simplifiés à *i* oxydes respectant les rapports élémentaires du verre SON68.

Vernaz et al., 2001; Vernaz & Dussossoy, 1992). Celle du verre SON68 peut être décrite en quatre processus conduisant à la formation d'un gel passivant à la surface du verre : (1) l'interdiffusion, (2) l'hydrolyse, (3) la formation et la maturation d'un gel. Un quatrième processus lié à la précipitation massive de zéolites est parfois observé en milieu basique et conduit à des reprises d'altération. La vitesse d'altération dépend du mécanisme limitant. La Figure 2-10 résume l'ensemble de ces processus en lien avec l'évolution de la vitesse d'altération.

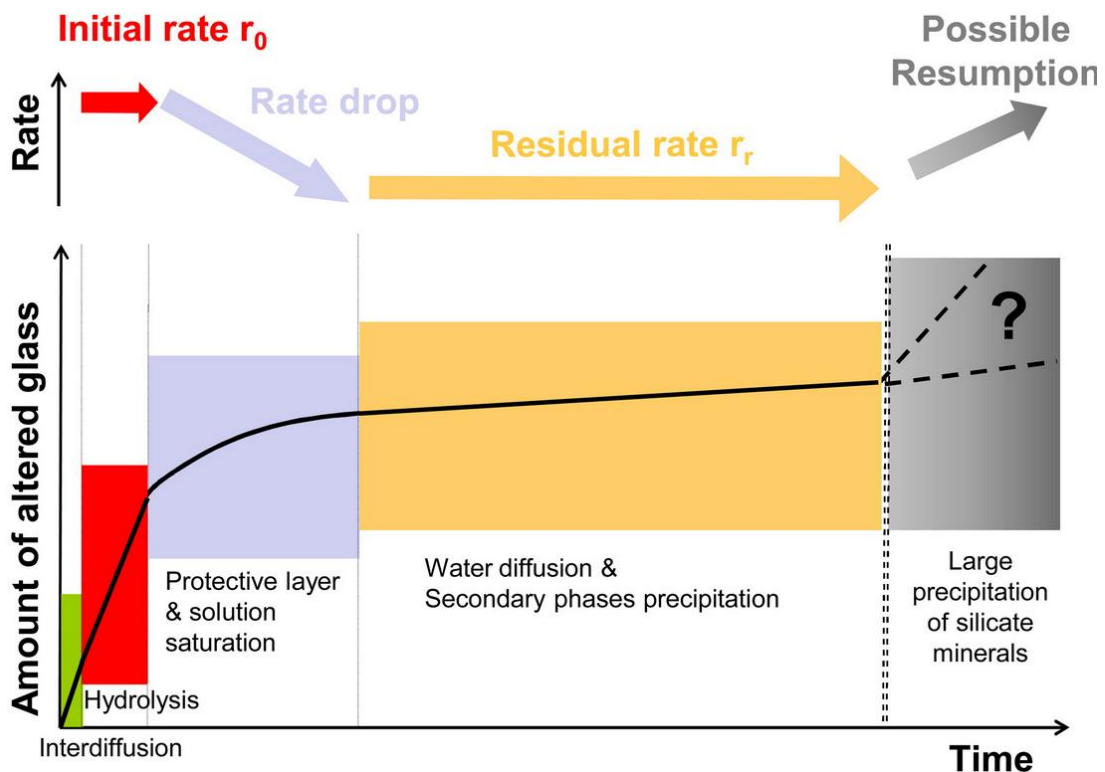


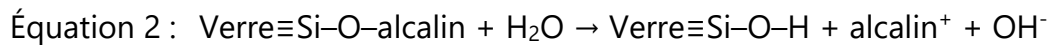
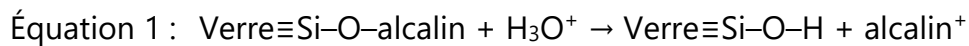
Figure 2-10 : Schéma présentant le mécanisme d'altération d'un verre et les vitesses d'altération associées (Gin et al., 2013).

2.4.2.1.1 L'interdiffusion

Dès la mise en contact du verre avec de l'eau, l'altération débute par l'étape d'interdiffusion. Elle comporte deux étapes simultanées : (1) l'hydratation du verre, c'est-à-dire la pénétration de l'eau au sein du verre, et (2) l'échange ionique qui est un échange entre les alcalins et des atomes d'hydrogène pour former des groupes hydroxyles.

L'échange ionique est favorisé à pH acide ou neutre (Équation 1 et Équation 2). Cependant la consommation des protons, ou la production des OH^- , conduit systématiquement à l'augmentation du pH. Celle-ci est dépendante de la réactivité du système, c'est-à-dire du ratio S/V (i.e. surface de verre/volume de solution) (Vernaz et

al., 2001).



Le verre désalcalinisé est appelé « verre hydraté ». L'avancement de l'altération du verre peut être ainsi estimé par un suivi de la concentration en bore dans l'eau. Il est utilisé comme traceur, car il est fortement soluble dans une large gamme de pH et peu retenu dans les produits d'altération du verre (Curti et al., 2006; Frugier et al., 2005; Rolland et al., 2013). Pour cela, on utilise l'Équation 3 qui permet de normaliser les concentrations de bore en solution par rapport au ratio S/V du verre. À partir de cette concentration normalisée, en faisant l'hypothèse de l'isovolumicité de l'altération (i.e. volume de gel = volume de verre altéré) (Donzel et al., 2003), on peut estimer l'épaisseur du gel formé à la surface du verre (Équation 4).

$$\text{Équation 3 : } NL_B = \frac{[B]*V}{\%_B*S}$$

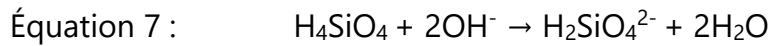
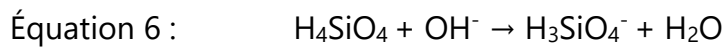
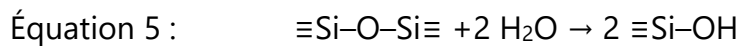
$$\text{Équation 4 : } \textit{épaisseur}_{gel} = \frac{NL_B}{d}$$

Où NL_B est la quantité normalisée de bore en g/cm^2 , $[B]$ la concentration de bore en g/L , V le volume d'eau (ou de solution) en L, S la surface de verre réactive en cm^2 , $\%_B$ la fraction massique de bore (4,32% pour le SON68), d la densité du verre ($d_{\text{SON68}} = 2,75$).

2.4.2.1.2 L'hydrolyse

Le deuxième mécanisme est l'hydrolyse du réseau vitreux. Macroscopiquement, l'hydrolyse du verre SON68 est considérée comme quasi-congruente, ce qui signifie qu'en milieu dilué, presque tous les éléments partent en solution à la même vitesse (Frugier et al., 2008). Cependant, à l'échelle atomique, les différences sont notables. Les liaisons Si-O-Si du réseau vitreux sont coupées selon l'Équation 5. Ce mécanisme relâche du Si en solution lorsque les quatre liaisons du Si sont hydrolysées, conduisant à l'augmentation de la concentration en acide orthosilicique, H_4SiO_4 , en solution. La vitesse de cette réaction augmente avec l'élévation de la température, et l'augmentation du pH (Frugier et al., 2008). En effet, la basification de la solution conduit à la dissociation de l'acide orthosilicique, en H_3SiO_4^- ou $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ via les

Équation 6 et Équation 7.



D'autres liaisons peuvent également être hydrolysées comme Si-O-Al avec des énergies d'activation différentes de celle relative à la liaison Si-O-Al (Damodaran et al., 2022; Frugier et al., 2008; Gin, Ribet, et al., 2001; I. Ribet & Godon, 2014). Cependant, la liaison Si-O-Zr est plus difficile à hydrolyser, le Zr étant alors considéré comme un élément immobile lors de l'altération du verre (Brendebach et al., 2007; Curti & Degueldre, 2002; Gin, Ribet, et al., 2001; Vernaz & Dussossoy, 1992).

L'étape d'hydrolyse est associée à la vitesse d'altération initiale (v_0) du verre. C'est la vitesse maximale de dissolution d'un verre. La vitesse d'altération initiale du verre SON68 est de $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{j}$ en eau pure à 50°C (De Echave, 2018). Cette vitesse est amenée à chuter avec la formation d'un gel passivant.

2.4.2.1.3 Formation du gel

En eau pure, l'altération du verre conduit à l'augmentation de la concentration en acide orthosilicique (H_4SiO_4). Lorsque la solution est saturée en H_4SiO_4 , c'est-à-dire lorsque la concentration de la solution est comprise entre 50 et 100 ppm (Carriere et al., 2021), un gel de composition proche de SiO_2 amorphe se forme (Gin, Jollivet, Fournier, Angeli, et al., 2015). Ce gel mature, se densifie progressivement (Jollivet et al., 2008), et agit comme une barrière diffusive aux éléments dissous (Gin, Ribet, et al., 2001). Par conséquent, la vitesse d'altération du verre chute progressivement avec la formation du gel de SiO_2 amorphe. La taille des porosités dans le gel peut descendre jusqu'à un diamètre de l'ordre du nanomètre (pour un verre ISG (Collin et al., 2018)). Le gel est considéré comme passivant lorsque la vitesse d'altération du verre atteint la vitesse dite résiduelle, c'est-à-dire aux alentours de $3,8 \cdot 10^{-5}$ à $6 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{j}$, pour le verre SON68 à 50°C altéré en eau initialement pure (Advocat et al., 2008; I. Ribet & Godon, 2014).

Deux mécanismes sont proposés pour expliquer la formation du gel, principal produit d'altération du verre SON68 en eau pure (1) l'hydrolyse/condensation et (2) la dissolution/reprécipitation. Dans le premier mécanisme, les éléments hydrolysés par le verre ne sont pas relâchés en solution, mais condensent immédiatement dans le réseau de la couche d'altération. Le second mécanisme propose que tous les éléments du verre soient dissouts dans la solution interfaciale, puis qu'ils précipitent dans la couche

d'altération pour former le gel (Hellmann et al., 2015). Le mécanisme prédominant n'est pas encore totalement élucidé, le mécanisme de dissolution/reprécipitation semble être prédominant loin des conditions de saturation, alors que le mécanisme d'hydrolyse/condensation serait prédominant proche de la saturation (Frankel et al., 2018; Valle et al., 2010). Le mécanisme dominant pourrait également dépendre d'autres paramètres tels que le pH et la composition du verre (Gin, Mir, et al., 2020).

La vitesse d'altération du verre est corrélée au facteur de rétention¹⁸ du Si dans le gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$. La Figure 2-11, a été proposée par Carrière (Carriere et al., 2021), avec des données compilées par Gin d'après les travaux de Delage et Fillet (Delage, 1992; Fillet, 1987). Cette courbe expérimentale, obtenue en eau pure, permet de corrélérer la teneur en Si dans le gel avec la vitesse d'altération, en considérant le Zr comme un élément insoluble.

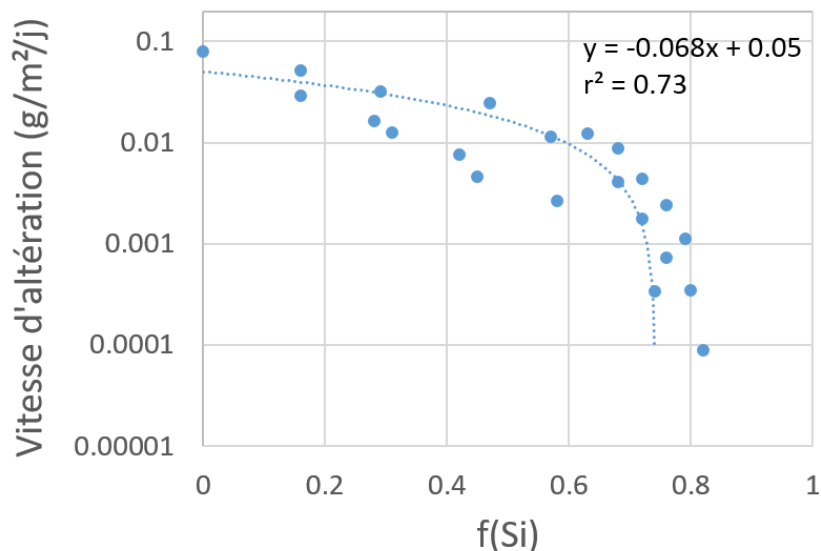


Figure 2-11 : Estimation de la vitesse d'altération d'après le facteur de rétention du Si, $f(\text{Si})$. Courbe d'après (Carriere et al., 2021).

2.4.2.1.4 Reprise de l'altération

La vitesse d'altération résiduelle correspond à une altération minimale du verre. Néanmoins, les verres passivés par un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ peuvent subir une reprise de l'altération. Cela s'accompagne d'une hausse significative de la vitesse d'altération due

¹⁸ Facteur de rétention du silicium : $(\text{Si}/\text{Zr})_{\text{couche d'altération}} / (\text{Si}/\text{Zr})_{\text{verre sain}}$. « Si » et « Zr » sont des teneurs massiques dans le gel.

à la précipitation de phases secondaires de types zéolithes ou silicates de calcium hydratés (Fournier, Gin, et al., 2014; S. Ribet & Gin, 2004; Thorpe et al., 2021) qui consomment le Si, et déstabilisent le gel formé. La reprise de l'altération est généralement associée à des pH basiques (>10) ou à température élevée (Fournier et al., 2017, 2019; Fournier, Frugier, et al., 2014; Gin, Jollivet, Fournier, Berthon, et al., 2015).

2.4.2.2 *Altération des verres en eau du Cox*

L'altération du verre SON68 en eau du Cox a également fait l'objet de nombreuses études. La vitesse d'altération initiale en eau du Cox est supérieure à celle en eau pure (Tableau 2-5). Cette différence de vitesse d'altération ne proviendrait pas d'un changement de mécanisme d'altération. Dans les deux cas, l'étape d'hydrolyse qui caractérise le régime de vitesse d'altération initiale est dépendante de l'énergie d'activation qui est la même en eau du Cox et en eau pure (≈ 77 kJ/mol) (De Echave, 2018; Jollivet, Gin, et al., 2012).

Le premier paramètre expliquant la hausse de la vitesse d'altération initiale est la force ionique de l'eau du Cox¹⁹. L'eau du Cox contient de nombreux ions susceptibles de s'adsorber sur la surface du verre, sur les liaisons Si-O-Si partiellement hydrolysées, créant ainsi des liaisons Si-O-ion. La présence des ions augmentant les longueurs des liaisons Si-O, facilitant ainsi leur hydrolyse (Jollivet, Gin, et al., 2012). Les cations auraient une plus grande influence que les anions, notamment les alcalino-terreux qui peuvent se lier à plusieurs sites Si-O simultanément (Jollivet, Gin, et al., 2012).

La présence d'éléments susceptibles de former des phases secondaires dans l'eau du Cox, est également à l'origine de la hausse de la vitesse d'altération (comparé à l'eau pure). C'est notamment le cas du Mg disponible dans la solution. Des phyllosilicates de Mg peuvent précipiter (pour des pH > 8) en consommant le Si de la solution, retardant ainsi la saturation en Si de la solution et la formation d'un gel de SiO_{2(am)} passivant, en consommant le Si présent dans la solution (Aréna et al., 2018; Curti et al., 2006; De Echave et al., 2018; Debure et al., 2012; Fleury et al., 2013). Cependant, lorsque le Mg présent dans la solution est totalement consommé, la vitesse d'altération est la même qu'en eau pure et un gel de SiO_{2(am)} se forme puis se densifie (De Echave, 2018). La vitesse d'altération résiduelle est cependant supérieure dans l'eau du Cox qu'en eau pure (Tableau 2-5), potentiellement lié à des effets de pH (Gin, Guo, et al., 2020).

¹⁹ Force ionique (mol/L) = $0,5 * \sum [i] * q_i^2$ (ou [i] est la concentration d'un ion i, et q_i la charge de l'ion i).

Tableau 2-5 : Vitesse d'altération initiale et résiduelle en eau du Cox et en eau pure à 50°C pour un verre SON68.

	Vitesse en eau pure à 50°C	Vitesse en eau du Cox à 50°C
v₀	1,8 10 ⁻² g/m ² /j (De Echave, 2018)	9,3 10 ⁻² g/m ² /j (Jollivet, Gin, et al., 2012)
v_r	3,8 10 ⁻⁵ à 6 10 ⁻⁵ g/m ² /j (Advocat et al., 2008; I. Ribet & Godon, 2014)	5 10 ⁻⁴ g/m ² /j (Burger et al., 2013)

2.4.3 Altération des verres en présence d'argile

La majorité des études réalisées pour étudier le comportement du verre en présence d'argilite ont mis en évidence une augmentation de l'altération du verre (Godon et al., 2004). Plusieurs argilites ont été étudiées: l'argilite FoCa7 (également appelée smectite 4a), l'argile de Boom, et des argilites de Champagne. À notre connaissance, très peu de travaux sont disponibles à ce jour sur l'argilite du Cox.

2.4.3.1 Impact des argiles sur l'altération des verres

Globalement, les vitesses d'altération initiale des verres en présence d'argile sont les mêmes que celles mesurées en eau pure. Les argiles maintiennent simplement les vitesses initiales pendant de plus longues durées, augmentant ainsi l'altération du verre (Godon et al., 2004; Neeway et al., 2015). L'agressivité²⁰ des argiles sur les verres est attribuée à leurs capacités de sorption du Si. Les argiles consommeraient²¹ les éléments nécessaires à la formation des gels passivants (Gin, Jollivet, et al., 2001; Godon et al., 2004; Lemmens, 2001; Lutze & Grambow, 1992; Van Iseghem, 1993), soit par adsorption des éléments sur les minéraux avec des mécanismes de complexation, soit par précipitation de phase secondaire (Pozo et al., 2007), ou avec ces deux mécanismes en parallèle (Lemmens, 2001; Neeway et al., 2015). Cet effet est directement lié au ratio

²⁰ Notons qu'il existe aussi certaines argilites comme la bentonite Carsol qui ont un impact neutre sur l'altération du verre (Gin, 1997; Godon et al., 2004).

²¹ À titre indicatif, les capacités de sorption du Si ont été estimées à 3 mg/g (ie. 3 mg de Si sorbé par 1 g d'argile) pour l'argile FoCa7.

A/S, c'est-à-dire au ratio masse d'argile sur surface de verre. L'altération du verre est exacerbée lorsque le ratio A/S augmente (Godon et al., 2004; Lemmens, 2001). Une argile peut être décrite comme une « pompe à Si », la couche d'altération ainsi formée serait significativement moins dense qu'en eau pure (pour des conditions similaires), avec une densité apparente inférieure à 1 g/cm^3 (Gin, 1997)²². La question de l'isovolumicité de cette couche d'altération n'est pas tranchée, étant donné que très peu de données sont disponibles. Il semblerait qu'en présence d'argile FoCa7, l'altération ne soit pas isovolumique (Gin, 1997). Cependant, il est difficile d'étendre cette propriété aux autres argiles étant donné que leurs compositions sont différentes.

Il faut également tenir compte du fait que l'argile est une source « quasi infinie » d'éléments pour l'eau. Elle pourrait maintenir la chimie de la solution stable, proche de la composition de l'eau du Cox et maintenir les vitesses d'altération élevées par la précipitation de phyllosilicates de magnésium (Debure et al., 2018), et via la force ionique de l'eau (comme mentionné précédemment dans la partie 2.4.2.2).

2.4.3.2 Altération d'un verre lorsque l'argile est saturée en Si

Cependant lorsque l'argile est saturée en Si, l'impact de l'argile devient négligeable et le verre s'altère classiquement, conduisant à la formation d'un gel. L'impact négatif de l'argile a pu être inhibé lors d'expériences en laboratoire, par l'ajout de siliceux dans les systèmes (Gin, Jollivet, et al., 2001; Godon et al., 2004; Lemmens, 2001). Néanmoins, la saturation de l'argile par l'altération du verre nécessite du temps, et deux mécanismes mis en jeu en parallèle contrôlent cette saturation: la diffusion du Si au sein de l'argile, et l'adsorption/précipitation de phases au sein de l'argile (Lartigue, 2008). Ces deux mécanismes sont mis en concurrence. Le phénomène ayant la cinétique la plus rapide contrôlera la saturation de l'argile. Si la diffusion est la plus rapide, le Si migrera jusqu'aux limites du système (si elles existent) puis saturera progressivement l'argile. Sinon, si la cinétique de précipitation du Si est la plus rapide, l'argile sera simplement saturée dans l'environnement proche du verre. Cette distance est appelée *zone de coupure*, en dessous de cette distance, l'argile serait saturée, et au-delà de cette distance, l'argilite n'est pas saturée, mais n'influence pas l'altération du verre. Les analogues archéologiques suggèrent la présence d'une *zone de coupure*, c'est-à-dire une distance à partir de laquelle la réactivité de l'argile est négligeable (Godon et al., 2004).

Le concept d'affinité chimique (ou de « pompe à Si ») comporte cependant des limites

²² À notre connaissance, la densité d'un gel passivant d'un verre SON68 n'a pas été déterminée. La densité du verre SON68 est cependant de $2,8 \text{ g/cm}^3$ (Frugier et al., 2008). À titre de comparaison, pour un verre ISG, la densité d'un gel passivant a été estimée entre 2,1 et 2,3, alors que la densité du verre ISG est de 2,5 (Collin et al., 2018).

pour certaines argiles comme l'argile de Boom²³ (et l'argile FoCa7). Pour ces argiles, la vitesse d'altération du verre peut dépasser la vitesse d'altération initiale de celui-ci. De plus, l'altération peut se poursuivre lorsque la solubilité du verre est dépassée (Lemmens, 2001). Ce phénomène est attribué à la présence de composés organiques, composant peu présent dans l'argilite du Cox (Godon et al., 2004).

2.4.3.3 *Sphère d'influence de l'argile*

Des considérations géométriques amènent à définir une *sphère d'influence* de l'argile sur le verre. En effet, le contact direct entre le verre et l'argile est plus néfaste, alors qu'une altération plus faible est observée avec une distance séparant le verre de l'argile. En contact direct, l'argile capte directement le Si relâché par le verre et empêche la formation d'un gel passivant en maintenant l'altération proche de v_0 . Dans le second cas, la concentration aux abords du verre en Si est plus élevée, faisant chuter la vitesse d'altération en formant un gel protecteur rapidement (Godon et al., 2004). Bien évidemment, la sphère d'influence de l'argile dépend de la géométrie et du transport des espèces en solution dans le système étudié.

2.4.4 Altération des verres en présence de fer

L'altération d'un verre est plus élevée en présence de fer qu'en son absence. Cette augmentation est liée à la présence de phyllosilicates de fer dans la couche d'altération. Le Tableau 2-6 présente les expériences Verre/Fer dont les résultats ont été publiés, alors que le Tableau 2-7 présente les expériences menées entre le verre et les produits de corrosion (PCs).

2.4.4.1 *Les phyllosilicates dans la couche d'altération*

La présence de fer et de silicium en solution conduit à la formation de phyllosilicates dans la couche d'altération (ou en précipité externe). En effet, la formation de phyllosilicates consomme le silicium disponible en solution, pour former leurs couches tétraédriques, dès que du fer est disponible en solution. En présence de ces deux éléments, les phyllosilicates de fer sont les phases thermodynamiquement favorisées par rapport au gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$. (Carriere et al., 2021). La consommation du Si retarde la saturation de la solution en H_4SiO_4 nécessaire à la formation d'un gel passivant,

²³ Il semblerait que dans certaines conditions, la couche d'altération formée en présence d'argilite de Boom, puisse s'altérer (Godon et al., 2004; Godon & Mestre, 1998).

maintenant ainsi les vitesses d'altération élevées, proche de la vitesse de dissolution initiale du verre. De par ce mécanisme, le Fe est parfois décrit comme une « pompe à Si » en présence de verre (Carriere et al., 2021; Carrière, Mercier, et al., 2019; Michelin, Burger, Leroy, et al., 2013; Michelin, Burger, Rebiscoul, et al., 2013).

Plusieurs paramètres sont également à prendre en compte, comme le pH ainsi que la concentration de Fe disponible en solution (Pan et al., 2003). L'étude de Pan, indique que l'altération du verre est corrélée à la concentration de Fe en solution : plus il y a de fer en solution, plus le verre est altéré. En effet, les concentrations en bore en solution augmentent, dans ses expériences, avec la concentration en Fe testé (FeCl_2 ou FeCl_3 , à 0,0025 et 0,25 mol/L)²⁴. Les ratios S_{verre}/V et S_{Fer}/V apparaissent ainsi comme des paramètres importants contrôlant l'altération du verre en présence de fer (Frugier et al., 2007)²⁵.

Le pH est un paramètre clef pour l'altération du verre, la formation de phyllosilicates pourrait abaisser le pH en consommant des OH^- (Carrière et al., 2020). Des travaux vont dans le sens de l'acidification de la solution en présence de FeCl_2 en solution, pour des verres ISG ou de type SON68 (Aréna et al., 2017, 2018; Brossel et al., 2022). Des smectites trioctaédriques ont été formées dans la CA en milieu dilué, abaissant le pH et augmentant la vitesse d'altération du verre. En revanche, lorsque la surface de fer est significativement supérieure à celle de verre, le pH se basifie (Galai, 2021). Le flux de fer est significativement supérieur au flux de Si relâché par le verre, ainsi les silicates de fer ne peuvent pas acidifier suffisamment le pH. Il faut également prendre en compte l'existence de pH locaux au sein d'une expérience où le transport des espèces aqueuses est limitant.

2.4.4.2 Impact des produits de corrosion sur l'altération du verre

L'interaction entre les produits de corrosion (PCs) et le verre a fait l'objet de quelques études (Tableau 2-6). D'après les travaux menés par Dillmann (Dillmann et al., 2016), le verre serait plus altéré en présence de fer métallique qu'en présence de produits de corrosion. Ce résultat peut être corrélé au flux de Fe relâché en solution : le fer métallique libère plus de Fe que les PCs. Il existe également une différence entre les différents PCs. Dans son étude, Dillmann compare des PCs anciens issus d'un analogue archéologique, avec des PCs de synthèse. Les PCs anciens sont moins agressifs que les PCs de synthèse, car les PCs anciens se sont formés dans du milieu contenant du Si et

²⁴ Il ne mentionne cependant pas si ses expériences ont été réalisées en conditions anoxiques ou aérées.

²⁵ Frugier mentionne d'ailleurs, que pour un flux de fer significativement supérieur à celui de Si, l'excès de fer précipite en magnétite.

sont donc plus stables.

La présence de PCs conduit à la formation de phyllosilicates de fer comme mentionné précédemment pour de fer métallique. Un second mécanisme semble être mis en jeu : la sorption du Si sur la surface des PCs (Lutze & Grambow, 1992; Mohanty et al., 2022). Il a été mis en évidence principalement sur la magnétite (Bart et al., 1986; Godon et al., 2013; Inagaki et al., 1996; Mayant et al., 2008; Werme et al., 1990). Il semblerait que ce mécanisme soit le plus marqué pour des pH compris entre 7 et 9 (Jordan et al., 2007; Philippini et al., 2006). D'après cette étude, ce mécanisme peut s'appliquer à plusieurs produits de corrosion (magnétite, sidérite, goethite), pour atteindre des valeurs de l'ordre de $20 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{Si}}/\text{g}_{\text{PCs}}$ (i.e. 20×10^{-6} moles de Si sorbées par gramme de produits de corrosion) (Philippini et al., 2006). Néanmoins, la sorption du Si est dépendante de la surface de PCs disponible, plus la surface disponible est grande, plus la quantité de Si qui peut se fixer est importante. Les quantités de matières mises en jeu (PCs, verre, volume de solution, ...) semblent apparaître comme des paramètres clés pour estimer l'impact de ce mécanisme sur le verre.

Tableau 2-6 : Récapitulatif des différents travaux menés sur l'altération du verre en présence de fer.

Expériences	Verre	Fer	Durée	T. (°C)	Conditions expérimentales	Impact du Fer sur le verre	Référence
Verre/Fer	ISG poudre	FeCl ₂ 10 ⁻² M	511 jours	50°C	Eau pure Anoxie S/V= 20 000 m ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> • Formation de smectites trioctaédriques • ↘ pH (Si pH<6,2, plus de formation de smectites) • ↗ vitesse d'altération • Précipitation de smectite à l'interface CA/solution, puis dans un second temps précipitation dans la CA 	(Aréna et al., 2017)
	Poudres de verre (proche du SON68)	FeCl ₂ 10 ⁻² M	323 jours	50°C	Eau pure Anoxie S/V= 10 m ⁻¹ (sans Fe) Verre : SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> • Précipitation de smectites trioctaédriques, donc, ↘ pH, donc ↗ altération du verre 	(Brossel et al., 2022)
	Deux verres (WVDP ref. 6 et DWPF blend 1)	FeCl ₂ et FeCl ₃ 0,0025 M et 0,25 M	360 jours (4 semaines)	90°C, (40°C, 70°C)	Eau déionisée S/V= 2000 m ⁻¹ pH initiaux acide (<6)	<ul style="list-style-type: none"> • ↗ altération du verre en présence de fer • pH et concentration en chlorure de fer sont des facteurs importants pour décrire la durabilité des verres. Plus la concentration est élevée, plus le pH est acide, plus le verre est altéré 	(Pan et al., 2003)
	PNL 76-68 monolithes	Fer	28 jours	90°C	Eau pure, basaltique, ou <i>tuff water</i> Aéré S/V=1 m ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> • Formation de silicates de fer • Précipitation retarde la saturation, maintenant l'altération élevée • Fer consomme éléments de la solution, réduisant ainsi l'effet de la composition de la solution • Présence de fer Fer augmente altération du verre et réciproquement, la corrosion est augmentée 	(McVay & Buckwalter, 1983)

Verre/Fer	ISG monolithes	Acier Inox monolithe	365 jours	90°C	Eau déionisée + NaCl (avec ou sans 142 ppm de silice) Air ambiant S/V=8,4 m ⁻¹ ou 33,6 m ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> • Présence de l'acier inox augmente l'altération du verre, en présence ou non de silice • Corrosion de l'acier est réduite en présence de Si en solution 	(Mohanty et al., 2022)
	Verre borosilicaté (monolithe et poudres)	Fe et Fe(OH) ₃	25 jours	72°C	Eau déionisée Aéré ou atmosphère d'Ar	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation de l'altération en présence de Fe ou de Fe(OH) 	(S. S. Kim et al., 1997)
	SON68 monolithes	Feuille de fer métallique ou précorrodée	14 et 105 jours	90°C	Eau du Cox Anoxie Deux zones d'analyse : milieu dilué ou milieu confiné (espacement de 80 µm entre verre et fer)	<ul style="list-style-type: none"> • Hausse de l'altération du verre, à cause de la formation de silicates de fer dans la CA. • Altération plus élevée en milieu dilué que dans le milieu confiné. • Fe peut entrer dans un gel poreux • Précorrosion n'a pas d'influence 	(De Echave et al., 2019)
	Verre archéologique de synthèse (monolithes)	Feuille de fer ou poudre de sidérite	3, 7 et 20 mois	50°C	Eau synthétique de Glinet (carbonaté) Anoxie	<ul style="list-style-type: none"> • En présence de fer métallique, le verre est altéré à sa vitesse maximale, et des silicates de fer précipitent dans la CA, et sur la surface du verre • En présence de sidérite, le Si s'y sorbe, maintenant temporairement l'altération élevée du verre 	(Michelin, Burger, Leroy, et al., 2013)

Tableau 2-7 : Récapitulatif des différents travaux menés sur l'altération du verre en présence de produits de corrosion (PCs).

Expériences	Verre	Fer	Durée	T. (°C)	Conditions expérimentales	Impact du fer sur le verre	Référence
Verre/PCs	SON68 monolithes	Feuille de fer métallique ou poudres avec des PCs de synthèse ou poudres avec PCs naturels	169 jours	50°C	Eau du Cox Anoxie	<ul style="list-style-type: none"> • PCs naturels ou de synthèse : sidérite, chukanovite, magnétite • Fer métallique est plus néfaste vis-à-vis de l'altération du fer. PCs naturels ont moins d'impact sur l'altération du verre que PCs de synthèse. Ils relâchent moins de Fe, donc peu de silicates de fer peuvent se former. • Phyllosilicates riche en Fe(III) ont été identifiés (greenalite ou nontronite). Elles abaissent la concentration en Si, maintenant la vitesse d'altération élevée 	(Dillmann et al., 2016)
Verre/ Magnétite	ISG monolithes	Magnétite poudre	400 jours	90°C	Solution saturée en Si Aérée	<ul style="list-style-type: none"> • Formation d'un gel de SiO_{2(am)} (chute de la vitesse), puis ajout de la magnétite (reprise de l'altération) • Hausse du pH lors de la reprise d'altération, chute du Si 	(Neill et al., 2017)
	SON68 en poudre	Magnétite	800 jours	50°C	Eau du Cox Anoxie	<ul style="list-style-type: none"> • Magnétite augmente l'altération du verre, plus il y a de la magnétite, plus le verre est altéré • Phases en deux temps : sorption du Si sur la surface de la magnétite, puis précipitation des silicates de fer, ou transformation la magnétite en phase réactive (en maghémite ou en hématite). • Basification du pH. pH plus basique qu'en absence de magnétite 	(Godon et al., 2013)

Verre/ Magnétite	Poudre de verre (proche du R7T7)	Poudre de magnétite	110 jours	90°C	Eau déionisée Aéré et sous anoxie $S/V = 1700 \text{ m}^{-1}$	<ul style="list-style-type: none"> • Magnétite augmente l'altération du verre (aéré ou désaéré), l'exacerbation est plus élevée en aéré. • Altération augmentée potentiellement par la sorption de Si sur magnétite. • pH se basifie vers 9,5 	(Inagaki et al., 1996)
	Verre non radioactif suédois ou français	magnétite	1 an	90°C	Anoxie $S/V = 10 \text{ m}^{-1}$	<ul style="list-style-type: none"> • produits de corrosion de l'acier augmente l'altération du verre • Quantité de verre altéré dépend de la surface de PCs, et non de la quantité de PCs • Mécanisme de sorption du Si sur les PCs vraisemblablement mis à l'œuvre 	(Bart et al., 1986)
	Poudre de SON68	Poudre de magnétite	1250 jours	50°C	Eau du Cox $S/V = 74 \text{ cm}^{-1}$ $S_{\text{Fer}}/V = 4000 \text{ ou } 8000 \text{ cm}^{-1}$	<ul style="list-style-type: none"> • Sorption du Si sur la magnétite • Formation de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ sur surface de la magnétite • Précipitation de silicates de fer • Incorporation de fer dans la CA dépend de la distance de la source de fer, mais aussi du transport (lent ou rapide) du Fe de la source de fer jusqu'au verre. 	(Rébiscoul et al., 2015)

2.4.5 Altération des verres en présence de fer et d'argilite

Les interactions Verre/Fer font l'objet d'études depuis les années 80. Depuis 10 ans, de nombreuses études intègrent l'argilite à des fins de représentativité. Certaines études considèrent aussi l'acier pour que les conditions expérimentales soient plus proches de celles attendues pour un site de stockage géologique. Les travaux recensés dans la littérature sont présentés dans le Tableau 2-8.

L'ensemble des travaux menés dans les systèmes Verre/Fer/Argilite ont été réalisés dans l'argilite du Cox. À l'instar de ce qui avait été évoqué précédemment, l'ensemble de ces travaux rapportent la présence de phyllosilicates de fer associés à des vitesses d'altération élevées, bien que les expériences durent plusieurs années. Seulement le système caractérisé par Schlegel après 2 ans semble avoir entamé une légère chute de la vitesse d'altération (Schlegel, Martin, et al., 2016).

Deux expériences contrastent cependant avec ces résultats : (Carrière et al., 2020) et (Bouakkaz et al., 2019). Elles ont été réalisées en présence d'acier inoxydable. Dans les deux cas, la chute de vitesse semble avoir été entamée ($v_0(70^\circ\text{C})/32$ pour Carrière, et $v_0(90^\circ\text{C})/600$ pour Bouakkaz). Dans l'expérience de Bouakkaz, de la $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ a été caractérisée par EDS, mais également des ferrosilicates dans les produits de corrosion. En revanche, dans l'expérience de Carrière avec un verre AVM V4, aucun enrichissement en Fe n'a été identifié dans la CA (ni dans les PCs), mais la composition chimique de la CA laisse également supposer la présence de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$. Dans les deux cas, la formation de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ permet d'expliquer la chute de la vitesse. On peut ainsi supposer que certains alliages d'acier inoxydable permettent la formation d'un gel passivant sur le verre²⁶.

Les travaux réalisés par Burger (Burger et al., 2013) permettent de mettre en évidence l'importance de la géométrie de l'expérience. Au sein du même système, certains grains forment un gel, alors que ceux plus proches de la source de fer présentent des phyllosilicates dans la CA. La problématique du transport doit être prise en compte pour chaque système.

²⁶ Très peu d'expériences en présence de verre AVM ont été réalisées. Il est difficile de savoir si la chute de la vitesse est associée à la composition chimique ou à l'acier. Néanmoins, de nombreux travaux ont été réalisés sur le verre SON68 en présence de fer, mettant en évidence des phyllosilicates de fer dans la CA. On peut donc supposer que l'acier a un impact peu sur la passivation d'un verre SON68.

Tableau 2-8 : Récapitulatif des différents travaux menés sur l'altération du verre en présence de fer et d'argilite.

Expériences	Verre	Fer	Argilite	Durée	T. (°C)	Conditions	Impact du Fer sur le verre	Vit. d'alté. ²⁷	Référence
Expériences Verre/ Fer/ Argilite	Poudre de SON68	Fer poudre et métallique	Cox	2 ans	50°C	Anoxie Eau du Cox	<ul style="list-style-type: none"> • Précipitation de silicates de fer dans la CA externe • Gel poreux avec du Fe dans la CA interne • Augmentation de l'altération du verre • Pénétration du Fe dans porosité du gel • Sphère d'influence du fer de 5 mm 	$2 \cdot 10^{-2}$ g/m ² /j (proche du fer) OU $4 \cdot 10^{-4}$ g/m ² /j (loin du fer)	(Burger et al., 2013)
	Monolithes de SON68	Clou archéologique de Glinet	Cox	2,5 ans	50°C	Anoxie Eau du Cox	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation de l'altération du verre • CA composée de nontronite riche en Fe(III) • Variations locales de chimie de la solution, et de pH conduisant à la formation cyclique de nontronite et de SiO_{2(am)}. 	$1,6 \cdot 10^{-2}$ à $3 \cdot 10^{-2}$ g/m ² /j	(Carriere et al., 2021)
	SON68 monolithe et poudre	Poudre de fer	Cox <i>in-situ</i>	4,5 ans	50°C	Anoxie Eau du Cox	<ul style="list-style-type: none"> • Formation de nontronite riche en Fe(III) dans la CA et les PCs • Augmentation de l'altération du verre : fer empêcherait la formation d'un gel de SiO_{2(am)} 	$1 \cdot 10^{-2}$ à $1,4 \cdot 10^{-2}$ g/m ² /j	(Carrière, Dillmann, et al., 2019)

²⁷ En considérant l'altération comme isovolumique (Donzel et al., 2003)

	SON68, monolithe	Feuille de fer	Cox	18 mois	90°C	Anoxie Eau du Cox	<ul style="list-style-type: none"> • Phyllosilicates de fer dans la CA, et dans le précipité externe • Porosité de la CA ne semble pas être comblées permettant l'altération du verre. 	1 g/m ² /j	(De Combarieu et al., 2011)
	SON68, monolithe	Fer	Cox	2 ans	90°C	Anoxie Eau du Cox	<ul style="list-style-type: none"> • CA Verre/Fer enrichie en Fe, avec la formation probable de phyllosilicates de fer trioctaédriques • CA Verre/Argilite légèrement enrichie en Fe et Mg • Légère chute de la vitesse d'altération ($v_0(90^\circ\text{C})=1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{j}$) 	7 10 ⁻³ à 1,4 10 ⁻² g/m ² /j	(Schlegel, Martin, et al., 2016)
	SON68 monolithes	Acier inox 309S	Cox	28,5 mois	90°C	Eau du Cox Anoxie	<ul style="list-style-type: none"> • Formation de serpentines dans la CA 	-	(Carrière, Mercier, et al., 2019)
Expériences Verre/ Acier/ Argilite	Poudres de SON68	Acier inox P275NL1	Cox <i>in-situ</i>	2 ans	50°C	Eau du Cox Anoxie	<ul style="list-style-type: none"> • Smectite trioctaédrique dans la CA et les PCs 	3 10 ⁻³ g/m ² /j	(Carrière et al., 2017)
	SON68 monolithes et poudres	Acier inox P235GH, monolithes et poudres	Cox	583 jours	90°C	Eau du Cox S/V=23 500 m ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> • Pas d'augmentation de la vitesse de dissolution du verre • Présence de silicates de fer, mais présence de SiO_{2(am)} indique la saturation de la solution en Si à l'interface Verre/Fer • ²⁹Si du verre est relâché dans le système, et est sorbé sur les PCs 	2,8 10 ⁻³ g/m ² /j	(Bouakkaz et al., 2019)
	Verre AVM	Acier inox P285NH	Cox	1 an	70°C	Eau du Cox Anoxie	<ul style="list-style-type: none"> • Formation d'un gel dans la CA • CA n'est pas enrichie en fer • Pas d'impact du matériau de remplissage basique sur l'altération du verre • PCs dépourvu de Si • Formation de sulfures et de sulfates 	3,4 10 ⁻² g/m ² /j	(Carrière et al., 2020)

2.5 POSITIONNEMENT DE L'ÉTUDE ET OBJECTIFS DE LA THESE

Cette thèse a pour objectif de renforcer la compréhension des mécanismes d'altération du verre en présence de fer et d'argilite. Elle propose de caractériser un système Verre/Fer/Argilite, avec une approche multi-échelles (MEB, EDS, STXM, MET), mais aussi de tirer profit du dopage isotopique des coupons de verres via des caractérisations TOF-SIMS et AL-ICP-MS. Ce système a été altéré pendant 6,1 ans et est le jumeau d'une expérience Verre/Fer/Argilite arrêtée et caractérisée à 2,5 ans (Carrière, 2017; Carriere et al., 2021). Cette expérience permet d'appréhender l'évolution de l'altération des systèmes Verre/Fer/Argilite sur une durée qui n'a jusqu'ici jamais été rapportée dans la littérature et en tenant compte des effets de couplage et de transport dans un système comportant des interfaces verre/fer et verre/argilite.

L'association des deux échéances permet de comprendre la stabilité ou l'évolution de la CA et des phyllosilicates au cours du temps. De plus, par sa géométrie, la seconde échéance à 6,1 ans permet d'étudier deux interfaces distinctes : l'interface Verre/Fer et l'interface Verre/Argilite, qui présentent des faciès d'altération différents, que l'on tentera de relier aux mécanismes limitants. La source de fer apparait comme un paramètre crucial contrôlant l'altération du verre via la formation de phyllosilicates. La discussion menée dans cette étude propose une réflexion sur l'isovolumicité de l'altération du verre en présence de phyllosilicates de fer, mais aussi sur la concurrence entre le gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ et les phyllosilicates.

Pour alimenter la discussion, cette étude est complétée par des expériences paramétriques, Verre, Fer et Argilite, réalisées sur des durées de 33, 131 et 277 jours. Ce sont des systèmes plus réactifs que les expériences intégrales, qui permettent de s'affranchir des problématiques de géométrie et de transport, et d'accéder à la chimie de la solution (donnée inaccessible dans les tests intégraux).

3 METHODOLOGIE

3.1 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX : EXPERIENCE INTEGRALE

3.1.1 Montage expérimental de l'expérience intégrale

L'expérience intégrale est constituée de deux systèmes Verre/Fer/Argilite identiques, l'un altéré pendant 2,5 ans²⁸ et le second pendant 6,1 ans. Chaque système est composé d'un cylindre d'argilite du Cox (hauteur = 4 cm, diamètre = 4 cm, EST43485), dans lequel un coupon de fer a été mis en contact avec deux coupons de verres SON68 (Figure 3-1)²⁹. L'ensemble du système a été resaturé avec de l'eau du Cox synthétique avant le lancement de l'expérience. Lors de la resaturation, la membrane de confinement a été mise sous pression (26 bars) pour forcer l'eau à pénétrer dans la carotte d'argilite/fer/verre, et l'empêcher de suivre des chemins préférentiels hors de la zone d'intérêt.

Ensuite, les systèmes ont été laissés en condition statique, anoxique, à une température de 50°C. Le traitement a débuté en janvier 2014, la première échéance a été démantelée en juillet 2016 (soit 31 mois ou 2,5 ans), et la dernière échéance a été démantelée le 19 février 2020 (soit 74 mois ou 6,1 ans).

Le coupon de fer est un clou archéologique, qui provient du site de Glinet (Normandie) (Saheb, Descostes, et al., 2010). Au lancement de l'expérience, la surface était couverte de produits de corrosion anciens (< 1 mm). Le clou de fer a été sectionné en deux dans le sens de la longueur, pour placer le fer métallique non corrodé en contact direct des coupons de verres, et laisser les produits de corrosion anciens en contact avec l'argilite. Les dimensions du coupon de fer dans l'expérience sont d'environ 7 mm de longueur, et de 0,5 à 0,7 mm d'épaisseur.

La composition chimique des coupons de verre SON68 est présentée dans le Tableau 3-1. Les surfaces des coupons de verres ont été polies pour obtenir un poli miroir. Les coupons ne sont pas de mêmes dimensions. Le petit coupon mesure 10 x 10 x 1 mm, et le grand coupon mesure 20 x 10 x 2 mm. La surface de verre dans cette expérience est donc de 7,6 cm². Le petit coupon a été dopé avec du ²⁹Si et du ⁵⁷Fe : 50% du Si du coupon est du ²⁹Si, et 100% du Fe du coupon est du ⁵⁷Fe.

²⁸ Le système altéré pendant 2,5 ans a été caractérisé par Charly Carrière durant sa thèse (Carrière, 2017; Carriere et al., 2021). Les investigations menées dans cette thèse portent principalement sur la seconde échéance à 6,1 ans.

²⁹ Le recouvrement partiel du verre et fer permet d'étudier deux facies d'altération distincts : Verre/Fer et Verre/Argilite.

La composition de la solution d'eau du Cox synthétique utilisée pour la resaturation du milieu est présentée dans le Tableau 3-2. Cette solution a été obtenue par dissolution de différents sels : NaHCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si } 9\text{H}_2\text{O}$, NaCl , KCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le pH a été ajusté par bullage de CO_2 . Le volume d'eau porale nécessaire pour restaurer l'argilite n'a pas été mesuré. Cependant, ce volume est estimé entre 7 et 10 mL ³⁰.

Ainsi le ratio S/V dans l'expérience intégrale est estimé entre 0,7 et 1,0 cm^{-1} . Le ratio A/S est de 2,7 g/cm^2 ³¹.

Le rapport de lancement rédigé au lancement de l'expérience est disponible en Annexe 8.1.

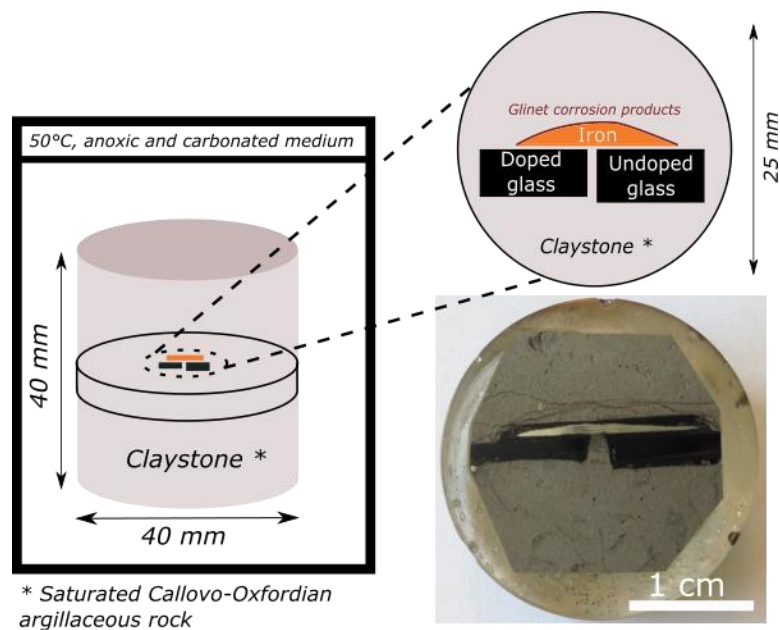


Figure 3-1 : Schéma de l'expérience intégrale, avec une photo d'un échantillon du système vieilli 2,5 ans (en bas à droite).

³⁰ Avec un coupon de fer de 7 mm x 0,6 mm x 10 mm, un espace interstitiel de 200 μm x 4 cm x 4 cm, avec des porosités du Cox de 14% à 20% (Yven & Sammartino, 2007).

³¹ Avec un volume estimé de Cox de 48,56 cm^3 et une densité du Cox de 2,4, et la surface de verre de 7,6 cm^2 .

Tableau 3-1 : Composition du verre SON68 (Carriere et al., 2021).

Oxides	SON68	Oxides	SON68
SiO ₂	45,82	Ce ₂ O ₃	0,93
B ₂ O ₃	14,02	La ₂ O ₃	0,90
Na ₂ O	9,86	NiO	0,74
Al ₂ O ₃	4,91	MnO ₂	0,72
CaO	4,04	BaO	0,60
Fe ₂ O ₃	2,91	Cr ₂ O ₃	0,51
ZrO ₂	2,65	Pr ₂ O ₃	0,44
ZnO	2,50	SrO	0,33
Li ₂ O	1,98	P ₂ O ₅	0,28
MoO ₃	1,70	TeO ₂	0,23
Nd ₂ O ₃	1,59	Y ₂ O ₃	0,20
Cs ₂ O	1,42	Autres	0,72

Tableau 3-2 : Composition théorique à 50°C de l'eau du Cox synthétique utilisé pour la resaturation du système³².

	Na	K	Ca	Mg	Sr	Si	Cl	SO ₄	HCO ₃	pH(25°C)	Eh(25°C)
mg/L	966	39,1	397	99,6	17,5	9,8	1453	1345	232	6,7	-190 mV

3.1.2 Démantèlement de l'expérience intégrale

Après le vieillissement de 6,1 ans (ou 2,5 ans), la carotte (argilite+fer+verre) a été sortie du réacteur³³. La carotte a ensuite été lyophilisée³⁴ à -50°C. Plusieurs cycles de lyophilisation (d'une dizaine d'heures) ont été nécessaires, pour enlever toute l'eau porale contenue dans la carotte. La perte de masse a été mesurée entre chaque cycle pour suivre le départ de l'eau. Lorsque la perte de masse est devenue nulle, la

³² Composition fournie par l'ANDRA (avril 2008)

³³ Une tentative a été effectuée pour récupérer l'eau porale. Pour ce faire, une eau porale synthétique du Cox avec un traceur (l'iode) a été injectée sous pression dans la carotte. Deux cycles d'injection jusqu'à 20 bars, d'environ 8h chacun, ont permis de récupérer deux fois 5 mL d'eau porale. Ensuite, le système a été altéré 30 jours à 50°C. Les résultats de cette tentative ne sont pas présentés, car les résultats ne sont pas concluants. Il est très probable que l'eau injectée ait traversé la carotte d'argilite via des chemins préférentiels. De plus, l'eau porale récupérée est une eau globale (ou moyennée), qui masque les variations locales de la chimie de l'eau.

³⁴ La lyophilisation pourrait avoir un impact sur les minéraux argileux. Il semblerait qu'elle favorise la formation d'agrégats de minéraux argileux, ainsi que de macropores entre les agrégats (*Handbook of Clay Science (Second Edition)*, 2013). Ce phénomène n'a pas été observé lors de nos caractérisations.

lyophilisation a été arrêtée.

La carotte a ensuite été enrésinée sous vide dans une résine époxy. Puis elle a été découpée en coupes transversales avec une scie à fil sous éthanol. L'échantillon a par la suite été poli manuellement en boîte à gant sous atmosphère de N₂ jusqu'à 1 µm. L'échantillon a été nettoyé par ultrasons (2 min dans l'acétone + 2 min dans l'éthanol). Les échantillons ainsi préparés ont été caractérisés par une approche multi-échelles (MEB, EDS, µ-Raman, Tof-SIMS, STXM, AL-ICP-MS), les détails de chaque technique sont présentés dans la partie 3.3.

3.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL : EXPERIENCES PARAMETRIQUES

3.2.1 Montage expérimental des expériences paramétriques

Les expériences paramétriques sont constituées de mélanges d'argilite broyée et/ou de poudre de fer et/ou de poudre de verre, mélangées dans de l'eau du Cox. Les différents mélanges préparés sont présentés dans le Tableau 3-3. Le système VFA2 a été réalisé pour s'assurer de la reproductibilité des expériences, il possède les mêmes caractéristiques que le système VFA³⁵. L'ensemble des systèmes possède les mêmes masses de matière (0,5 g de verre, 1,66 g de fer, 10 g d'argilite, 10 mL d'eau synthétique du Cox), à l'exception des systèmes VFA-Fe et VFA+Fe, qui possèdent une masse de fer modifiée, respectivement 0,2 g et 3,1 g.

Trois séries composées des 10 réacteurs ont été préparées (Tableau 3-3), chaque série correspondant à une durée d'altération (33, 131 ou 277 jours). Les systèmes ont été vieillies à 50°C dans une boîte à gant sous atmosphère inerte de N₂ (O₂ < 10 ppm), sans aucune agitation. Pour limiter l'évaporation de l'eau au cours du temps, les conteneurs en PFA, ont été scellés avec un ruban de Téflon. Les réacteurs ont été pesés au lancement de l'expérience, pour calculer la quantité d'eau évaporée (Annexe : Tableau 7-1, Tableau 7-2, Tableau 7-3).

³⁵ Aucune différence notable n'a été identifiée lors des caractérisations

Tableau 3-3 : Masse utilisée pour chacun des systèmes des expériences paramétriques.

Système	Poudre de verre SON68	Poudre de fer	Argilite du Cox broyée	Eau du Cox synthétique
V	0,5 g	-	-	10 mL
F	-	1,66 g	-	10 mL
A	-	-	10 g	10 mL
VF	0,5 g	1,66 g	-	10 mL
VA	0,5 g	-	10 g	10 mL
FA	-	1,66 g	10 g	10 mL
VFA	0,5 g	1,66 g	10 g	10 mL
VFA2	0,5 g	1,66 g	10 g	10 mL
VFA+Fe	0,5 g	3,1 g	10 g	10 mL
VFA-Fe	0,5 g	0,2 g	10 g	10 mL

Une solution synthétique du Cox de 500 mL a été préparée (selon la composition de l'ANDRA de 2008, à 50°C - Tableau 3-4). La solution a été agitée pendant 60 min jusqu'à la dissolution complète des particules en suspension. Le pH³⁶ résultant étant de 9,7, il a ensuite été ajusté jusqu'à 6,56 par un bullage avec un mélange gazeux (90% Ar, 5% CO₂ et 5% H₂). Puis le dernier sel (Na₂O₃Si 9H₂O) a été ajouté, suivi d'une agitation de 1h (pH obtenu de 8,40) et d'un nouveau bullage pour abaisser le pH jusqu'à 6,69. La composition chimique de la solution préparée a été analysée par ICP-AES et chromatographie ionique (Tableau 3-5, Tableau 3-6).

La poudre de verre est composée de grain de verre SON68 (lots 4806-4809-4810, PRIME Verre). La taille des grains est comprise entre 40 µm et 63 µm. En assimilant les grains à des sphères de diamètre de 51,5 µm, la surface géométrique de 0,5 g de verre est de 211,8 cm²³⁷. Ainsi, le ratio S/V dans les expériences contenant du verre est de 21,18 cm⁻¹ (pour un volume d'eau du Cox de 10 mL).

³⁶ L'ensemble des pH indiqués ont été mesurés à température ambiante.

³⁷ $S_{geo} = 6 * \text{masse} / (\text{densité} * \text{diamètre})$. La surface géométrique semble être plus adaptée que la surface BET. La surface BET surestime la surface réactive du verre (Fournier et al., 2016).

La poudre de fer (Goodfellow, pure à 99%) est composée de grains d'une taille de 60 μm . La poudre de fer a été conservée exclusivement en boîte à gant pour éviter son oxydation à l'air et la DRX réalisée sur la poudre non altérée pour le vérifier n'a mis en évidence aucune formation de phase (diffractogramme présenté dans la partie résultats). Les surfaces géométriques utilisées dans les expériences sont de 25,4 cm^2 , 210,8 cm^2 et 393,7 cm^2 pour des masses respectives de fer de 0,2 g, 1,66 g et 3,2 g. Notons que la surface BET de cette poudre est de $(5,7 \pm 0,3) 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$ (Galai et al., 2022)³⁸.

L'argilite du Cox utilisée provient du laboratoire souterrain de Bure (EST35224). La carotte d'argilite a été cassée et broyée manuellement en boîte à gant. L'argilite obtenue n'a pas été tamisée. La morphologie de l'argilite ainsi obtenue pour les expériences est hétérogène, composée aussi bien de poudre de Cox, et de grains de quelques millimètres. La masse d'argilite utilisée dans les systèmes est de 10 g, soit un ratio A/S³⁹ théorique de 0,05 g/cm^2 .

Tableau 3-4 : Masses utilisées lors de la synthèse de l'eau du Cox synthétique.

(pour 500 mL d'eau)	m_{théorique}	m_{expérimentale}	Fournisseur	M. molaire
NaHCO ₃	71,4 mg	72,0 mg	Merck	84,01 g/mol
Na ₂ SO ₄	994,3 mg	994,1 mg	Sigma-Aldrich	142,04 g/mol
NaCl	338,9 mg	339,2 mg	Sigma-Aldrich	58,44 g/mol
KCl	37,3 mg	36,9 mg	Sigma-Aldrich	77,55 g/mol
CaCl ₂	727,7 mg	730, 8 mg	Merck	147,02 g/mol
MgCl ₂	416,8 mg	416,2 mg	Sigma-Aldrich	203,30 g/mol
SrCl ₂	26,7 mg	26,8 mg	Sigma-Aldrich	266,62 g/mol
Na ₂ O ₃ Si 9H ₂ O ⁴⁰	49,9 mg	49,7 mg	Sigma-Aldrich	214,0 g/mol

³⁸ La même poudre que dans les expériences de Galai, provenant du même contenant, a été utilisée pour nos expériences.

³⁹ A/S est le ratio entre la masse d'argilite et la surface de verre.

⁴⁰ Ajouté dans un second temps

Tableau 3-5 : Composition chimique de l'eau du COx synthétique déterminée par ICP-AES (l.d. 50 µg/L).

(ppm)	B	Li	Na	Fe	Si	K	Mg	Sr	Ca	Al
Eau théorique	0	0	966	0	9,8	39,1	99,6	17,5	397	0
Eau synthétisée	0	0	986,1	0	15,2	117,6	109,4	19,2	415,9	0

Tableau 3-6 : Composition chimique de l'eau du COx synthétique déterminée par chromatographie ionique (l.d. 0,1 µg/L).

	Cl ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	pH (à 25°C)
Eau théorique	1453	1345	6,7
Eau synthétisée	1565,3	1290,8	6,88

3.2.2 Démantèlement des expériences paramétriques

Après l'étape de vieillissement, les expériences paramétriques ont été démantelées. La solution altérante a été récupérée, centrifugée et ultrafiltrée (seuil de coupure à 10000 Da, Satorius). Le pH a été mesuré à température ambiante avec le pH-mètre SevenCompact de chez Mettler Toledo. Les solutions ont été diluées pour les analyses par chromatographie ionique, et acidifiées avec du HNO₃ à 0,5 N (i.e. 0,5 ml/L) pour les analyses ICP-AES. Les analyses ICP-AES (l.d. 50 µg/L) et chromatographie (l.d. 1 mg/L) ont été effectuées par le laboratoire d'analyse Filab.

Les poudres (verre et/ou fer et/ou argilite) ont été lyophilisées à -50°C. Plusieurs cycles ont été nécessaires avec un suivi de la perte de masse. Elles ont ensuite été enrésinées sous vide dans une résine epoxy, puis polies manuellement jusqu'à 1 µm, sous éthanol, à l'air libre, et nettoyées par ultrason (2 min acétone + 2 min éthanol). Les poudres ainsi préparées ont été caractérisées par MEB, EDS, STXM. Des poudres non enrésinées ont également été analysées par DRX.

3.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Une méthodologie multi-échelles a été appliquée lors de la caractérisation des échantillons. Cette méthodologie utilise les techniques suivantes : microscopie optique, MEB, EDS, DRX, Tof-SIMS, STXM, HRTEM et AL-ICP-MS. Chacune de ces techniques est détaillée dans les paragraphes suivants.

3.3.1 Microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée pour obtenir des clichés des échantillons de l'expérience intégrale, après leur polissage. Ce microscope Olympus BX51 est équipé de plusieurs objectifs (x5, x10, x20, x50, x100), d'un appareil photographique Nikon D600, et d'une platine motorisée permettant de déplacer l'échantillon. Plusieurs centaines de clichés ont été acquis avec le logiciel micro-manager, sur différentes zones de l'échantillon, avant d'être fusionnés avec le logiciel Gigapan-Exporter pour ainsi reconstruire la micrographie entière de l'échantillon.

3.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB), et analyses EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'étudier la morphologie de la surface de l'échantillon étudié (coupe transversale). Au préalable de l'analyse, une couche de carbone (≈ 15 nm) est déposée sur la surface de l'échantillon, pour la rendre plus conductrice aux électrons.

Les analyses ont été réalisées sur un MEB à effet de champ (MEB FEG) de la marque JEOL, modèle JSM-7001F. Les électrons sont générés par une pointe de tungstène, et accélérés, et focalisés sur l'échantillon (distance de travail de 10 mm). Le MEB est équipé de deux détecteurs, un détecteur d'électrons secondaires, alors que le second analyse les électrons rétrodiffusés. L'ensemble de ces deux types d'imagerie, par électrons secondaires ou rétrodiffusés, a été réalisé à une tension d'accélération de 15 keV.

Les électrons secondaires sont peu énergétiques (< 50 eV), le détecteur capte seulement les électrons provenant de la surface (< 10 nm de profondeur). Cette technique est donc très sensible à la morphologie de la surface de l'échantillon. En revanche, les électrons secondaires sont générés lors d'interactions élastiques avec des électrons de l'échantillon, ils sont donc plus énergétiques que les électrons secondaires. Ces électrons rétrodiffusés sont peu sensibles à la morphologie de la surface, car ils proviennent d'un plus grand volume de matière (≈ 100 nm de profondeur, car plus énergétiques). Sur les micrographies, les éléments lourds apparaissent en blanc, car ces atomes possèdent plus d'électrons et émettent donc plus d'électrons rétrodiffusés.

Le MEB utilisé possède également un détecteur EDS SSD (Energy Dispersive Spectroscopy, Silicon Drift Detector) avec une résolution en énergie de 124 eV. Ce détecteur permet d'effectuer des analyses chimiques semi-quantitatives, et de réaliser des cartographies hyperspectrales d'une zone d'intérêt en sondant jusqu'à environ 1 μm de profondeur (i.e. à chaque pixel de la cartographie correspond un spectre EDS). La majorité des analyses ont été réalisées à 15 keV. Cependant, des analyses ont été réalisées à 20 keV pour différencier les raies $K_{\alpha}(\text{S})$ et $L_{\alpha}(\text{Mo})$ ($\approx 2,3$ keV) en utilisant la raie $K_{\alpha}(\text{Mo})$ à 17,5 keV. De la même manière, les raies $K_{\alpha}(\text{P})$ et $L_{\alpha}(\text{Zr})$ ($\approx 2,0$ keV) ont été différenciées en utilisant la raie $K_{\alpha}(\text{Zr})$ à 15,8 keV. Les données ont été acquises avec le logiciel Aztec d'Oxford Instruments, en comptant sur les raies K_{α} des éléments (raies plus intenses).

3.3.3 Microspectroscopie Raman

Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées sur les échantillons de l'expérience intégrale. C'est une technique d'analyse structurale s'appuyant sur les vibrations des systèmes moléculaires de la phase étudiée en réponse à une excitation par une énergie monochromatique (laser).

Le spectromètre Raman, de la marque Invia Renishaw, est équipé d'un laser Nd-YAG doublé d'une longueur d'onde de 532 nm, d'un réseau de 2400 traits et d'un détecteur CCD. Le laser est focalisé sur l'échantillon par un microscope optique Leica avec un objectif à grossissement $\times 100$. La résolution spatiale est d'environ 1 μm , et analyse l'échantillon jusqu'à environ 1 μm de profondeur. La résolution en énergie du spectromètre est de 2 cm^{-1} .

Avant chaque session d'analyse, le spectromètre a été calibré en énergie à 520,5 cm^{-1} , en utilisant un wafer de Si. Les spectres ont été acquis et traités⁴¹ avec le logiciel Wire 3.4. Les spectres ont été réalisés entre 200 et 1300 cm^{-1} , pendant 360 s avec une puissance inférieure au milliwatt (filtre de puissance de 0,5%). Les spectres obtenus ont été comparés aux spectres disponibles dans la littérature (sidérite, chukanovite, maghémite ou magnétite). Les références utilisées sont les suivantes : (Azoulay et al., 2013, 2014; Bellot-Gurlet et al., 2009; Bouchar et al., 2013; Buzgar & Ionut Apopei, 2009; De Faria et al., 1997; Leon et al., 2017; Michelin et al., 2015; Neff et al., 2004, 2006; Rémazeilles & Refait, 2009; Rull et al., 2004; Saheb et al., 2008, 2011).

⁴¹ Les pics cosmiques ont été enlevés en utilisant ce logiciel.

3.3.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Des analyses par diffractions des rayons X ont été réalisées au laboratoire pour déterminer la structure des poudres des expériences paramétriques. Les rayons X sont générés par une anode tournante au molybdène, puis le faisceau est monochromatisé pour sélectionner les raies $K_{\alpha 1,2}$ du Mo, d'énergie 17,48 eV, équivalent à une longueur d'onde de 0,70932 Å. Le faisceau est focalisé avec un miroir multicouche permettant d'obtenir un faisceau de 100 μm x 100 μm , et un flux de $30 \cdot 10^6$ photons/seconde. Le cliché de diffraction est obtenu par un détecteur hybride à comptage de photon 2D en mode transmission. Ensuite, les clichés de diffraction sont intégrés avec le logiciel *PyFAI* (Kieffer & Wright, 2013) pour obtenir un diffractogramme en 2θ . Le logiciel *EVA* est utilisé pour identifier les pics, avec la base de données *JCPDS*.

D'après certains auteurs, les phyllosilicates sont identifiables par diffraction des rayons X, en identifiant la position du pic 001, qui est situé au-delà de 10 Å pour une smectite ou aux alentours de 7 Å pour une serpentine (*Handbook of Clay Science (Second Edition)*, 2013). Les expériences paramétriques ont été analysées par DRX (systèmes à 277 jours). Certains diffractogrammes sont présentés dans la partie Résultat. Les autres diffractogrammes sont présentés en Annexe 7.2. La présence de cristallites dans le Cox (quartz, calcite, etc.), de la taille comparable à celle du faisceau de rayons X, rend difficile l'analyse des résultats. De plus, le Cox est essentiellement composé de minéraux argileux, rendant difficile l'identification de nouvelles phases.

3.3.5 Focused Ion Beam (FIB)

Les lames minces nécessaires aux analyses MET et STXM ont été réalisées sur le FIB (Focused Ion Beam) du CIMAP à Caen (FEI Hélios NanoLab 660). Cet appareil utilise un faisceau d'ions Ga^+ pour tailler les lames minces dans les échantillons. Il dispose également d'une colonne électronique pour des observations en microscopie (SEM, STEM).

La procédure de préparation de lames minces est présentée sur la Figure 3-2. Tout d'abord, une couche de Pt (≈ 100 nm d'épaisseur) est déposée sur la zone d'intérêt avec le faisceau d'électrons (2 kV, 0,80 nA) qui pulvérise un gaz contenant du Pt. Il permet de protéger la zone d'intérêt du faisceau d'ions de Ga^+ . Néanmoins, sa croissance est lente. Ce dépôt est renforcé par un second dépôt de Pt (≈ 1 μm d'épaisseur) avec le faisceau d'ions de Ga^+ (30 kV, 80 pA).

Ensuite, la lame FIB est « décaissée » de part et d'autre du dépôt de Pt avec le faisceau d'ions de Ga^+ (30 kV, 21 nA). Puis la lame est « taillée » jusqu'à environ 1 μm d'épaisseur en diminuant progressivement l'intensité du faisceau d'ions (9,3 nA à 0,79 nA). La réduction de l'intensité du faisceau permet de réduire la résolution spatiale du faisceau d'ions, de limiter l'amorphisation de la surface de lame, et de limiter l'incorporation de

Ga⁺ (Giannuzzi et al., 2005; Rajsiri et al., 2002).

Afin de manipuler la lame obtenue, le micromanipulateur ou « easy lift » est approché, puis soudé à la lame. Les bords de la lame encore en contact avec l'échantillon sont découpés avec le faisceau d'ions. La lame est ensuite collée avec un dépôt de Pt sur une grille en Mo. Les grilles en Mo sont préférées aux grilles de Cu pour éviter tout phénomène d'oxydation de la grille.

L'avant-dernière étape est l'aminçissement de la lame jusqu'à 1 µm ou 100 nm d'épaisseur, en réduisant encore l'intensité du courant d'ions (0,43 nA, 0,23 nA, puis 80 pA). Les lames de 1 µm d'épaisseur sont utilisées pour les analyses STXM au seuil K du Si, alors que les lames de 100 nm d'épaisseur sont utilisées pour des analyses MET, et STXM au seuil L du Fe.

La dernière étape est le nettoyage de la surface avec un faisceau d'ions Ga⁺ de faible intensité et de plus faible énergie pour éliminer les dommages d'irradiation du faisceau Ga⁺ de 30 keV. Chaque face de la lame est exposée pendant 1 à 2 min à des faisceaux de 5 kV, 28 pA, puis 2 kV, 72 pA et enfin 1 kV, 73 pA.

Une fois les lames préparées, des images STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) des lames ont été réalisées. Différentes images ont été réalisées (Dark Field, Bright Field, High Angle Annular Dark Field). Des images aux électrons secondaires ont également été réalisées.

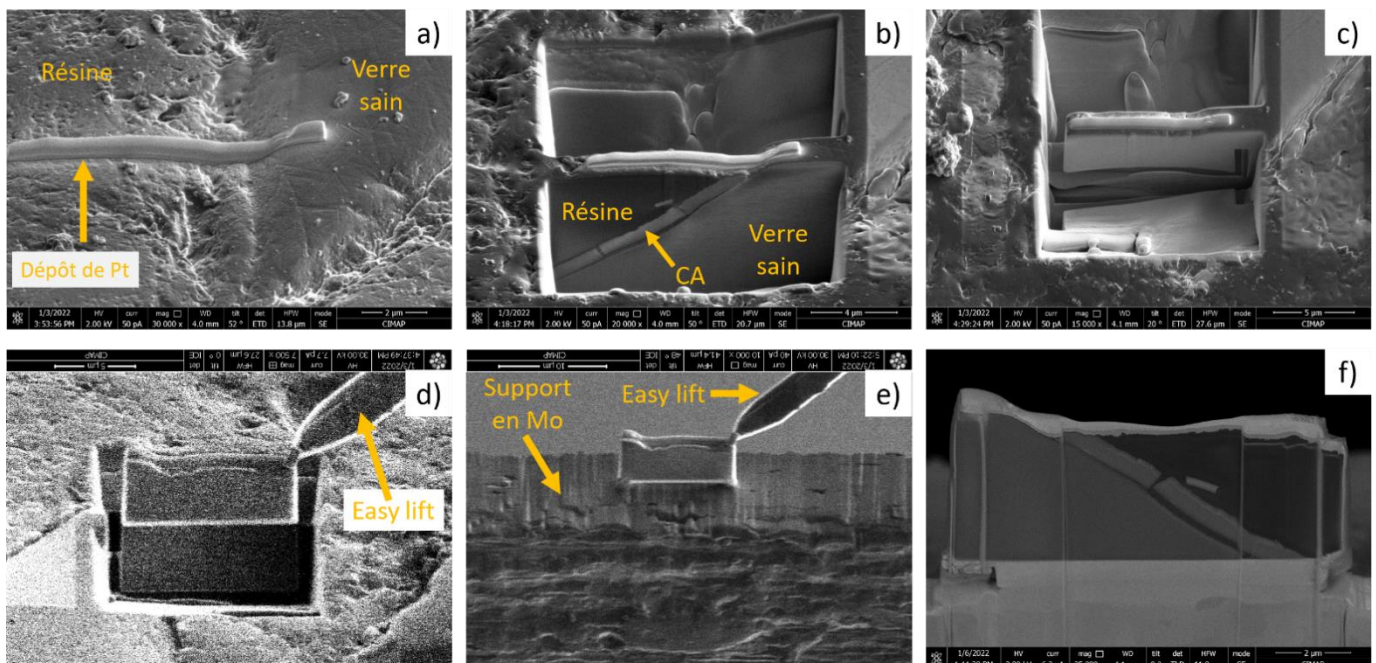


Figure 3-2 : Exemple de préparation d'une lame FIB, ici dans le cas des expériences paramétriques VF-277. Dépôt de Pt aux électrons puis avec les ions Ga⁺ (a). Décaissage de la lame jusqu'à une épaisseur d'environ 1 µm (b). Découpage de la lame de l'échantillon (c). Manipulation de la lame avec l'easy lift (d). Soudure de la lame sur une grille support en Mo, avec un dépôt de Pt (e). Aminçissement de la lame jusqu'à 100 nm ou 1 µm d'épaisseur, et nettoyage de la surface (f).

3.3.6 Microscopie électronique à transmission, haute résolution (HRTEM)

Des analyses par microscopie en transmission haute résolution (HRTEM) ont été réalisées sur un appareil JEOL F200 200 keV en collaboration avec le CIMAP (Caen). Différents modes d'observations (MET conventionnelle et STEM) ont été utilisés. Les analyses STEM-EDS sont réalisées avec le détecteur JEOL Centurion CL. La résolution du MET est de l'ordre de l'angström.

Les lames analysées par MET ont au préalable été préparées par FIB et affinées à une épaisseur de 100 nm. Pour préserver les lames, les analyses STXM ont été réalisées au préalable, car le faisceau d'électrons du MET peut occasionner des dégâts d'irradiation locaux, notamment l'amorphisation des phyllosilicates. Le problème d'amorphisation sous le faisceau a rendu difficile l'analyse des phyllosilicates. Pour pallier ce problème, le faisceau a été focalisé progressivement jusqu'à l'amorphisation du feuillet de phyllosilicates étudié, en alternant cliché et focalisation, pour obtenir le meilleur cliché possible du feuillet.

Les données de microscopie ont été acquises via le logiciel *Digital Micrograph* de Gatan, puis les clichés de microscopie ont été exportés au format *tif*. Le logiciel *Image J* a été utilisé pour mesurer les distances interréticulaires des feuillets de phyllosilicates.

3.3.7 Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM)

- **Présentation du STXM**

Le STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy) est une technique d'absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron. Cette technique utilise les rayons X mous (énergie inférieure à 10 keV) permettant d'étudier l'environnement chimique autour de l'atome absorbeur. Les analyses STXM présentées dans cette thèse ont été réalisées au Canadian Light Source (Saskatoon, Canada), sur la ligne *SM 10ID-1* (Kaznatcheev et al., 2007).

Le principe du synchrotron est décrit dans ce paragraphe. Des électrons sont générés puis accélérés dans un accélérateur linéaire (LINAC) jusqu'à 250 MeV. Ensuite, un accélérateur circulaire, le *booster ring*, augmente l'énergie des électrons jusqu'à 2900 MeV, pour que les électrons puissent être transmis à l'anneau de stockage⁴². Dans l'anneau de stockage, les électrons sont déviés par les aimants de courbure et génèrent ainsi une énergie de freinage tangentielle à leur trajectoire, c'est la lumière du synchrotron. La lumière générée est ensuite déviée sur les lignes de lumières

⁴² D'après <https://www.lightsource.ca/public/what-is-a-synchrotron.php#Partsofthesynchrotron>

présentant chacune leurs caractéristiques propres.

Sur la ligne SM 10ID-1, la lumière est monochromatisée pour sélectionner la longueur d'onde d'intérêt. Cette ligne permet de travailler à des énergies comprises entre 130 et 2500 eV, avec un pouvoir résolvant de 3000 à 10000 ($E/\Delta E$). Le faisceau de rayons X est également focalisé à l'aide d'une lentille de Fresnel. Le STXM de la ligne SM 10ID-1 possède une résolution spatiale de 30 nm pour un flux de 10^8 photons/s. Deux analyses ont été réalisées : le seuil L du Fe et le seuil K du Si. Elles sont détaillées plus bas dans cette partie.

- **Acquisition et traitements des données**

Les analyses STXM reposent sur des cartographies de la zone d'intérêt, acquises à différentes énergies. Pour chaque cartographie, l'énergie du faisceau incident est fixée. La transmission de l'échantillon est déterminée (Tube PhotoMultiplicateur - PMT) pour chacun des pixels de la cartographie, permettant de créer une cartographie de la transmission de l'échantillon pour une énergie donnée. Ce procédé est réalisé à différentes énergies selon les paramètres présentés dans le Tableau 3-7. À la fin de l'analyse, environ 100 à 200 cartographies (ou images hyperspectrales) ont été acquises (appelées *stack*). Le *stack* d'une zone d'intérêt permet ainsi d'obtenir un spectre de transmission pour chaque pixel de la cartographie.

Le traitement des données s'effectue sur le logiciel *Axis 2000*. Le *stack* y est corrigé de la dérive par le logiciel, en alignant les images hyperspectrales entre elles. Les images hyperspectrales sont également corrigées du I_0 , c'est-à-dire de l'intensité du faisceau transmis en l'absence d'échantillon⁴³. Ensuite, le *stack* est converti en densité optique ($OD = -\ln(I/I_0)$, où I est l'intensité du pixel, et I_0 est l'intensité du faisceau transmis), pour obtenir l'absorbance de la zone analysée. La dernière étape est l'analyse en composante principale (PCA), avec le logiciel *PCA-GUI*. La PCA permet d'identifier des clusters de spectres d'absorption, et identifier ainsi des régions avec des caractéristiques similaires.

⁴³ Un *stack* de I_0 a été acquis lors de chaque analyse. Notons qu'un vide de 200 mTorr ($\approx 2,7 \cdot 10^{-4}$ bar) a été réalisé dans la chambre d'analyse, puis la chambre a été remplie avec de l'hélium jusqu'à une pression de 1/6 atm ($\approx 0,17$ bar).

Tableau 3-7 : Énergies utilisées pour l'acquisition des données STXM.

	Gamme d'énergie	Pas entre chaque mesure	Dwell time (temps d'une mesure)	Épaisseur de la lame
Seuil K du Si (1846 eV)	De 1837 à 1844 eV	0,778 eV	6 ms	1 µm
	De 1844 à 1872 eV	0,201 eV		
	De 1872,2 à 1880 eV	1,3 eV		
Seuil L du Fe (708,3 eV)	De 698 à 704 eV	0,6 eV	3 ms	100 nm
	De 704,2 à 713 eV	0,149 eV		
	De 713,2 à 719 eV	0,414 eV		
	De 719,2 à 728 eV	0,149 eV		
	De 729 à 750 eV	0,724		

- **Analyses au seuil L du Fe**

Comme mentionné précédemment, deux types d'analyses ont été réalisées (aux seuils K du Si et L du Fe).

Les caractérisations STXM au seuil L du Fe nécessitent des lames de 100 nm d'épaisseur⁴⁴, lames préparées par FIB. Les analyses au seuil L du Fe permettent de déterminer la valence du Fe et de quantifier le ratio Fe(II)/Fe(III) à l'aide de la décomposition par des spectres de référence (Bourdelle et al., 2013; Dynes et al., 2006; Michelin, Drouet, et al., 2013). Le spectre acquis au seuil L du Fe présente deux pics : les pics L_{3-a} et L_{3-b}, respectivement à 708,3 eV et 710 eV. Le pic L_{3-a} est associé au Fe(II), alors que le pic L_{3-b} indique la présence de Fe(III). L'intensité relative de ces pics permet de déterminer le ratio Fe(II) et Fe(III) dans la phase étudiée en modélisant le spectre avec des combinaisons linéaires de phases de référence (Fe(II) sidérite, et Fe(III) maghémite). Les spectres au seuil L du Fe des références utilisées sont présentés sur la Figure 3-3.

⁴⁴ Il est également possible de faire le seuil L du Fe sur une lame de 1 µm d'épaisseur, sauf si la lame provient d'une matrice de fer. L'épaisseur de la lame FIB (1 µm ou 100 nm) est théorique et a été estimée pour obtenir une densité optique de 1, soit une transmission d'environ 40%.

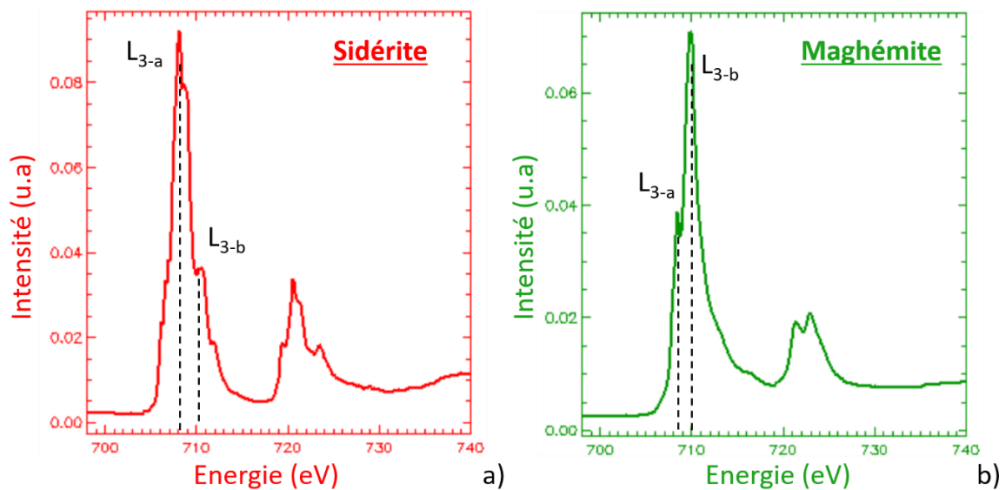


Figure 3-3 : Spectres de références (sidérite (a) et maghémite (b)) utilisés pour les combinaisons linéaires de spectres expérimentaux au seuil L du Fe (données d'après (Carrière, 2017)).

- **Analyse au seuil K du Si**

Le seuil K du Si est sensible à l'organisation à moyenne distance autour de l'atome de Si, jusqu'à une distance de 5 ou 6 Å (Cabaret et al., 2001; Levelut et al., 2001; Ligny et al., 2009). Cette technique renseigne sur l'environnement chimique du Si. Pour effectuer cette analyse, la lame FIB doit mesurer 1 µm d'épaisseur.

Après acquisition, les spectres corrigés de la dérive, du I0 et convertis en densité optique, sont calibrés en énergie, en prenant le pic d'absorption du quartz comme référence. Les seuils d'absorption des spectres sont positionnés à 1846,8 eV (Dien Li, G.M. Bancroft, M.E. Fleet, 1995; Henderson et al., 2014; Rivard et al., 2013) pour pouvoir modéliser les spectres avec des combinaisons linéaires de références. Les spectres de références ont été acquis par Carrière (Carrière et al., 2017; Carrière, Dillmann, et al., 2019) dans différents phyllosilicates de références.

Un exemple de spectres est présenté sur la Figure 3-4. Au seuil du Si, les spectres des phyllosilicates peuvent être décrits par 3 « pics » (A, B, C et D) (Carrière, Dillmann, et al., 2019; Henderson et al., 2014). Ces différents « pics » sont associés à différentes transitions d'électrons entre les orbitales atomiques. Généralement, les pics A et D sont associés aux Si tétravalents, alors que les pics B et C sont attribués aux diffusions multiples (ou *multiple scattering*) des orbitales des atomes distants (Shaw et al., 2009). De plus, un shift général du spectre vers les hautes énergies semble être associé à un degré de polymérisation plus élevé (Dien Li, G.M. Bancroft, M.E. Fleet, 1995).

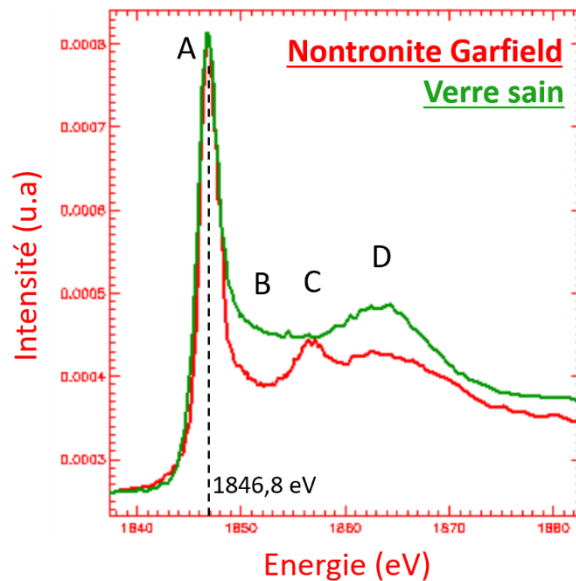


Figure 3-4 : Exemple de spectres STXM au seuil K du Si obtenu dans le verre sain (SON68) et dans un phyllosilicate (nontronite Garfield).

3.3.8 TOF-SIMS

Le ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) est une technique d'analyse chimique élémentaire et moléculaire de surface (1 à 3 nm en profondeur), qui a été utilisée pour détecter et quantifier les enrichissements en ^{29}Si et ^{57}Fe dans l'expérience intégrale.

Le spectromètre utilisé est le TOF.SIMS 5 (IONTOF GmbH, Allemagne) de la plateforme d'analyse de surface de l'institut Chevreul de l'Université de Lille, avec le logiciel d'analyse Surface Lab 7.0.

Lors du repérage de la zone d'intérêt ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$), la surface de l'échantillon a été décapée pendant 5 min avec un faisceau de O_2^+ (2 kV, 250 nA), pour la nettoyer et s'affranchir d'éventuelles contaminations. L'utilisation du faisceau de O_2^+ permet une meilleure ionisation des ions secondaires en polarité positive, et convient particulièrement à l'analyse du Fe et du Si.

Un faisceau d'ions Bi^+ émet des impulsions (25 kV, 1 pA en mode *Bunch* mode ou 0,1 pA en mode *Burst*), qui génèrent des ions secondaires par interactions avec la surface de l'échantillon. Un champ électrique est appliqué pour sélectionner et accélérer les ions, positifs ou négatifs selon l'analyse souhaitée. Ceux-ci parcourent alors l'analyseur à temps de vol. On obtient alors un spectre de temps de vol des ions secondaires qui sera ensuite converti en masse après calibration. Les pics sont intégrés pour déterminer les teneurs en ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{58}Fe , et en déduire les ratios $^i\text{Si}/\Sigma\text{Si}$ et $^i\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$.

Pour l'acquisition de cartographies, nous avons utilisé le mode non-entrelacé avec un

cycle d'acquisition comprenant 1 scan au Bi⁺ à 25 kV, 1 second de décapage à l'O₂⁺ à 2 kV, et 0,5 seconde de pause. Le mode *Burst alignement* a été utilisé pour le repérage des zones d'intérêt (grande zone), puis le mode *Burst pulsé* a été utilisé pour l'analyse de petites zones. Pour chaque analyse, le nombre de scans est d'environ 100. Le seuil de détection du ToF-SIMS est de l'ordre du ppm-ppb.

Les différents modes utilisés pour les analyses ToF-SIMS sont résumés dans le Tableau 3-8.

Tableau 3-8 : Différents modes d'analyse utilisés lors des caractérisations par ToF-SIMS.

	Mode Bunch	Mode Burst Alignement	Mode Burst pulsé
Résolution spatiale	1 µm	200 nm	200 nm
Résolution en masse	m/Δm = 10000	m/Δm = 500	m/Δm = 5000
Intensité du signal	Forte	Moyenne	Faible
Durée des impulsions	Impulsion courte (1 ns)	Impulsion longue (≈100 ns) mieux focalisée spatialement	Impulsion longue (≈100 ns) redécoupée en plus petites impulsions

Le ToF-SIMS a été calibré avec au minimum 3 spectres clairement identifiés, permettant de convertir le temps de vol en échelle m/z. Pour chaque analyse, les recouvrements des pics ont été vérifiés en mode *Bunch* (haute résolution en masse) pour s'assurer qu'aucun recouvrement de pics ne pouvait fausser l'analyse. Les recouvrements potentiels dans le cas de l'expérience intégrale sont : Fe et Si²⁺, MnH et Fe, Si et AlH, Si et C₂H₄, Fe et C₄H₈.

3.3.9 AL-ICP-MS-HR

Les analyses AL-ICP-MS-HR (Ablation laser couplée à la spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif et haute résolution) ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire Subatech (Nantes). C'est une technique d'analyse élémentaire et/ou isotopique *in situ*, ayant une résolution spatiale minimum d'une dizaine de micromètres, et une limite de détection de l'ordre du ppb (Loni, 2019).

Le laser est focalisé sur la zone d'intérêt pour ablater la matière, la vaporisant ainsi en aérosol (i.e. suspension de particules dans un gaz). L'énergie du laser est transmise à la

matière, qui, si elle est suffisante, augmente la température, faisant fusionner et évaporer celle-ci sous forme de gaz et de fragments (Loni, 2019). Le gaz est ensuite, transporté jusque dans la torche à plasma, où la matière est atomisée et ionisée, puis sélectionnée par le spectromètre de masse selon de rapport m/z des ions formés. Le détecteur permet ensuite de quantifier les ions selon leurs rapports m/z .

Le laser utilisé pour nos analyses à une longueur d'onde dans l'UV de 213 nm (laser Nd :YAG UP213, de New Wave Research). Ce modèle peut réaliser des spots d'analyses de 10 μm jusqu'à 300 μm , et possède une fréquence d'impulsion de 1 à 20 Hz. Il est couplé au spectromètre Element XR de ThermoScientific.

L'AL-ICP-MS-HR a été calibré à l'aide de l'étalon certifié (NIST612) et les paramètres laser suivants : diamètre spot : 80 μm , fréquence laser : 10 Hz, interligne : 100 $\mu\text{m}/\text{ligne}$, vitesse ablation : 5 $\mu\text{m s}^{-1}$, énergie : 60% (1.12 mJ). Les débits de gaz argon et hélium sont optimisés pour une sensibilité et une stabilité maximales des intensités de signal des masses de ^{43}Ca , ^{139}La , ^{232}Th et ^{238}U , un rapport $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th}$ de l'ordre de 0.1%, un rapport $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ proche de 1 et un rapport $^{43}\text{Ca}^{2+}/^{43}\text{Ca} < 0.4\%$.

Trois modes de résolution en masse sont à adopter en fonction de la présence ou non d'interférences polyatomiques sur le spectre de masse de l'élément à analyser : la basse résolution ($\approx \Delta m/m=300$), la moyenne résolution ($\approx \Delta m/m=4000$) et la haute résolution ($\approx \Delta m/m=10000$). Deux types d'analyses ont été réalisées : les analyses dites « élémentaires », et les analyses « isotopiques ».

Les profils élémentaires obtenus sur une coupe latérale de l'échantillon ont été déterminés avec la méthode alternative de quantification qui consiste à normaliser à 100% la somme des oxydes métalliques de l'échantillon (58 éléments). La méthode plus conventionnelle de quantification qui consiste à utiliser un élément majeur de l'échantillon de concentration connue et homogène en tant que standard interne est peu adaptée aux matrices altérées. Six analyses de l'étalon certifié NIST 610 encadrent les analyses de l'échantillon. Les paramètres laser et la méthodologie sont décrits dans la thèse de Y. Hassan Loni (Loni, 2019).

Les analyses isotopiques du silicium ($^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}$, $^{29}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ et $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$) suivent la méthodologie décrite précédemment (Bouakkaz et al., 2019) avec les paramètres décrits dans le Tableau 3-9. Cinq analyses du standard certifié NIST 612 de part et d'autre du profil isotopique de silicium de l'échantillon permettent de vérifier la justesse de la mesure et corrigent du fractionnement de masse. Pour cette étude, le fractionnement de masse (biais en masse ou $\delta_{\text{exponentielle}} < 3\%/u.m.a.$) n'est pas pris en compte, car il n'excède pas l'erreur interne sur la mesure des rapports isotopiques de silicium ($< 5\%$ avec $k=2$).

Tableau 3-9 : Paramètres expérimentaux utilisés pour les analyses AL-ICP-MS-HR.

	Type d'analyse	Élémentaires	Isotopiques
	Résolution	$\Delta m/m \approx 300$	$\Delta m/m \approx 4000$
	Mode Détecteur	Triple	Triple
Ablation LASER	Spot d'analyse	Ligne (55 x 500 μm)	Spot (\varnothing de 30 μm)
	Énergie	50%	65%
	Fréquence	10 Hz	10 Hz
	Temps lavage cellule	80 s	80 s
	Temps d'ablation	110 s	60 s
ICP-MS-HR	Flux Ar (nébulisation⁴⁵)	0,732 L/min	0,732 L/min
	Flux He⁴⁶	0,693 L/min	0,693 L/min

3.4 MODELISATION THERMODYNAMIQUE

Des diagrammes thermodynamiques ont été réalisés avec le logiciel the Geochemist's Workbench 12.0 (GWB 12.0), en utilisant la base de données thermodynamique *Thermochimie v10a electron*⁴⁷. La chukanovite a été ajoutée manuellement dans la base de données d'après les données disponibles dans *Thermochimie v11a electron*⁴⁸.

Les diagrammes thermodynamiques ont été élaborés à partir du mode Act2 de GWB 12.0. La composition de l'eau du Cox théorique de 2008 présentée précédemment (Tableau 3-2) a été implémentée. Cependant, en accord avec la composition de l'eau du Cox de 2016, des activités de $5 \cdot 10^{-5}$ de Fe et de $2,4 \cdot 10^{-7}$ en Al ont été ajoutées pour permettre la formation de phyllosilicates. Ensuite, les phases ont été sélectionnées en fonction des caractérisations et des résultats disponibles dans la littérature. Les phases sélectionnées sont mentionnées pour chacun des diagrammes.

⁴⁵ L'argon transporte l'aérosol de l'échantillon et l'introduit dans le plasma (Loni, 2019).

⁴⁶ Hélium utilisé pour le transport de l'aérosol du système d'ablation qui sera mélangé à l'argon vers l'ICP-MS-HR.

⁴⁷ Base de données réalisée par le consortium ANDRA-ONDRAF/NIRAS/NWS (<https://www.thermochimie-tdb.com/>).

⁴⁸ Il semblerait que la version v11a de Thermochimie ne soit pas compatible avec GWB 12.0.

4 RESULTATS

4.1 EXPERIENCES PARAMETRIQUES

Des expériences paramétriques ont été mises en place pour déconvoluer les processus mis en jeu lors de l'altération du verre en présence de fer et de verre, en étudiant le comportement des poudres de verre (V), de Fer (F) et d'argilite du Cox (A) dans de l'eau porale de Bure. Trois séries de dix systèmes ont été mises en place.

Chaque série correspond à une durée d'altération : 33, 131 ou 277 jours à 50°C et correspond à un des dix systèmes présentés dans le Tableau 4-1. Les masses de verre, de fer, d'argilite du Cox, ainsi que le volume d'eau sont identiques pour l'ensemble des systèmes, à l'exception des systèmes VFA+Fe et VFA-Fe dans lesquels les masses de fer ont respectivement été augmentées et réduites. Le détail du protocole est présenté dans la partie Méthodologie.

Après la durée du traitement, les expériences ont été démantelées puis caractérisées. Les poudres ont été analysées par MEB, EDS et STXM, et les solutions ont été analysées par ICP-AES et chromatographie ionique. Les diffractogrammes obtenus par DRX sur les poudres seront présentés pour certains systèmes. Les diffractogrammes des autres systèmes sont disponibles en Annexe 7.1.

L'ensemble des analyses de solution est disponible en Annexe 7.3. Nous discuterons dans cette partie principalement des concentrations en Si, en Fe et le pH de la solution, car ce sont des paramètres clés pour la compréhension des interactions entre le verre, le fer et l'argilite. Les concentrations en B et Li seront utilisés pour estimer les épaisseurs de CA. Cette étude porte principalement les grains⁴⁹ de verre. La corrosion des grains⁴⁹ de fer et l'évolution de l'argilite n'ont pas fait l'objet d'une étude détaillée.

⁴⁹ Dans cette thèse, le mot *grain* désigne les poudres de verre ou de fer, mais ne désigne pas spécifiquement des monocristaux comme il est d'usage en diffraction ou en métallurgie.

Tableau 4-1 : Composition de chacun des systèmes des expériences paramétriques.

Système	Poudre de SON68	Poudre de fer	Argilite du Cox broyé	Eau synthétique du Cox
V	X			X
F		X		X
A			X	X
VF	X	X		X
VA	X		X	X
FA		X	X	X
VFA	X	X	X	X
VFA2	X	X	X	X
VFA+Fe	X	X (masse de fer augmentée)	X	X
VFA-Fe	X	X (masse de fer réduite)	X	X

4.1.1 Les systèmes dépourvus de verre : systèmes A, F et FA

4.1.1.1 Les systèmes A

La solution synthétique du Cox utilisée dans l'ensemble des systèmes provient de la même synthèse. C'est une solution qui est théoriquement en équilibre avec l'argilite du Cox⁵⁰. Cependant, elle a été calculée avec un assemblage minéralogique spécifique, alors que la composition de l'argilite du Cox peut varier légèrement. Des systèmes A (ie. argilite broyée + Eau du Cox) ont donc été préparés pour étudier l'évolution de la solution avec l'argilite du COx utilisé dans cette expérience.

⁵⁰ Composition chimique de mars 2008 (ANDRA)

Tout d'abord, la concentration en Si est de 15 ppm dans l'eau synthétique. Cette concentration est supérieure à la concentration théorique de la solution en Si (9,8 ppm). Cette différence de concentration peut s'expliquer par des incertitudes liées à la préparation de la solution⁵¹. Cependant, cette concentration supérieure de Si ne semble pas impacter le système. La concentration chute entre 0 et 33 jours, pour se stabiliser entre 3 et 5 ppm (Figure 4-1 (b)). Le système équilibre ainsi la concentration en Si avec l'argilite du Cox, et ce dès les 33 premiers jours de l'expérience.

Dans ce milieu sans poudre de Fe, la concentration en cet élément est inférieure à la limite de détection de l'ICP-AES, à savoir 50 µg/L⁵². Les minéraux contenant du Fe (smectite, pyrite, ...) ne semblent pas se déstabiliser suffisamment pour modifier la concentration de Fe en solution (Figure 4-1 (b)).

Le pH initial est de 6,9, et se stabilise rapidement vers 7,9. Ce pH est compris entre 7 et 9, qui est l'intervalle de pH généralement attendu pour de l'eau porale en présence d'argilite (Bildstein et al., 2019). Il faut également noter la capacité de l'argilite du Cox à tamponner le pH. Les carbonates, tels que la calcite ou la dolomite, peuvent se déstabiliser en consommant des protons (Bildstein & Claret, 2015), augmentant ainsi le pH. La dissolution des carbonates du Cox semble avoir lieu uniquement dans les 33 premiers jours, car le pH est constant à partir de cette échéance.

Les concentrations en B et Li sont présentées sur la Figure 4-1 (a). Ces concentrations sont faibles et stables de l'ordre de 4 ppm pour le B et 0,8 ppm pour le Li, indiquant que l'argilite fournit peu de B et de Li à la solution. Une période de transition a lieu dans les 33 premiers jours, durant laquelle la concentration augmente de 0 ppm jusqu'à la stabilisation.

Les concentrations en Mg et Ca augmentent et chutent respectivement dans les 33 premiers jours de vieillissement. Ensuite, ces concentrations se stabilisent à 145 ppm pour le Mg, et 325 ppm pour le Ca. L'argilite s'équilibre avec l'eau dans

⁵¹ Notons également que la concentration en K dans la solution est de 117,57 ppm, alors que la concentration théorique est de 39,10 ppm. Ce sont les deux seules différences significatives entre concentrations théoriques et expérimentales. L'incertitude expérimentale doit vraisemblablement venir de la pesée du KCl, qui a été dissout dans l'eau pure lors de la préparation de la solution synthétique du COx. Les concentrations théoriques et de l'eau synthétisée sont disponibles en Annexe 7.3.

⁵² La composition théorique de l'eau du Cox utilisée pour cette expérience date de mars 2008. Elle ne contient pas de Fe en solution. Il existe cependant une nouvelle composition de l'eau datant de 2016, légèrement modifiée incluant 2,8 ppm de Fe et 0,0064 ppm d'Al (De Echave, 2018).

les 33 premiers jours, puis est stabilisée.

Les analyses par DRX n'ont pas permis de mettre en évidence de différence significative entre l'argilite initiale (non altérée) et les poudres du système A-277. Les phases qui ont été identifiées sont principalement la calcite, le quartz, la dolomite et la pyrite (Figure 4-2). Ces phases sont présentes sous la forme de cristaux relativement isolés dans l'argilite rendant difficiles les analyses par DRX, malgré le broyage et le tamisage avant l'analyse DRX.

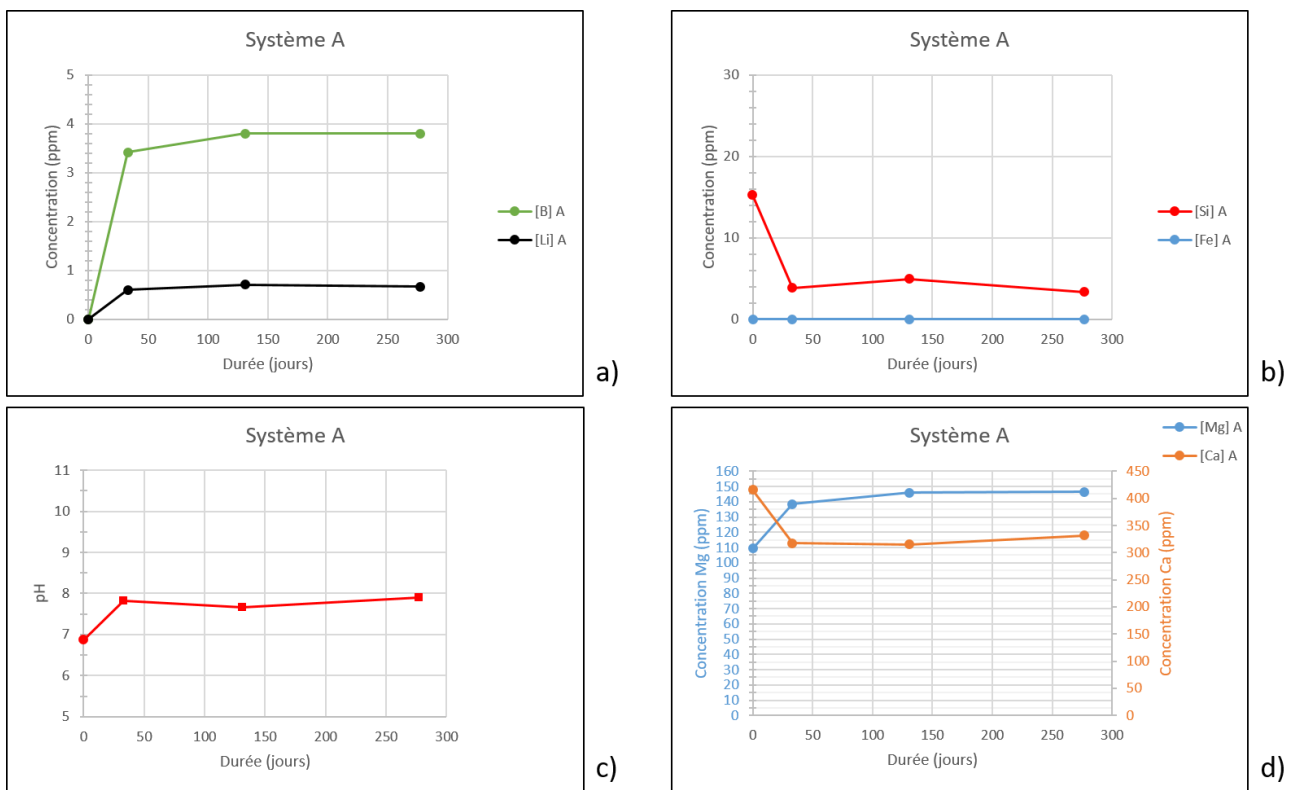


Figure 4-1 : Analyses de solution au cours du temps des systèmes A. Concentrations en B et Li en solution (a), concentrations en Si et Fe (b), pH (c), et concentrations en Mg et Ca (d).

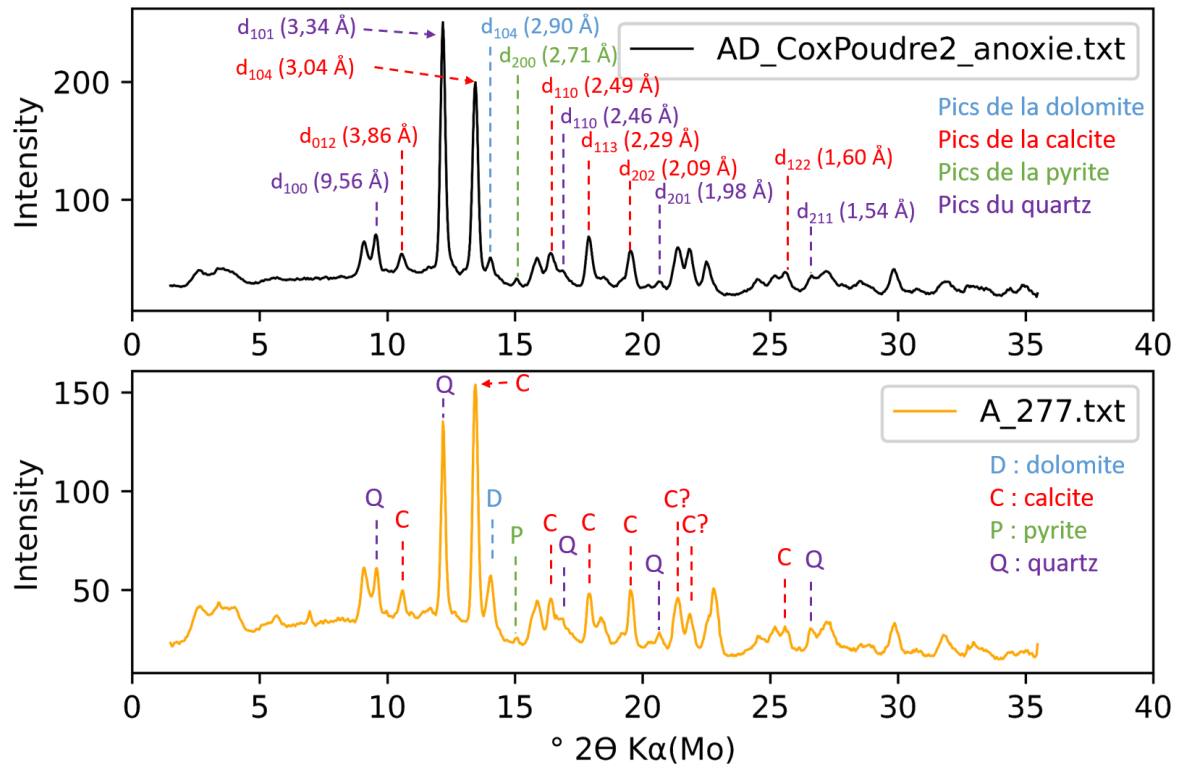


Figure 4-2 : DRX du système A après 277 jours (orange), et de la poudre du Cox initiale (noir). (dolomite : JCPDF 74-1687, calcite : JCPDF 05-586, pyrite : JCPDF 42-1340, quartz : JCPDF : 46-1045).

Les systèmes A :

Les systèmes A permettent de s'assurer que la solution du Cox synthétique s'équilibre dans la durée de traitement des expériences paramétriques. Cet équilibre entre l'argile et l'eau du Cox synthétique est avéré au bout de 33 jours, avec les concentrations suivantes : [Si]=3 à 5 ppm, [B]=4 ppm, [Li]=0,8 ppm, [Mg]=145 ppm et [Ca]=325 ppm. La concentration en Fe est sous la limite de détection de l'ICP-AES. Le pH se stabilise vers 8, probablement à cause de la déstabilisation des carbonates (calcite ou dolomite) présents dans l'argilite. Les analyses par DRX n'ont pas permis de mettre en évidence de différence significative entre l'argilite de départ, et l'argilite ayant réagi pendant 277 jours. Certains minéraux non argileux du Cox ont été identifiés : le quartz, la calcite, la dolomite et la pyrite.

4.1.1.2 Les systèmes F

La concentration de Fe en solution dans les systèmes F (ie. poudre de Fer + eau du Cox) augmente légèrement. Cette concentration est de 0,45 ppm, 0,55 ppm et 0,65 ppm respectivement après 33 jours, 131 jours et 277 jours. Ce Fe présent en solution est fourni par la corrosion de la poudre de fer (Figure 4-3 (b)).

La concentration en Si dans les systèmes F chute durant les 33 premiers jours (Figure 4-3 (b)), puis se stabilise aux alentours de 1 ppm. Cette chute du Si indique que le Si initialement présent dans l'eau synthétique du Cox (15 ppm) est consommé. On peut supposer que des silicates de fer, potentiellement des phyllosilicates, se forment avec le Fe libéré par la corrosion. Des silicates de magnésium pourraient également se former avec le Mg disponible en solution. En effet, la concentration de Mg en solution chute durant les 131 jours, puis se stabilise (Figure 4-3 (d)).

Le graphique de la Figure 4-3 (d) met également en évidence une chute de la concentration en Ca dans les 33 premiers jours, suivie par une stabilisation de la concentration en Ca vers 350 ppm.

Le pH de la solution est de 6,9 au lancement de l'expérience puis se stabilise à 7,3 (Figure 4-3 (d)). Cette hausse du pH pourrait être liée à la corrosion du fer, qui consomme des H^+ (ou produit des OH^-) pour réduire le Fe en Fe^{2+} . La corrosion se traduit par une légère hausse de la concentration du Fe en solution (< 1 ppm).

Les concentrations en Li sont quasi nulles (limite de détection de 50 $\mu g/L$). Les concentrations en B sont légèrement supérieures, et sont comprises entre 0,14 et 0,21 ppm (Figure 4-3 (a)). La présence de bore est vraisemblablement due à des contaminations, car ces concentrations sont très faibles.

La comparaison des diffractogrammes (Figure 4-4) ne permet cependant pas de mettre en évidence la formation de phyllosilicates après 277 jours. Néanmoins, un oxyde de fer, la magnétite, est présent en très faible quantité.

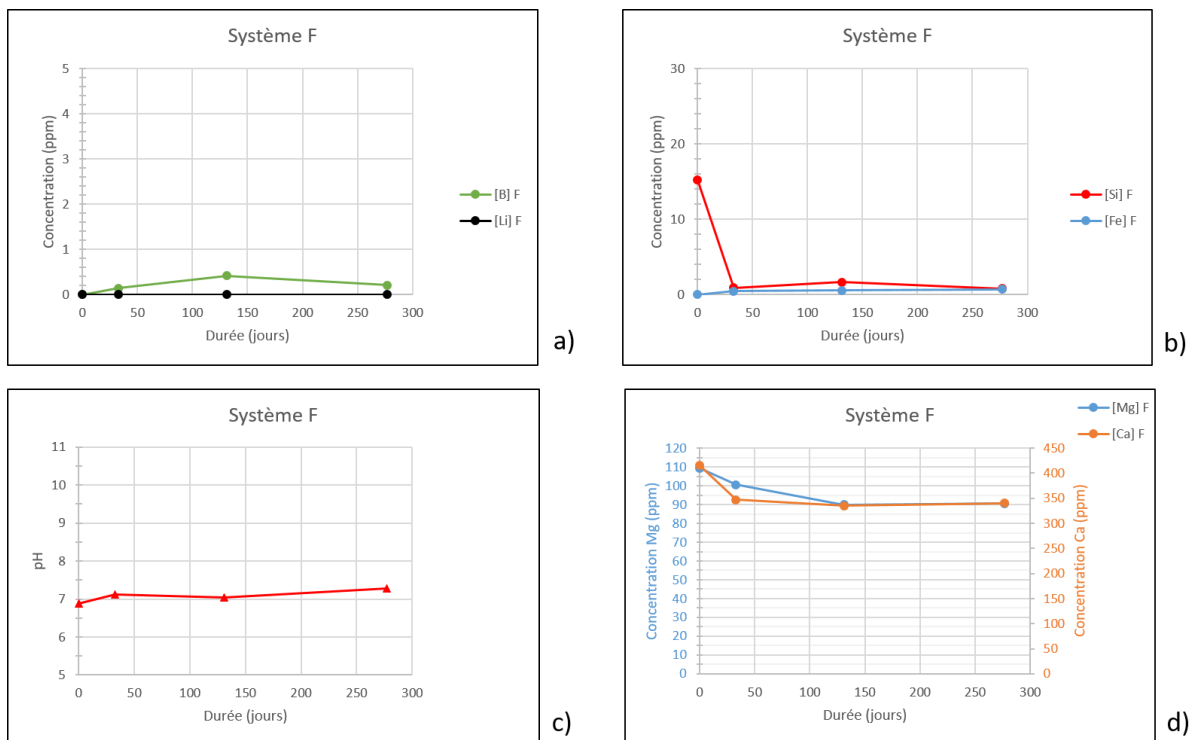


Figure 4-3 : Analyses de solution au cours du temps des systèmes F. Concentrations en B et Li en solution (a), concentrations en Si et Fe (b), pH (c), et concentrations en Mg et Ca (d).

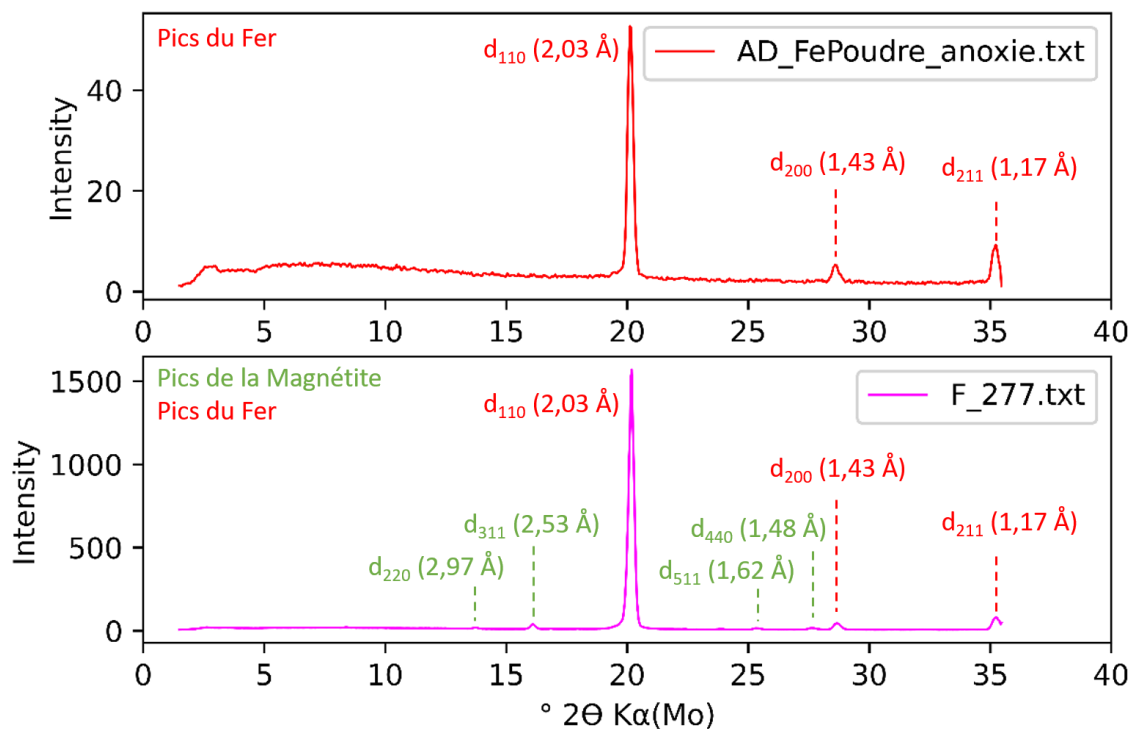


Figure 4-4 : DRX du système F-277 (rose) et de la poudre de fer initiale (rouge). Vert : magnétite (fiche JCPF 19-0629), Rouge : fer (JCPDF 06-696).

Les systèmes F :

Les analyses de solution des systèmes F sont plutôt stables au cours du temps. Les systèmes semblent passer par une période transitoire de 33 jours, avant d'être stabilisés. La concentration du Fe en solution reste inférieure au ppm, mais une légère augmentation avec le temps pourrait être liée à la corrosion. Ce que confirme une très légère hausse du pH et l'identification de faibles quantités de magnétite par XRD. La concentration en Si, Ca, Mg chute dans les 33 premiers jours puis se stabilise ensuite. Cette chute pourrait être due à la précipitation de phases contenant ces éléments (phyllosilicates, etc.) qui n'ont cependant pas été détectées en XRD. Les concentrations en B et en Li de la solution sont également inférieures à 1 ppm. Les analyses par DRX ont permis de mettre en évidence la formation de magnétite à l'état de trace sur les poudres de fer après 277 jours.

4.1.1.3 Les systèmes FA

Le pH des systèmes FA se stabilise entre 0 et 33 jours vers 7,8 (Figure 4-5 (c)). Ce pH est légèrement plus élevé que celui des systèmes F qui est pour rappel de 7,3, se rapprochant de celui des systèmes A. En présence d'argilite, la dissolution des carbonates contenus dans l'argilite (notamment calcite et dolomite) tamponne le pH de la solution en consommant des protons. Cette hypothèse est cependant contredite par le fait que la concentration en Mg a tendance à chuter quand le système s'équilibre (Figure 4-5 (d)). Cette chute pourrait s'expliquer par la formation de phyllosilicates de Mg. Cependant, il faut noter que ce pH est significativement plus acide que celui rapporté dans des expériences de corrosion en batch, entre 9 et 10, pH qui pourrait même être plus élevé à l'interface fer/argilite jusqu'à 10 ou 11 d'après les modélisations (Bildstein & Claret, 2015).

Des silicates de Mg peuvent se former avec le Si disponible en solution. D'ailleurs, la concentration en Si dans la solution chute et atteint quelques ppm dès 33 jours (Figure 4-5 (b)). Une chute similaire de la concentration en Si a été mesurée dans le système A, et semble correspondre à l'équilibre atteint par l'argilite avec la solution.

Le diffractogramme de rayons X du système FA-277 est comparé aux poudres de fer et argilite initialement utilisées (Figure 4-6). On retrouve les pics du fer identifiés précédemment, ainsi que les pics de l'argilite (calcite, pyrite, dolomite et quartz). Aucun autre pic n'a pu être identifié.

Les concentrations en B et Li sont présentés sur la Figure 4-5 (a). On remarque notamment les faibles concentrations de l'ordre du ppm, corroborant ce qui avait

été mentionné précédemment : l'argilite et la poudre de fer fournissent très peu de B et Li au système. Ces deux éléments peuvent donc être utilisés dans les systèmes comportant des poudres de verres pour suivre l'altération des grains de verre.

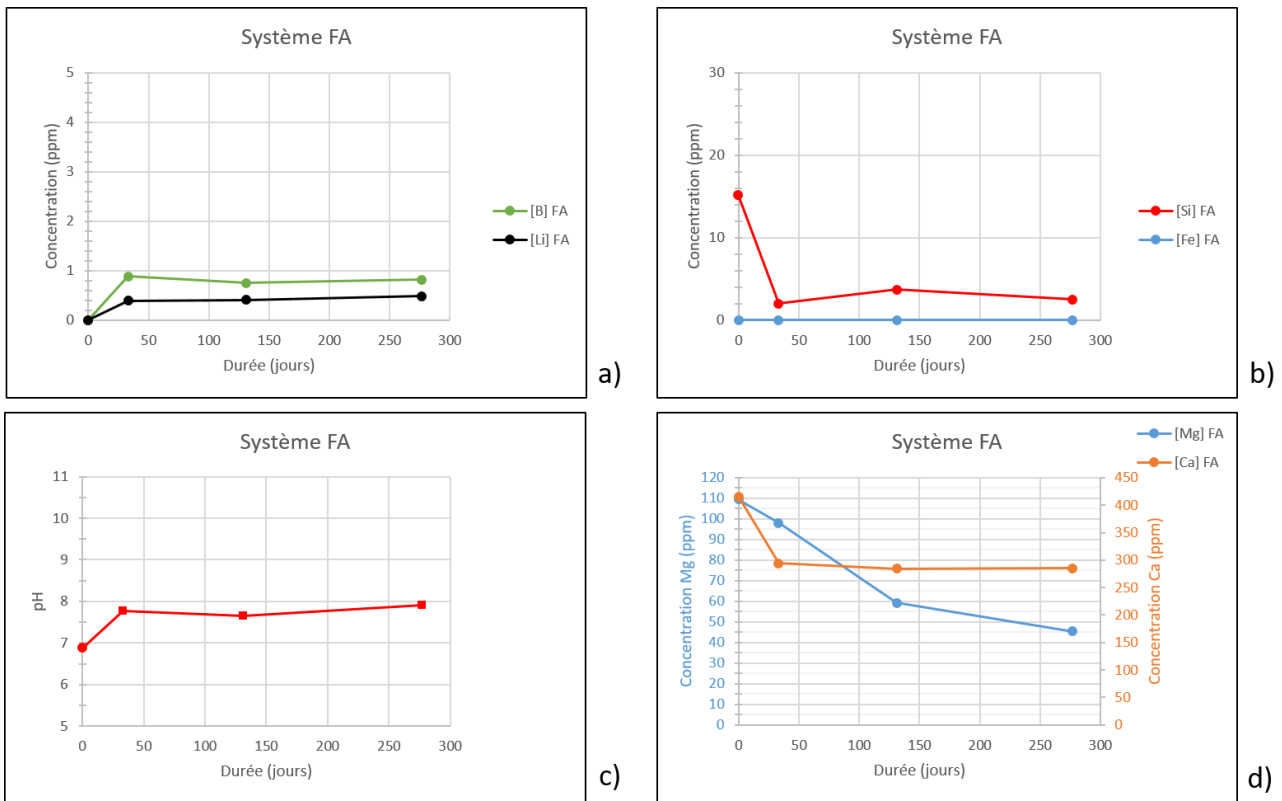


Figure 4-5 : Analyses de solution au cours du temps des systèmes FA. Concentration en B et Li en solution (a), concentration en Si et Fe (b), pH (c), et concentrations en Mg et Ca (d).

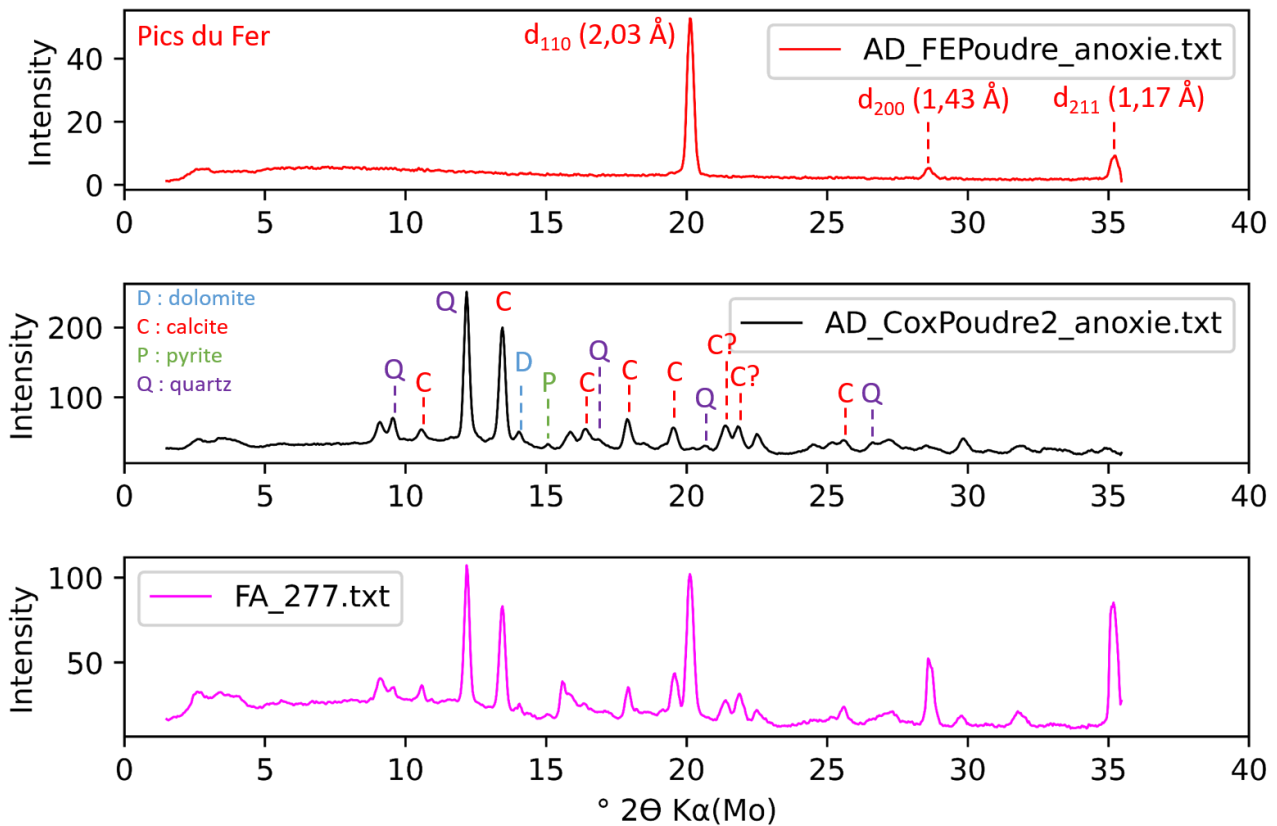


Figure 4-6 : DRX du système FA après 277 jours (rose), de la poudre du Cox initiale (noir), et de la poudre de fer initiale (rouge). (dolomite : JCPDF 74-1687, calcite : JCPDF 05-586, pyrite : JCPDF 42-1340, quartz : JCPDF : 46-1045, fer : JCPDF : 06-696)

Les systèmes FA :

Dans les systèmes FA, le pH est le même que celui du système A (i.e. vers 8). La dissolution des carbonates du Cox pourrait expliquer la stabilisation du pH, mais ne s'associe pas à une hausse de la concentration de Mg en solution. Des phyllosilicates de magnésium peuvent se former avec le Si présent en solution, faisant chuter la concentration en Mg de la solution. D'ailleurs, la concentration en Si chute entre 0 et 33 jours pour ensuite se stabiliser entre 3 et 5 ppm ce qui confirme cette hypothèse. La concentration en Fe en solution est quasi nulle et aucun produit de corrosion du fer n'a été identifié par DRX. Les concentrations en B et Li sont de l'ordre du ppm.

4.1.2 Les systèmes V

4.1.2.1 Analyses de solution des systèmes V

La concentration de Fe en solution est inférieure à la limite de détection de l'ICP-AES, i.e. $< 50 \mu\text{g.L}^{-1}$, et peut être considérée comme négligeable (Figure 4-7(b)). Les systèmes V ne contiennent pas de poudre de fer en solution. Cependant, le verre SON68 contient environ 2,91% de Fe_2O_3 (teneur massique) dans sa structure. Son altération relâche vraisemblablement du Fe en solution, qui d'après la faible teneur en solution a pu précipiter sous forme de phyllosilicates.

Les concentrations en B et Li augmentent au cours du temps (Figure 4-7 (a)), et atteignent respectivement 140 et 36 ppm après 277 jours. Ces éléments sont relâchés par l'altération du verre et peuvent donc être utilisés comme traceurs pour calculer les vitesses d'altération (cf. partie Discussion, 5.1.2). Au vu de l'évolution de ces concentrations, l'altération semble ralentir au cours du temps.

La concentration du Si (Figure 4-7 (b)) en solution augmente rapidement (dès 33 jours) et se stabilise vers 25 ppm. Lors de l'étape d'hydrolyse, le verre relâche du Si en solution, sous forme d'acide orthosilicique. Cette concentration ne semble cependant pas suffisamment élevée pour favoriser la formation d'un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ passivant. Les concentrations de Si en solution attendues pour sa formation sont plus élevées, entre 50 et 100 ppm (Carriere et al., 2021), pour un pH de la solution proche de la neutralité.

Le pH augmente rapidement d'une unité (de 7 à 8), dans les 33 premiers jours (Figure 4-7 (c)), puis jusqu'à 8,6 après 277 jours. Cependant, l'augmentation est moins rapide entre 33 et 277 jours, que de 0 à 33 jours. La basification du pH est attendue, De Echave rapporte des pH proches de 8 à 70°C après 180 jours (De Echave et al., 2018), et Jollivet rapporte des pH d'environ 7,5 après 673 jours à 90°C (Jollivet, Frugier, et al., 2012). En effet, les réactions d'échange d'ions consomment des protons et relâchent des alcalins en solution.

La concentration en Mg de la solution est présentée sur la Figure 4-7 (d). Elle chute au cours du temps, et passe en dessous de la limite de détection après 277 jours. Ceci est vraisemblablement provoqué par la formation de silicates de magnésium, comme évoqué dans la littérature (Aréna et al., 2018; Curti et al., 2006; De Echave et al., 2018; Debure et al., 2012; Fleury et al., 2013). Cependant, cette précipitation ne semble pas impacter significativement la concentration en Si qui est stable au cours du temps. Dans les systèmes V, le Mg est principalement apporté par la solution du Cox synthétique, utilisée au lancement de l'expérience,

alors que le Si est relâché par l'altération du verre.

La concentration en Ca diminue au cours du temps, de 400 ppm au lancement de l'expérience jusqu'à près de 250 ppm après 277 jours (Figure 4-7 (d)).

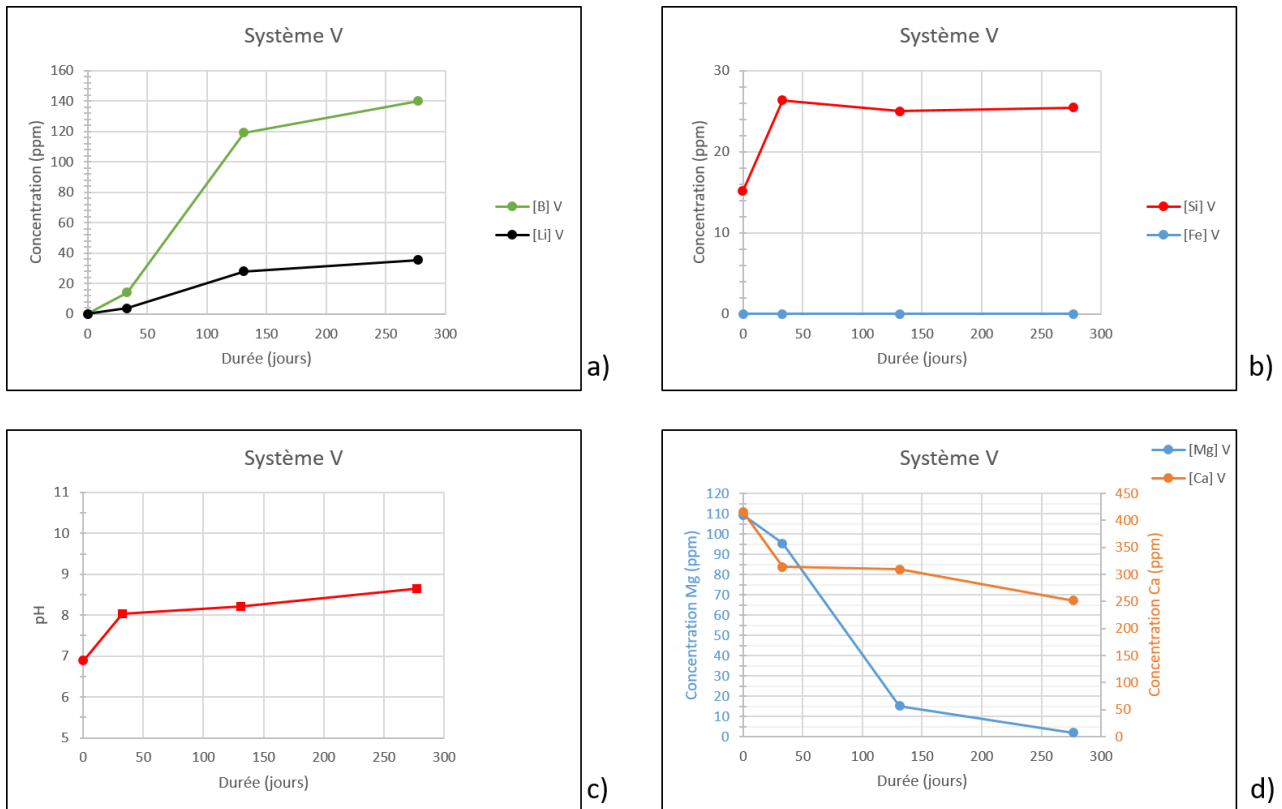


Figure 4-7 : Analyses de solution des systèmes V au cours du temps. Évolution des [B] et [Li] (a), évolution des [Si] et [Fe] (b), évolution du pH (c), et évolution des [Mg] et [Ca] (d).

4.1.2.2 Analyses structurales de la CA des systèmes V

Les analyses MEB aux rétrodiffusés ont permis de mettre en évidence une CA (Figure 4-8 (a)). Cependant, les analyses chimiques par EDS n'ont pas pu être réalisées, car la résolution spatiale de l'EDS était insuffisante.

Une micrographie MEB d'une lame FIB réalisée à l'interface Verre_sain/CA/Résine met en évidence l'existence d'une CA submicronique sur les grains de verre (Figure 4-8 (c)). Malgré le fait que la surface d'origine du verre sain est difficile à définir sans cartographie EDS du Zr (cette dernière n'a pas été possible au vu de la petite taille de la CA) il semblerait que la CA se divise en une couche interne et une couche externe.

Une analyse STXM a donc été réalisée sur le verre sain et à différents endroits de

la CA (interne et externe). Aucune différence n'a pu être identifiée entre les spectres acquis sur la CA_{interne} et la CA_{externe}. Le spectre STXM obtenu dans la CA est composé du pic d'absorption du Si à 1846,8 eV, et de deux oscillations vers 1857 eV (contribution C mentionnée par la littérature (Carrière, Dillmann, et al., 2019; Dien Li, G.M. Bancroft, M.E. Fleet, 1995)) et vers 1865 eV (contribution D) (Figure 4-8 (b)). Cette structure n'apparaît pas sur les spectres de verre sain ou de gel de SiO_{2(am)}. En effet, à faible distance, le verre sain possède le même environnement chimique qu'un gel de SiO_{2(am)}. Les oscillations après le seuil en C et D sur les spectres obtenus sur la CA sont du même type que celle observée sur les phyllosilicates (Carrière, Dillmann, et al., 2019). Notons que les références de Carrière concernaient uniquement des ferrosilicates, et n'ont pas permis de modéliser le spectre expérimental obtenu dans la CA de manière satisfaisante. Ceci peut s'expliquer par le fait que, vu les faibles teneurs en fer, ce ne sont pas de ferrosilicates qui sont présents, mais d'autres types, contenant notamment du Mg. Notons enfin que la présence de phase amorphe, si elle n'est pas exclusive, ne peut être complètement exclue (le signal des phases cristallisées se surimposant à celui de l'amorphe).

Ces résultats sont corroborés par les précédents travaux réalisés sur l'altération du verre SON68. En eau du CO_x, le rôle du magnésium a été mis en évidence (De Echave et al., 2018; Jollivet, Frugier, et al., 2012; Rolland et al., 2012). Il précipite avec le Si relâché par le verre sous forme de minéraux secondaires (possiblement des phyllosilicates) (Bouakkaz et al., 2016; Fleury et al., 2013), retardant la chute de vitesse d'altération. Le pH nécessaire à la précipitation de ces phases est estimé vers 7,5 ou 8. La formation de phyllosilicates de Mg est associée à des vitesses d'altérations élevées. Cependant, les vitesses chutent lorsque les silicates de Mg ne précipitent plus (en l'absence de Mg), conduisant à la formation d'un gel de SiO_{2(am)}.

Le diffractogramme réalisé par DRX n'est pas présenté ici, car il n'apporte pas d'éléments supplémentaires pour mieux comprendre la CA des systèmes V. Aucune formation de nouvelle phase n'a pu être identifiée. Le diffractogramme est cependant disponible en Annexe 7.1.

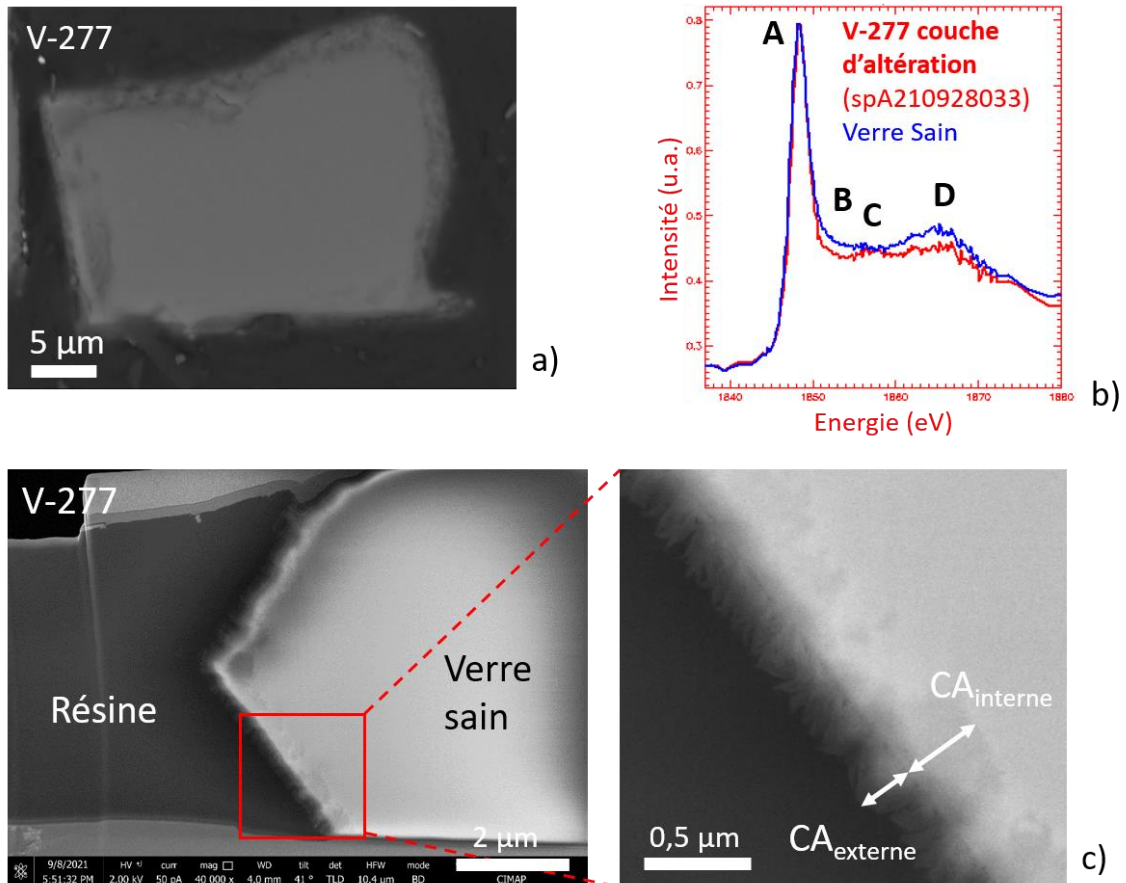


Figure 4-8 : Caractérisations des systèmes V après 277 jours. Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés (a), spectre STXM seuil du Si dans la CA (b), et micrographie MEB d'une lame FIB de 1 μm d'épaisseur (c).

4.1.2.3 Estimation de l'épaisseur de la CA dans les systèmes V

Les épaisseurs de CA présents à la surface des grains de verre sain ont été estimées avec les concentrations de bore (et de lithium) en solution⁵³ en considérant la surface géométrique des grains de verre (Figure 4-9), et sont comparées avec les épaisseurs mesurées par le MEB.

Les épaisseurs estimées (avec [B] et [Li]) de CA totale (CA interne + externe) augmentent au cours du temps jusqu'à 0,6 μm d'épaisseur après 277 jours (Figure 4-9). Ces mesures sont en accord avec l'épaisseur totale estimée d'après la lame FIB (0,6 μm après 277 jours). Ces mesures effectuées sur la lame FIB sont précises,

⁵³ cf. partie Équation 3 et Équation 4, de l'État de l'art 2.4.2.1.1

mais manquent de statistiques (quelques mesures seulement).

Néanmoins, ces estimations contrastent avec les épaisseurs mesurées sur les grains à partir des micrographies MEB. Les mesures MEB sont environ 3 fois supérieures à celles estimées par les concentrations de B et de Li (1,8 μm à 277 jours d'épaisseur totale). À cette échelle, cette technique de mesure semble peu adaptée à l'estimation des épaisseurs de CAs sur des grains, malgré la statistique associée élevée.

Les calculs de l'épaisseur de la CA d'après les concentrations en solution sont généralement de bons traceurs de l'altération (Gin & Mestre, 2001), et sont en accord avec le MEB (pour une altération isovolumique). On peut donc conclure que les analyses MEB sur échantillon massif sur le système V surestiment les épaisseurs de la CA et que les mesures sur la lame FIB, plus précises.

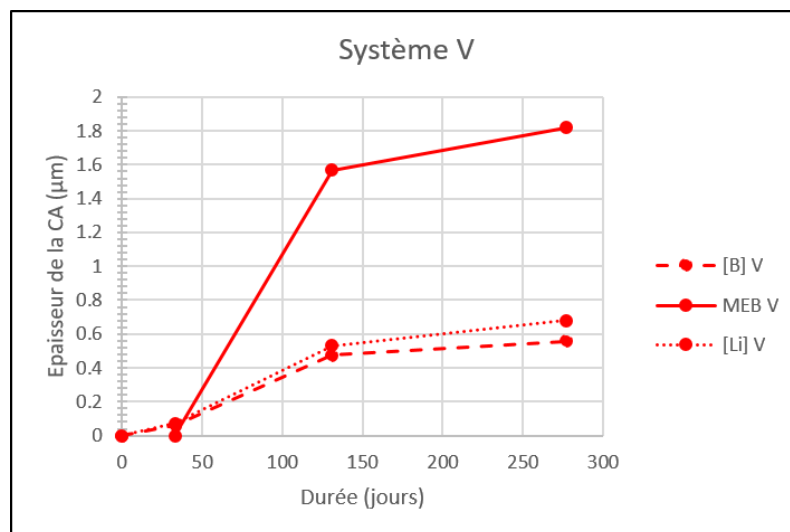


Figure 4-9 : Comparaison des épaisseurs de CA estimées avec les concentrations en B (ou Li), et mesurées avec le MEB, pour les systèmes V.

Les systèmes V :

Les grains de verres présentent une CA sub-micrométrique d'une épaisseur totale d'environ 600 nm d'épaisseur après 277 jours. D'après les analyses STXM au seuil L du Si, cette couche d'altération semble être constituée au moins en partie de phyllosilicates même si la présence de gel ne peut être exclue. La présence des phases silicatées cristallisées est probablement due à une formation par coprécipitation avec les éléments relâchés par le verre en solution, ou par les éléments déjà présents dans l'eau du Cox de synthèse. Ce sont probablement des phyllosilicates de Mg, ces phases ont été rapportées dans de nombreux travaux sur l'altération des verres en présence de Cox. La chute du Mg en solution confirme cette analyse.

Cependant, la concentration en Si semble se stabiliser à 25 ppm dès 33 jours d'altération, et n'atteint pas la concentration de 50 et 100 ppm nécessaire à la formation d'un gel passivant (Carriere et al., 2021). Les concentrations en B et Li sont cependant en accord avec un ralentissement de l'altération. Leurs concentrations augmentent au cours du temps, mais de moins en moins rapidement, indiquant un ralentissement de l'altération. Un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ pourrait être présent, avec des phyllosilicates, malgré qu'il n'ait pas été formellement identifié.

Le pH se basifie pour atteindre des valeurs entre 8 et 9, en accord avec le mécanisme d'altération du verre qui consomme des protons. Un pH supérieur à 8 semble, d'après la littérature, favoriser la formation de phyllosilicates de Mg.

4.1.3 Les systèmes VA

4.1.3.1 Analyses de solution des systèmes VA

Les concentrations en B et en Li augmentent au cours du temps, indiquant que le verre s'altère tout au long des 277 jours de l'expérience (Figure 4-10 (a)). La concentration en Li semble atteindre un palier à 277 jours vers 80 ppm. De la même manière, l'accroissement de la concentration en B semble ralentir entre 33 et 131 jours, ainsi qu'entre 131 et 377 jours, indiquant que le verre relâche moins de B en solution, et donc s'altère moins.

Dans les systèmes VA, l'évolution de la concentration en Si en solution augmente dès 33 jours à 22 ppm et tend vers 24 ppm après 277 jours (Figure 4-10 (b)). La solution semble avoir atteint un palier. Dans cette expérience, la présence d'argilite du Cox ne semble pas influencer les concentrations en Si en solution.

Comme déjà indiquées, des concentrations comprises entre 50 et 100 ppm sont nécessaires pour la formation de gels passivants (Carriere et al., 2021). La saturation en Si de la solution est un facteur prépondérant pour la formation et la densification d'un gel protecteur de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ dans la CA.

La concentration en Fe se situe en dessous de la limite de détection de l'ICP-AES, (50 $\mu\text{g/L}$) (Figure 4-10 (b)). La déstabilisation de minéraux argileux ou non argileux peut relâcher du Fe en solution. Cependant, il est probable que les quantités de Fe relâchés soient très faibles, et que le Fe précipite directement en phyllosilicates, empêchant la hausse de la concentration.

Le pH se stabilise rapidement, dès 33 jours à une valeur de 8 (Figure 4-10 (c)). Il est généralement admis que le pH est tamponné par la dissolution des carbonates en solution, tels que la calcite et la dolomite (Bildstein & Claret, 2015). De plus, le verre consomme des protons lors de l'étape d'interdiffusion, qui basifie le pH.

Les concentrations en Mg et Ca chutent au cours du temps, pour atteindre respectivement 10 et 125 ppm (Figure 4-10 (d)). La chute du Mg en solution⁵⁴ peut être causée par la précipitation de phyllosilicates de Mg avec le Si présent en solution, étant donné que le pH de 8 permet la formation de ces phases. Néanmoins, aucune phase néoformée n'a été identifiée par DRX (diffractogramme en Annexe 7.2).

⁵⁴ La déstabilisation probable des carbonates du Cox (dolomite), tamponnant le pH, devrait faire augmenter la concentration en Mg de la solution. Néanmoins, la précipitation probable de phyllosilicates de Mg entraîne la chute de sa concentration.

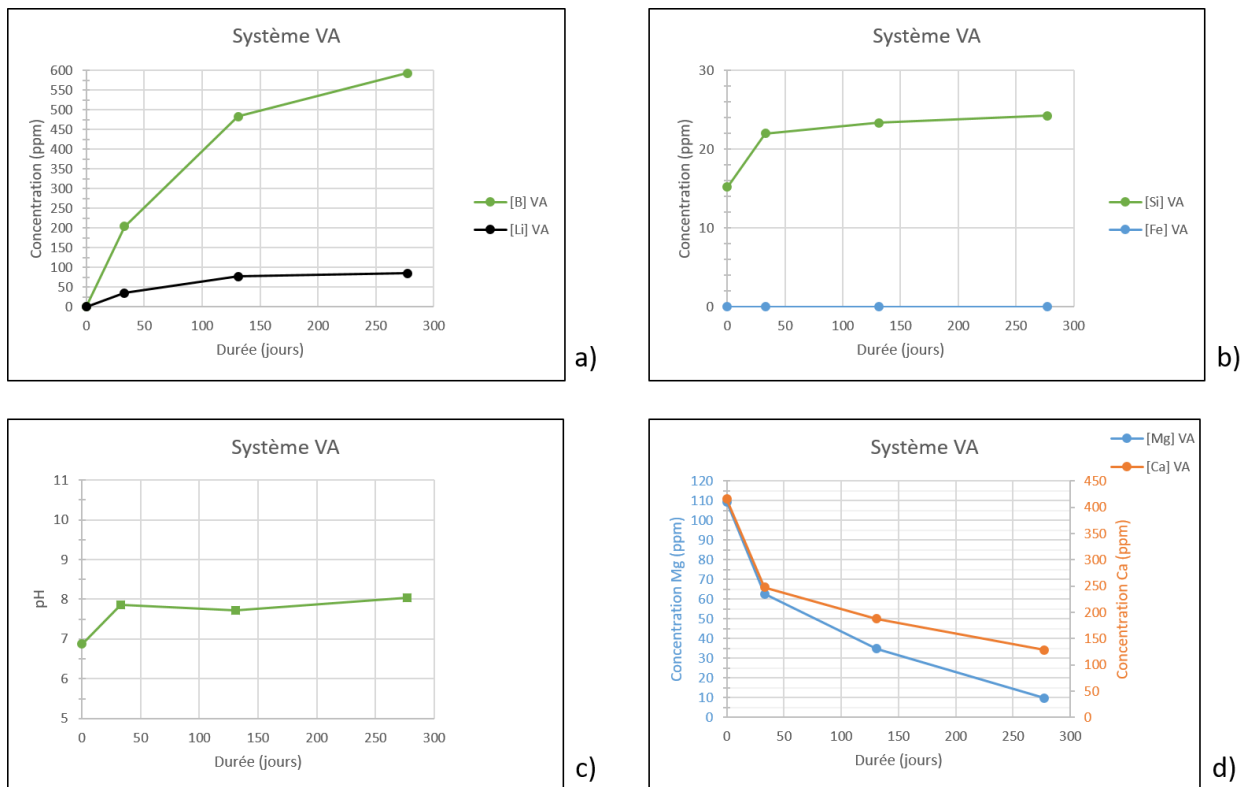


Figure 4-10 : Analyses de solutions des systèmes VA. Évolution de [B] et [Li] (a), évolution des [Si] et [Fe] (b), évolution du pH (c), et évolution des [Mg] et [Ca] (d).

4.1.3.2 Analyses structurales et chimiques de la CA des systèmes VA

Cette partie présente les résultats des caractérisations effectuées sur le système VA-277. La Figure 4-11 (a) est une micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'un grain de verre après 277 jours. Une CA adhérente au verre est identifiable par contraste sur la surface du verre sain. Cette CA est également visible sur la lame FIB présentée sur la Figure 4-11 (b). Elle mesure sur cette image environ 1,5 μm d'épaisseur, et apparaît uniforme, homogène et continue. Les analyses EDS indiquent la présence des mêmes éléments que ceux présents dans le verre sain. Les éléments majoritaires dans la CA sont O, Si, Cl, et Zr, avec des teneurs respectives de 46%, 25%, 6,2% et 5,6% (Tableau 4-2). Il y a également 1,9% de Fe et 2,4% de Na.

Le Zr est généralement considéré comme un élément insoluble de l'altération des verres (Brendebach et al., 2007; Curti & Degueldre, 2002; Gin, Ribet, et al., 2001; Vernaz & Dussossoy, 1992), permettant ainsi de normaliser les teneurs massiques et déterminer l'évolution des teneurs. Le ratio Si/Zr est plus faible dans la CA que dans le verre sain (10,9 contre 4,5 respectivement), indiquant un départ de Si de

la CA. La même évolution est notable sur le ratio Fe/Zr, qui est de 1,0 dans le verre sain et de 0,3 dans la CA, indiquant que le Fe est également relâché par le verre sain. Il y a également une baisse de la teneur en Na, de 6,6% à 2,4% (Na/Zr = 1,1 et 0,4 dans le VS et la CA), indiquant le départ du Na. Il faut cependant noter que le Cl est incorporé dans la CA, alors qu'il n'est pas détecté dans le verre sain. La solution synthétique du Cox contient 1565 ppm de Cl⁻. Les ratios des T.R./Zr mettent en évidence le départ des terres rares dans le système. Dans le verre sain, le ratio vaut 2,8, alors qu'il vaut uniquement 0,7 dans la CA.

Le spectre STXM au seuil K du Si, obtenu dans la CA, est le même que celui obtenu dans le verre sain (Figure 4-11 (c)), avec une unique contribution D vers 1865 eV, indiquant la présence de SiO_{2(am)} dans la CA⁵⁵.

L'ensemble de ces considérations suggèrent qu'un gel de SiO_{2(am)} se forme dans les systèmes VA : spectre STXM correspondant à celui du verre, présence majoritairement de Si et O déterminée par EDS, et stabilisation/saturation de [Si] en solution. Cependant, la présence de SiO_{2(am)} n'est pas suffisante pour affirmer que la CA est passivante. Elle doit être suffisamment dense pour agir comme un frein diffusif aux éléments. L'évolution du rapport Si/Zr suggère malgré tout une dé-densification par rapport au verre sain, indiquant que du Si a été relâché dans le système.

⁵⁵ Le « décrochage » vers 1865 eV se retrouve également sur la SiO_{2(am)}. Il a vraisemblablement été provoqué par un artefact lors de l'analyse, probablement sur le I0.

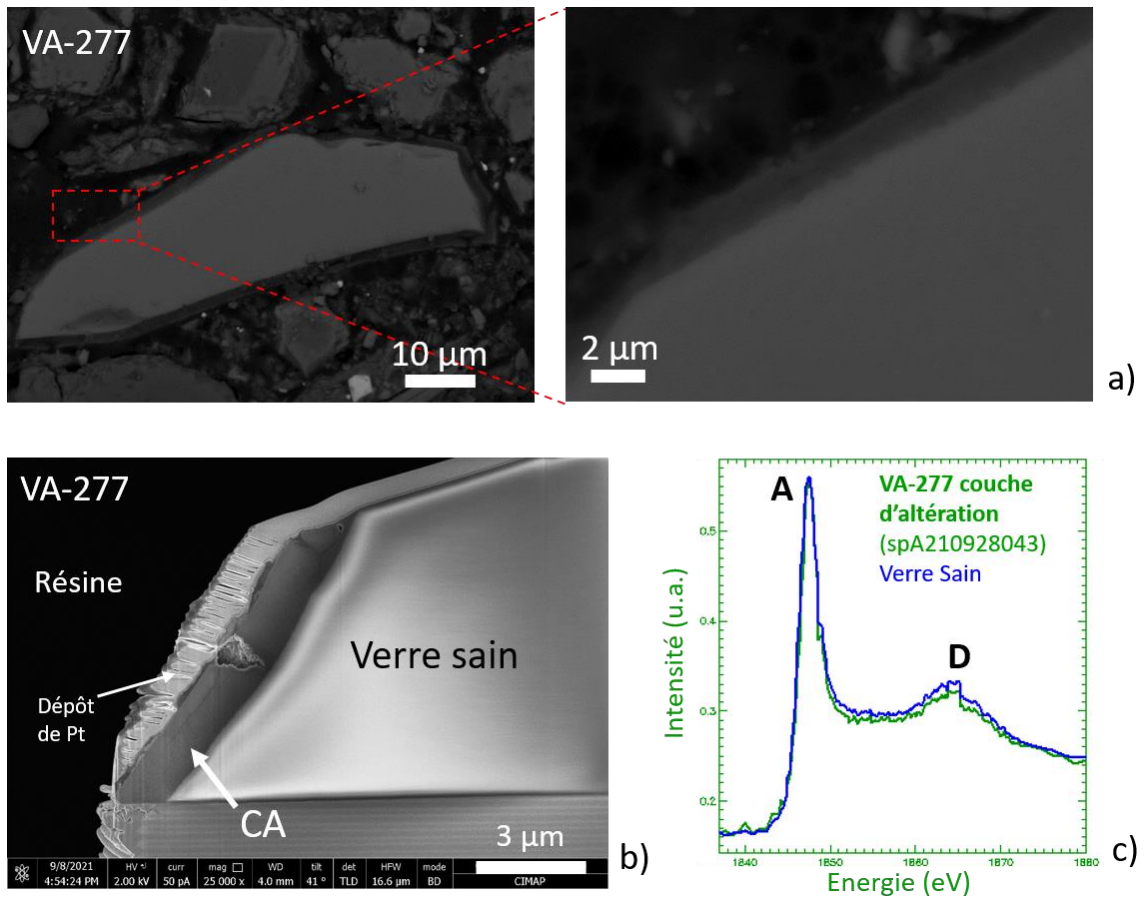


Figure 4-11 : Caractérisations des systèmes VA après 277 jours. Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés (a), micrographie MEB d'une lame FIB de 1 μm d'épaisseur (b) et spectre STXM seuil du Si (c).

Tableau 4-2 : Composition chimique dans le verre sain et la CA de VA-277 déterminée par MEB-EDS (pourcentages massiques).

	Verre sain	CA
O	46	46
Si	25	25
Na	6,6	2,4
Zn	3,9	1,4
Al	3,4	3,8
Ca	3,1	2,6
Fe	2,4	1,9
Zr	2,3	5,6
Cl	n.d.	6,2
Mo+Cs+Ba+	6,5	3,8
La+Ce+Pr+Nd (T.R.)		
Autres éléments	0,8	1,3
Si/Zr	10,9	4,5
Fe/Zr	1,0	0,3
Fe/Si	0,1	0,1
T.R./Zr	2,8	0,7

4.1.3.3 Estimation de l'épaisseur de la CA dans les systèmes VA

Les épaisseurs de CA ont été estimées à partir des concentrations de B et Li mesurées en solution par ICP-AES ⁵⁶, ainsi que par des mesures MEB sur les grains de verre. Les épaisseurs estimées par ces deux méthodes sont en accord comme le montre la Figure 4-12.

À 33 jours, les épaisseurs sont comprises entre 0,7 et 1,1 μm . Après 131 jours, la CA mesure entre 1,2 μm et 1,9 μm d'épaisseur. Ensuite, après 277 jours, elles vont de 1,6 à 2,4 μm . L'altération du verre dans les systèmes VA semble être isovolumique, car les épaisseurs estimées à partir des concentrations de B et Li relâchés en solution et celles mesurées directement à l'aide du MEB sont en accord. Précisons que, la CA est généralement considérée comme isovolumique lorsqu'elle est constituée de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ (Donzel et al., 2003).

L'évolution des vitesses d'altération au cours du temps sera discutée ultérieurement (partie 5.1.2). Cependant, une analyse qualitative des épaisseurs des CAs permet de mettre en évidence une baisse de la vitesse d'altération. En effet, les coefficients directeurs des droites entre 0 et 33 jours, puis 33 jours et 131 jours, et 131 jours diminuent entre chaque échéance.

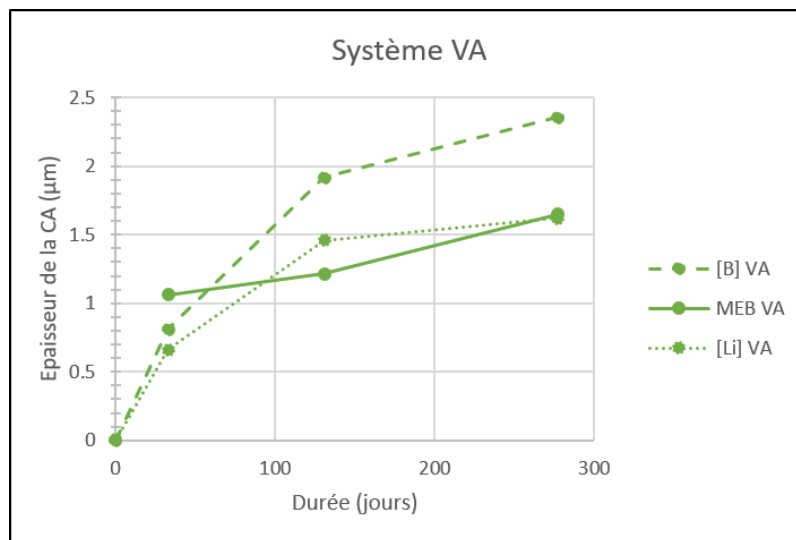


Figure 4-12 : Comparaison des épaisseurs de CA estimées avec les concentrations en B (ou Li), et mesurées avec le MEB, pour les systèmes VA.

⁵⁶ cf. partie Équation 3 et Équation 4, de l'État de l'art 2.4.2.1.1.

Les systèmes VA :

Une CA micrométrique a été identifiée sur les grains de verre. Cette CA est composée principalement de Si et de O, mais contient également du Zr. D'après les analyses STXM au seuil K du Si, la CA serait formée de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$. Cette phase pourrait correspondre à un gel qui pourrait être protecteur si elle est suffisamment dense. Or le rapport Si/Zr, significativement plus faible que celui du verre, suggère cependant une perte de Si. Le relâchement du Si se traduit par une augmentation puis une stabilisation de sa concentration en solution vers 25 ppm. L'augmentation des concentrations en B et Li diminue au cours du temps, suggérant que le verre s'altère moins vite au cours de l'expérience. L'altération semble être isovolumique dans ce système étant donné que les épaisseurs mesurées par le MEB et les concentrations de B en solution donnent des épaisseurs très similaires.

Le pH de la solution est le même que celui des systèmes A, c'est-à-dire aux alentours de 8, vraisemblablement tamponné par la dissolution des carbonates de types dolomite ou calcite. Néanmoins, la concentration en Mg en solution diminue au cours du temps, ceci est probablement lié à la formation de phyllosilicates de Mg bien qu'ils n'aient pas été détectés par les approches microstructurales.

4.1.4 Les systèmes VF

4.1.4.1 Analyses de solution des systèmes VF

L'évolution de la concentration en B et en Li est présentée sur la Figure 4-13 (a). Ces deux concentrations augmentent au cours du temps, mettant en évidence l'altération du verre. Les concentrations finales en bore et en lithium sont respectivement d'environ 275 ppm et 75 ppm. L'augmentation semble ralentir au cours du temps.

Le pH des systèmes VF augmente rapidement, dès 33 jours, jusqu'à 9,5, et est stable malgré une légère chute à 8,9 sur le système VF-131. Le pH de la solution est basifié par deux phénomènes : l'altération du verre qui consomme des protons, et la corrosion des grains de fer qui en consomme également. Néanmoins, des pH aussi basiques permettent généralement la passivation des grains de fer, qui pourrait arrêter le relâchement du fer en solution. Aucune phase n'a cependant été identifiée par DRX.

La concentration en Si (Figure 4-13 (b)) chute au début de l'expérience pour atteindre 8 ppm, puis remonte pour se stabiliser vers 15 ppm. Dans ces systèmes,

le Si provient de l'altération des grains de verre. La concentration en Si peut être corrélée à la concentration en Mg. Cette dernière chute durant les 33 premiers jours pour devenir nulle. L'ensemble du Mg disponible dans l'eau du Cox synthétique initial a été consommé. En effet, des phyllosilicates de Mg peuvent précipiter lorsque le pH est supérieur à 8 (De Echave et al., 2018; Fleury et al., 2013), consommant le magnésium disponible en solution. Cette précipitation⁵⁷ est également visible sur la concentration en Si qui chute dans les 33 premiers jours, puis qui remonte vers 15 ppm, car le Si relâché par le verre n'est pas consommé par le Mg. Des phyllosilicates de fer peuvent également se former avec le fer libéré par la corrosion des grains de fer dans les premiers jours (pH y est moins basique et limite ainsi la passivation des grains), conduisant à la consommation du Si disponible en solution.

La concentration en Ca chute également au cours du temps jusqu'à 50 ppm après 277 jours.

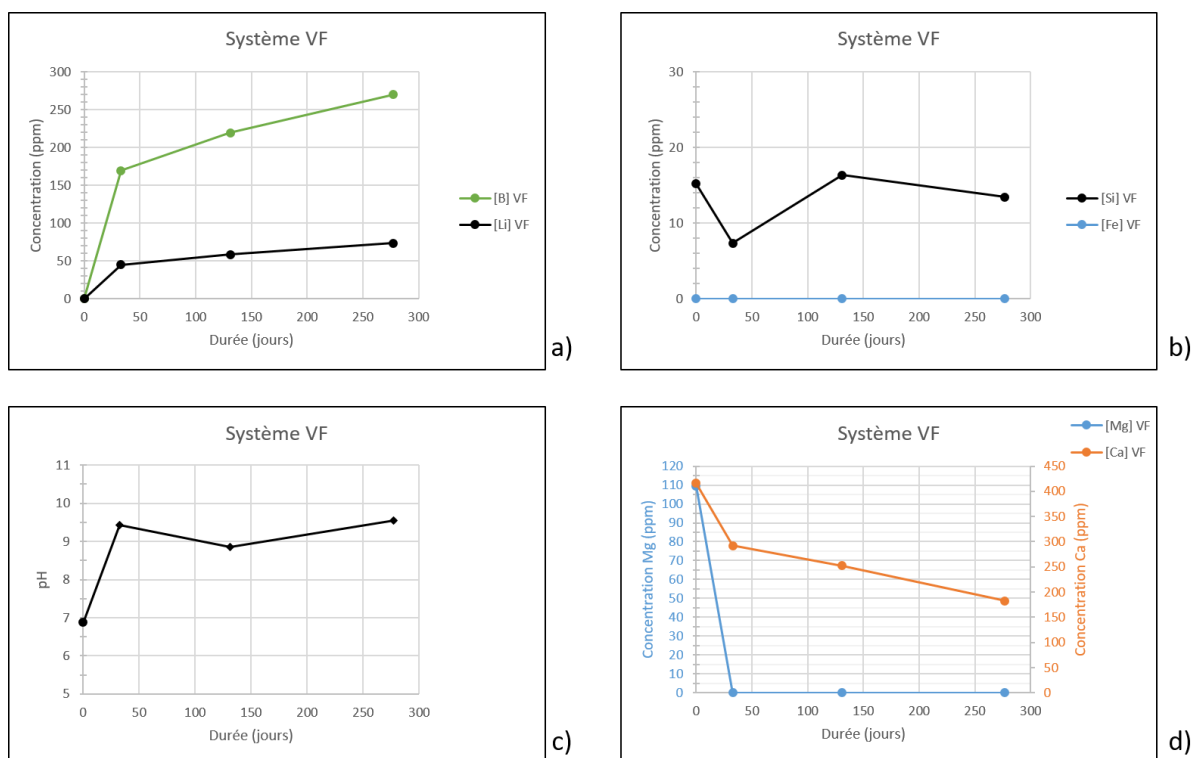


Figure 4-13 : Analyses de solution des systèmes VF. Évolution de la concentration en B et Li au cours du temps (a), évolution des [Si] et [Fe] en solution (b), évolution du pH au cours du temps (c), évolution des concentrations en Mg et Ca au cours du temps (d).

⁵⁷ Les analyses par DRX n'ont pas permis de mettre en évidence la formation de nouvelles phases. Le diffractogramme du système VF-277 est disponible en Annexe 7.2.

4.1.4.2 Analyses structurales et chimiques de la CA des systèmes VF

- **Morphologie de la CA**

Les grains de verre des systèmes VF ont été analysés par MEB pour étudier la CA formée à leur surface. La micrographie MEB aux électrons rétrodiffusés permet de visualiser une CA adhérente (Figure 4-14 (a)). Elle mesure environ 2 μm d'épaisseur après 277 jours d'altération. Elle apparaît cependant divisée en deux sous couche : une CA_{externe} apparaissant en blanc sur la micrographie de la Figure 4-14 (a) qui mesure environ 0,7 μm d'épaisseur, alors que la CA_{interne} apparaît plus sombre et mesure 1,1 μm . La micrographie MEB de lame FIB confirme cette morphologie en deux sous-couches (Figure 4-14 (b)). La CA_{externe} semble être composée d'une phase apparaissant sous la forme de lamelles perpendiculaires à couche sous-jacente, alors que la CA_{interne} est plutôt homogène.

- **Composition chimique de la CA**

Des analyses MEB-EDS ont été réalisées dans ces deux couches sur le système VF-277, pour déterminer leurs compositions chimiques (Tableau 4-3). La CA_{externe} est principalement composée de O, Fe et Si, avec des teneurs massiques respectives de 30%, 26% et 19%. Cette sous-couche contient 1,9% de Zr. La présence du Zr permet d'affirmer que la CA_{externe} ne s'est pas formée par un processus de dissolution/reprécipitation externe, car le Zr est un élément insoluble du verre. Elle contient 1,1% de Na et 6,9% de Cl. La CA_{interne} contient 27% de O, 22% de Si et 9,1% de Fe. Elle contient également 5,4% de Zr, 4,9% de Cl, et 1,3% de Na. La présence du Zr permet également d'éliminer un processus de formation par dissolution/reprécipitation⁵⁸.

La teneur en Na dans les CA_{externe} et CA_{interne} est faible comparée à celle dans le verre sain. En effet, lors de l'étape d'interdiffusion, les alcalins sont relâchés en solution, leurs teneurs dans la CA sont donc plus faibles. L'analyse du Na en solution confirme cette analyse (cf Annexe 7.3). Au lancement de l'expérience, la solution contient 986 ppm de Na, alors qu'après 277 jours la concentration est de 1840 ppm. Le Cl est détecté dans les CAs par EDS, alors que le verre sain n'en contient pas. Celui-ci provient de la solution initiale du Cox utilisée au lancement des expériences, qui contient 1565 ppm de Cl^- (cf Annexe 7.3).

⁵⁸ Il faut noter que la CA_{interne} n'est pas enrichie en terre rare malgré les teneurs « élevées » déterminées par EDS. Les ratios T.R./Zr indiquent que les teneurs en terres rares sont les mêmes dans les CAs et le verre sain.

Les ratios⁵⁹ Fe/Zr mettent en évidence un fort enrichissement en Fe dans la CA_{externe}. Le ratio de la CA_{externe} vaut 13,7, alors qu'ils valent respectivement de 1,7 et 1,2 dans la CA_{interne} et le verre sain. Le Fe libéré par la corrosion semble avoir précipité dans la CA_{externe}.

Le ratio Si/Zr dans la CA_{externe} est le même que celui du verre sain, c'est-à-dire de 10 pour la CA_{externe}, contre 10,7 pour le verre sain. Cela indique que la teneur en Si n'évolue pas entre le verre sain et la CA_{externe}. Cependant, l'enrichissement en Fe de la CA_{externe}, laisse supposer que des phyllosilicates de fer s'y sont formés.

Le ratio Si/Zr dans la CA_{interne} met cependant en évidence un appauvrissement en Si. Le ratio Si/Zr est de 4,1 contre 10,9 dans le verre sain, indiquant que du Si a été relâché lors de l'altération du verre. La CA est vraisemblablement appauvrie en Si, car la solution n'a pas encore atteint la saturation.

- **Analyses nanométriques de la CA**

Malgré son aspect très bruité, on constate que le spectre STXM (Figure 4-14 (c) et (d)) obtenu dans la CA_{externe} présente deux oscillations vers 1860 eV (contribution C) et 1865 eV (contribution D). Ce spectre est différent de celui obtenu dans le verre sain, correspondant au SiO_{2(am)}. Ce spectre ressemble plutôt à celui des phyllosilicates de fer tels qu'identifiés par Carrière (Carrière, 2017; Carrière, Dillmann, et al., 2019), mais aucune comparaison ou décomposition à l'aide des spectres de référence n'a été suffisamment satisfaisante pour permettre de l'identifier.

Il n'a malheureusement pas été possible d'obtenir un spectre exploitable dans la CA_{interne}. Cela peut être dû à une trop faible teneur en Si à cet endroit associé à une épaisseur trop faible de la lame FIB.

- **Temporalité de l'altération des grains de verre**

Le mécanisme d'altération mis en jeu dans les systèmes VF semble s'effectuer en deux temps. Durant le premier intervalle de temps, les grains de fer sont corrodés, altérant ainsi les grains de verre dans une solution contenant du Fe. Cette altération conduit à la formation d'une couche externe contenant des

⁵⁹ On considère le Zr comme insoluble. On peut donc s'en servir comme référence, pour déterminer l'appauvrissement ou le départ des éléments de la CA.

phyllosilicates de fer. Il est fort probable que des phyllosilicates de Mg se forment également dans un premier temps avec le Mg disponible dans la solution du Cox, car le pH se basifie rapidement. Les phyllosilicates de Mg nécessitent un pH supérieur à 8 pour se former. Néanmoins, dans un second temps, le pH atteint une valeur basique ($\approx 9,5$), favorisant l'apparition de phase passivante (type magnétite ou maghémite) dans les produits de corrosion du fer. Leur formation n'a pas été détectée par DRX, néanmoins, si leur présence est avérée, le flux de Fe relâché serait ainsi réduit, jusqu'à devenir nul. L'évolution de la concentration en Si va en ce sens. Elle chute jusqu'à 33 jours puis remonte indiquant que le Si n'est plus consommé par les phyllosilicates. Un gel devrait ainsi se former dans la CA interne, il n'a cependant pas pu être caractérisé.

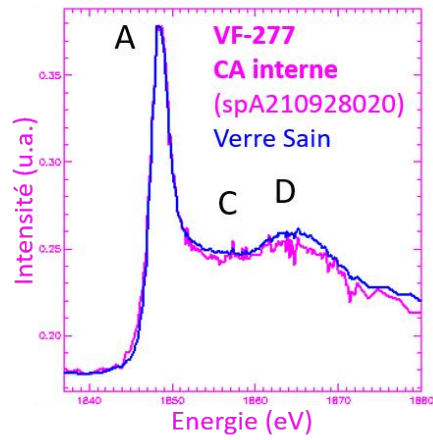
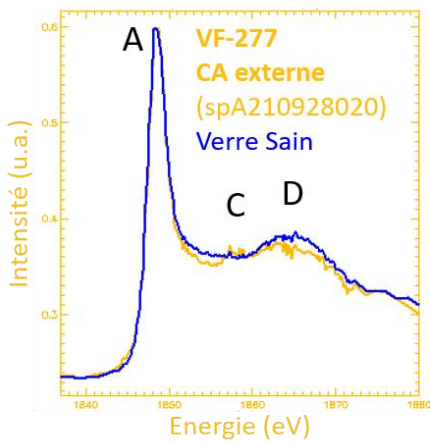
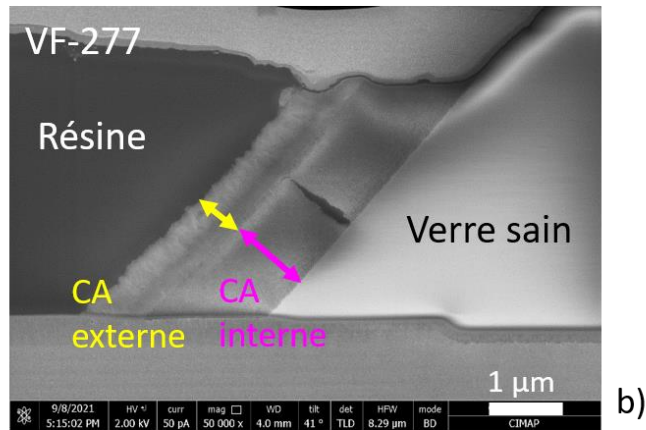
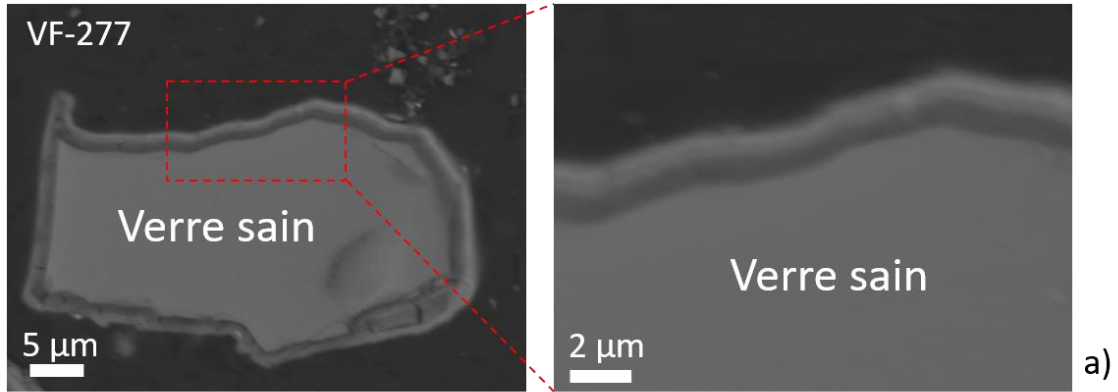


Figure 4-14 : Caractérisations des systèmes VF après 277 jours. Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés (a), micrographie MEB d'une lame FIB de 1 μm d'épaisseur (b), spectre STXM seuil du Si dans la CA externe (c) et spectre STXM dans la CA interne (d).

Tableau 4-3 : Compositions chimiques des $CA_{interne}$ et $CA_{externe}$ du système VF-277 déterminées par MEB-EDS.

	Verre sain	VF-277	
		$CA_{interne}$	$CA_{externe}$
O	44	27	30
Si	25	22	19
Fe	2,8	9,1	26
Na	8,5	1,3	1,1
Al	3,2	2,2	2,1
Ca	3,2	9,2	3,9
Zn	3,2	2,1	3,5
Zr	2,3	5,4	1,9
Cl	n.d.	4,9	6,9
Mo+Cs+Ba+	6,8	15,8	4,6
La+Ce+Pr+Nd (T.R.)			
Autres éléments	1,0	1,0	1,0
Si/Zr	10,9	4,1	10
Fe/Zr	1,2	1,7	13,7
Fe/Si	0,1	0,4	1,4
T.R./Zr	3,0	2,9	2,4

4.1.4.3 Estimation de l'épaisseur de la CA dans les systèmes VF

Les épaisseurs de CA ont de nouveau été estimées par deux méthodes : la mesure MEB et l'estimation d'après les concentrations de bore (ou lithium) en solution ⁶⁰. Les résultats des analyses sont présentés sur la Figure 4-15. Dans cette figure, les épaisseurs mesurées et calculées sont des épaisseurs totales de la CA, sans dissocier la CA interne et la CA externe.

Les épaisseurs de CA entre les deux méthodes coïncident bien dans les deux premières échéances. À 33 jours, la $CA_{(externe+interne)}$ mesure environ $0,8 \mu\text{m}$, et à 131 jours, elle mesure environ $1 \mu\text{m}$. Après 277 jours d'altération, les deux méthodes d'estimations coïncident moins. La $CA_{(externe+interne)}$ est estimée à $1,3 \mu\text{m}$ d'épaisseur d'après des concentrations en bore et lithium, alors que le MEB estime l'épaisseur total à $2 \mu\text{m}$. D'après la lame FIB, sur l'échéance à 277 jours (Figure 4-14 (b)), la $CA_{interne}$ mesure environ $1,1 \mu\text{m}$ et la $CA_{externe}$ environ $0,7 \mu\text{m}$.

On peut cependant mentionner qu'à 33 et 131 jours, une seule couche de CA a été identifiée. La distinction $CA_{interne}/CA_{externe}$ apparaît uniquement sur le système à 277 jours.

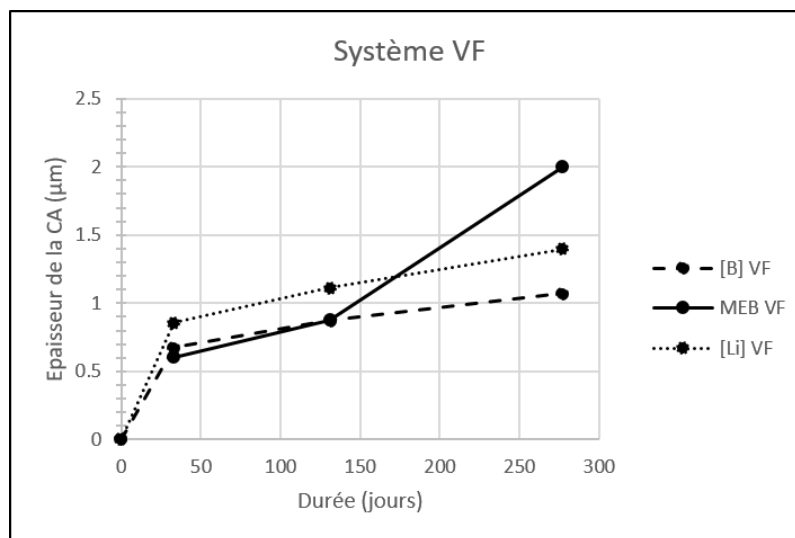


Figure 4-15 : Comparaison des épaisseurs de CA estimées avec les concentrations en B (ou Li), et mesurées avec le MEB, pour les systèmes VF.

⁶⁰ cf. partie Équation 3 et Équation 4, de l'État de l'art 2.4.2.1.1

Les systèmes VF :

Les systèmes VF semblent être altérés en deux temps. Dans un premier temps se forme la CA externe contenant le Fe libéré par la corrosion des grains métalliques. La CA contient ainsi majoritairement de l'O, du Fe et du Si. Sa forte teneur en fer et la structure des spectres STXM au seuil K suggèrent cependant également la présence de phyllosilicates de fer. Après 277 jours, la CA_{externe} mesure environ 0,7 µm d'épaisseur. Des phyllosilicates de Mg semblent également se former durant les premières échéances. Cela est corroboré par la chute des concentrations en Mg et Si à 33 jours.

Ensuite, dans un second temps, une CA_{interne} se forme, composée principalement de O et de Si (ainsi que du Zr). Aucun enrichissement en Fe n'est mis en évidence dans cette CA_{interne}, néanmoins une déplétion en Si est présente (Si/Zr=4,1 contre Si/Zr=10,9 dans le verre sain), indiquant le départ du Si. Après 277 jours, la CA_{interne} mesure environ 1,1 µm d'épaisseur.

La bascule entre le premier temps et le second temps semble être associée à la passivation des grains de fer. En effet, dès 33 jours, le pH est basique ($\approx 9,5$) à cause des mécanismes de corrosion du fer et d'altération du verre qui consomment des H⁺ de la solution. À de tels pH, des phases passivante peuvent se former dans les produits de corrosion des grains de fer, réduisant ou inhibant le flux de Fe relâché en solution. Ainsi la formation de phyllosilicates est inhibée et le gel de SiO_{2(am)} est favorisé. Les concentrations en B et Li vont dans le sens de ce raisonnement. Le coefficient directeur de ces courbes tend vers 0 au cours du temps, indiquant un ralentissement de l'altération au cours du temps.

4.1.5 Les systèmes VFA

Pour rappel, quatre systèmes Verre/Fer/Argilite ont été réalisés (VFA, VFA2, VFA+Fe et VFA-Fe). Les systèmes VFA et VFA2 sont identiques et ont été réalisés pour s'assurer de la reproductibilité de l'expérience⁶¹. L'unique variante appliquée aux différents systèmes est la masse de poudre de fer incorporée dans les systèmes. Les systèmes VFA et VFA2 contiennent 1,66 g de fer (comme pour les systèmes V et VF), alors que les systèmes VFA-Fe et VFA+Fe contiennent respectivement 0,2 g et 3,1 g de fer. Les résultats des systèmes VFA2, VFA-Fe et VFA+Fe sont présentés en Annexe 7.1 et 7.4, car ils n'apportent pas de données supplémentaires nécessaires au raisonnement.

⁶¹ Aucune différence notable n'a été identifiée entre le système VFA et VFA2.

4.1.5.1 Analyses de solution des systèmes VFA

Premièrement, les concentrations en B et Li des systèmes VFA augmentent au cours du temps (Figure 4-16 (a)), et traduisent l'altération du verre de ces deux systèmes. Qualitativement, on peut supposer que l'altération du verre ralentit, car l'augmentation du bore au cours du temps n'est pas linéaire⁶². Les concentrations du Li en solution semblent tendre dès 131 jours vers à 250 ppm, indiquant également un ralentissement de l'altération.

Les analyses de solutions permettent de suivre l'évolution du pH au cours du temps dans l'ensemble des systèmes Verre/Fer/Argilite. Le pH se basifie pour atteindre une valeur de 9,7 (Figure 4-16 (c)), sans être stabilisé après 277 jours. Le pH pourrait poursuivre son augmentation pour des échéances plus longues. Comme évoqué précédemment pour les précédents systèmes contenant du verre, la basification est causée par l'altération du verre ainsi que la corrosion des grains de fer. Notons que le pH est corrélé à la quantité de fer en solution : le système le plus basique est le système VFA+Fe (i.e. contenant le plus de poudre de fer, $\text{pH}_{277 \text{ jours}} = 10,2$), et le système moins basique est VFA-Fe (ie avec le moins de grains de fer, $\text{pH}_{277 \text{ jours}} = 9,2$). La quantité de fer dans le système semble impacter le pH de l'ordre d'une unité (Annexe 7.4, Figure 7-9).

Les concentrations de Fe sont présentées sur la Figure 4-16 (b) et constamment inférieures à la limite de détection (l.d. 50 µg/L). Dans les autres systèmes (Annexe 7.4, Figure 7-9), la concentration en Fe en solution ne dépend pas de la quantité de poudre de fer disponible et n'est jamais détectée. Le Fe éventuellement libéré par la corrosion précipite probablement sous la forme de phyllosilicates, conduisant ainsi à des concentrations non détectables par ICP-AES en solution. Notons qu'étant donné le pH basique de la solution, les grains de fer pourraient se passiver. Néanmoins, aucune phase néoformée n'a été identifiée par DRX.

Les concentrations en Si (Figure 4-16 (a)) chutent entre 0 et 33 jours puis remontent jusqu'à environ 8 ppm. On peut corrélérer la chute du Si en solution avec la quantité de Mg en solution. Les concentrations en Mg chutent au cours du temps, pour devenir nulles (l.d. 50 µg/L) à partir de 131 jours (Figure 4-16 (d)).

⁶² L'altération du système VFA+Fe a un comportement légèrement différent (Annexe 7.4, Figure 7-9). Entre 0 et 131 jours, les concentrations (en B et Li) augmentent similairement aux autres systèmes. Cependant, entre 131 et 277 jours, la concentration de B en solution chute significativement de 950 ppm à 650 ppm. Cette chute est également légèrement visible sur la concentration en Li (de 250 à 200 ppm). On peut supposer que le B précipite sous forme de phases secondaires à cause du pH basique atteint entre 131 et 277 jours. Par conséquent, sur le système VFA+Fe-277, le bore ne permet pas d'estimer l'altération du verre.

Comme mentionné précédemment pour les autres systèmes (V, VA et VF), le Mg pourrait être consommé par la précipitation de phyllosilicates. Ensuite, avec l'absence de Mg en solution, la concentration en Si peut remonter légèrement pour se stabiliser⁶³. On peut corréler également la quantité de Si avec la quantité de poudre de fer, c'est-à-dire, plus il y a de poudre de fer, moins il y a de Si disponible en solution. Cela s'accorde avec la précipitation de phyllosilicates de fer.

La dernière analyse de solution présentée est l'évolution de la concentration de Ca au cours du temps (Figure 4-16 (d)). La concentration chute au cours du temps pour devenir quasiment nulle à 277 jours. C'est le cas pour l'ensemble des systèmes.

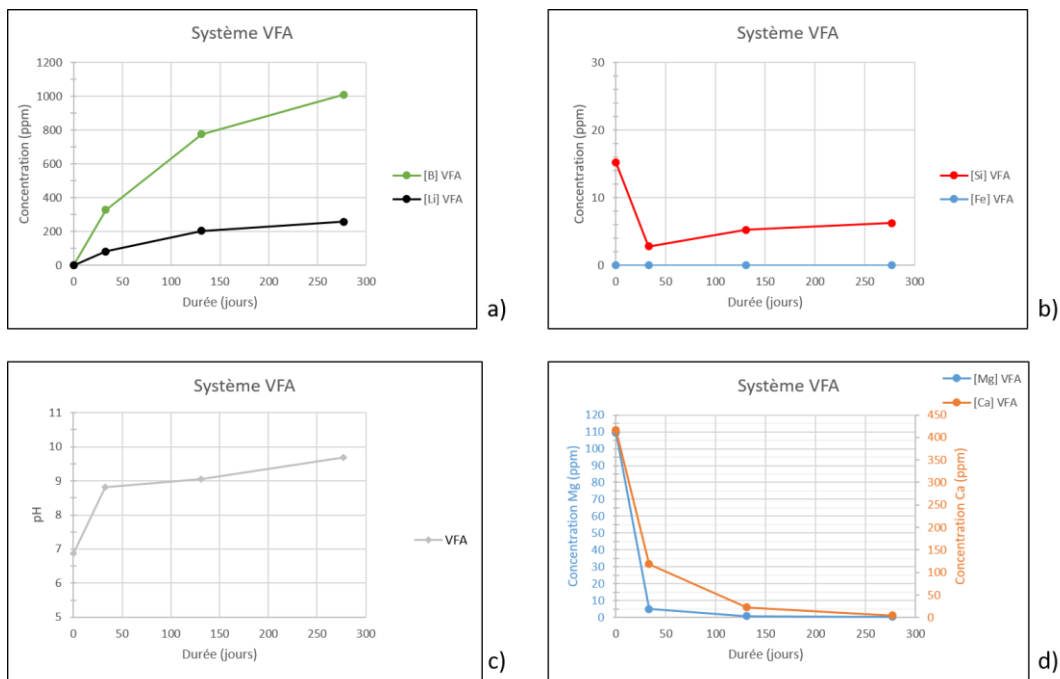


Figure 4-16 : Analyses de solution des systèmes VFA au cours du temps. Évolution des [B] et [Li] (a), évolution de [Si] et de [Fe] (b), évolution du pH (c), évolution de [Mg] et [Ca] (d).

⁶³ La concentration en Si chute cependant entre 131 et 277 jours pour le système VFA+Fe. À cause de son pH basique (>10), des phases secondaires de type zéolithe ou silicates de Ca hydratés pourraient précipiter (Fournier, Gin, et al., 2014; S. Ribet & Gin, 2004). Ces phases sont généralement identifiées lors de la reprise d'altération des verres, suite à leur passivation.

4.1.5.2 Analyses structurales et chimiques de la CA des systèmes VFA, VFA+Fe, VFA-Fe

- **Morphologie de la CA**

La Figure 4-17 (a) présente la micrographie MEB d'un grain de verre altéré pendant 277 jours pour le système VFA.

Premièrement, la couche d'altération apparaît divisée en sous couches : la $CA_{interne}$ et la $CA_{externe}$ ⁶⁴, mesurant chacune environ 2 μm d'épaisseur⁶⁵. D'après la lame FIB analysée par MEB (Figure 4-8, VFA-277), la $CA_{externe}$ semble être craquelée par endroit, alors que la $CA_{interne}$ est plus homogène⁶⁶.

⁶⁴ Ce n'est pas le cas des systèmes VFA-Fe. Notons également que le système VFA+Fe à 277 jours possède une particularité : certains de ses grains de verres sont totalement altérés, laissant apparaître uniquement une CA sans verre sain au centre (non montré ici).

⁶⁵ Pour les systèmes VFA+Fe-277, la $CA_{externe}$ mesure 2 μm également alors que la $CA_{interne}$ mesure 4 μm d'épaisseur. Pour le système VFA-Fe-277, une seule CA a été caractérisée de 2 μm .

⁶⁶ Sur la Figure 4-17 (a), deux morphologies de la CA sont visibles sur le même grain. La première avec la CA adhérente au verre ($CA_{interne}$ et la $CA_{externe}$), et la seconde en lamelle détachée du verre. La seconde ressemble à la morphologie caractérisée dans l'expérience intégrale à l'interface Verre/Argilite (cf. partie 4.2.3).

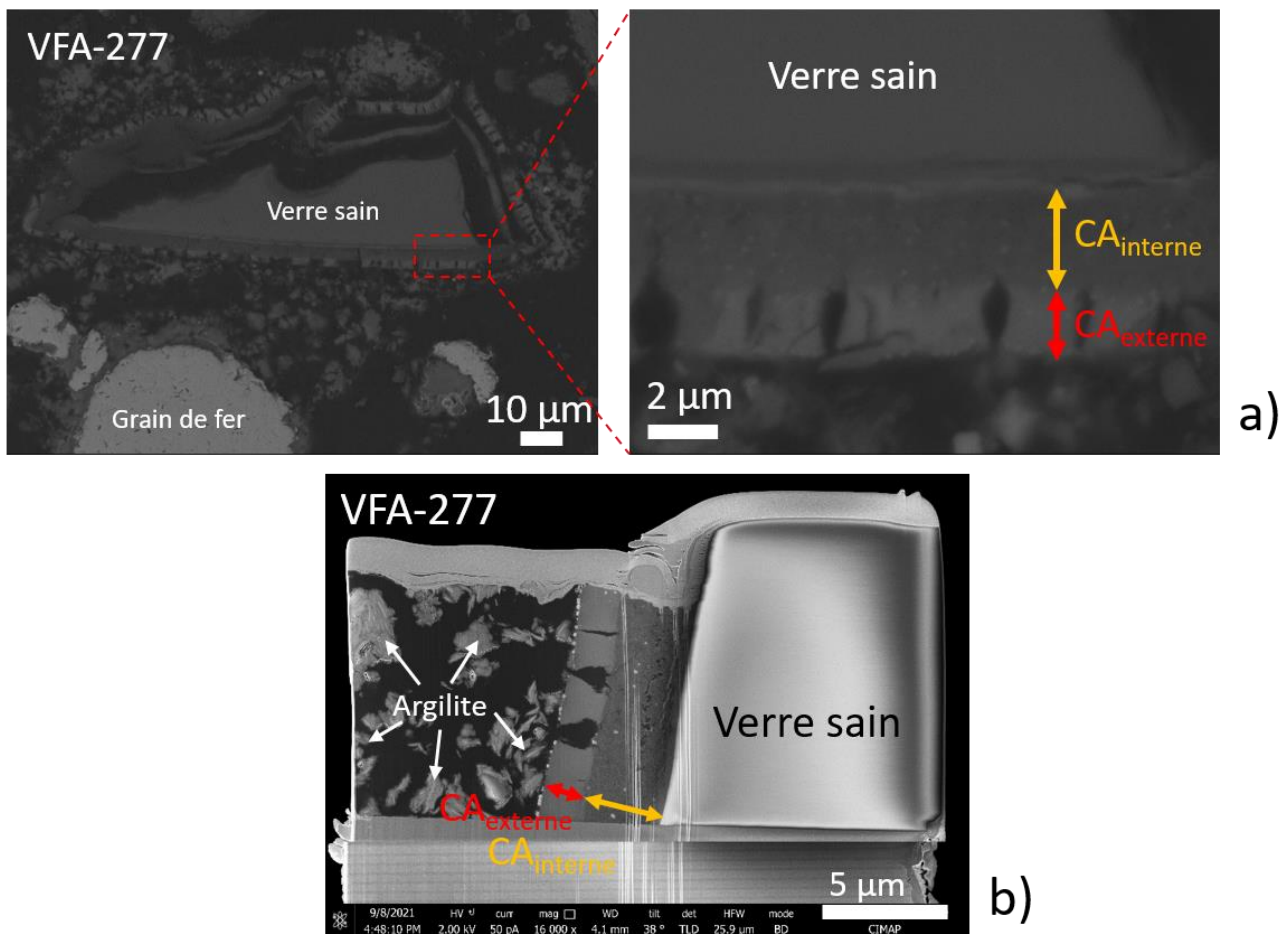


Figure 4-17 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés du système VFA-277 (a), et micrographie MEB d'une lame FIB d'un grain de verre du système VFA-277 (lames de 1 µm d'épaisseur).

- **Compositions chimiques de la CA**

La composition chimique des différentes sous-couches est présentée dans le Tableau 4-4. Dans un premier temps, le verre est altéré en présence d'argilite et de fer. La présence d'argilite conduit à la formation d'une CA externe appauvrie en Si. La CA externe n'est pas enrichie en Fe, suggérant que le Fe libéré par la corrosion précipite sous forme de phyllosilicates dans le système et pas préférentiellement dans la CA. Ensuite, dans un second temps, les grains pourraient se passiver à cause du pH basique causé par la corrosion et l'altération du verre. Ainsi la CA interne se forme, avec légèrement plus de Si, car le fer ne consomme plus le Si de la solution. Les composants majoritaires des différentes CA sont l'O, le Si, le Zr, ce dernier étant présent à des teneurs élevées (de l'ordre de 10% contre 2,4% pour le verre sain).

Les CAs contiennent également du Cl qui provient des 1565 ppm de Cl⁻ initialement présent dans l'eau du Cox de synthèse. On retrouve également un

appauvrissement en Na, entre les CAs et le verre sain. Comme mentionné précédemment, l'étape d'interdiffusion d'altération des verres relâche les alcalins en solution. Cela se traduit par une hausse du Na en solution (cf Annexe 7.3).

L'ensemble des CAs des systèmes VFA-Fe, VFA et VFA+Fe est appauvri en Si. Les ratios Si/Zr⁶⁷ sont de 0,5 et 1 dans les CA_{externe} et CA_{interne}, alors que dans le verre sain le ratio vaut 10,7. Ce résultat met en évidence le départ du Si depuis la CA vers le système. En effet, les argilites sont généralement considérées comme des « pompes à Si » (Godon et al., 2004), empêchant la CA de retenir le Si.

Les ratios Fe/Zr⁶⁷ ont été calculés dans les différentes CA. La CA_{externe} est appauvrie en Fe avec un ratio de 0,3, alors que la CA_{interne} présente un ratio similaire à celui du verre sain de 1,7. Ces ratios indiquent que le Fe est relâché dans un premier temps puis qu'il est retenu dans la CA, contrairement au Si qui est relâché continuellement au cours de l'altération. La CA_{interne} est formée dans un second temps, entre 33 et 131 jours. Elle n'a pas été mise en évidence sur les systèmes à 33 jours, mais apparaît à 131 jours.

- **Analyses nanométriques de la CA du système VFA-277**

Des analyses STXM au seuil du Si ont été réalisées sur la CA (externe+interne) du système VFA-277. Cependant, aucun spectre exploitable n'a pu être obtenu dans la CA probablement à cause de la faible teneur en Si dans la couche (respectivement 8 et 10% massique).

- **Temporalité de l'altération des grains de verre**

L'altération des grains de verre semble se dérouler en deux temps comme dans le cas des systèmes VF. Dans un premier temps, le verre est altéré en présence d'argilite et de fer. La présence d'argilite conduit à la formation d'une CA externe appauvrie en Si. La CA externe n'est pas enrichie en Fe, suggérant que le fer libéré par la corrosion précipite sous forme de phyllosilicates dans le système et pas préférentiellement dans la CA. Ensuite, dans un second temps, les grains de fer pourraient se passiver à cause des pH basiques causés par la corrosion et l'altération du verre. Ainsi la CA interne se forme, avec légèrement plus de Si, car le fer ne consomme plus le Si de la solution.

⁶⁷ En considérant le Zr du verre comme insoluble

Tableau 4-4 : Composition chimique déterminée par EDS dans les CAs des systèmes VFA après 277 jours d'altération (pourcentages massiques).

	Verre sain	VFA-277	
		CA _{interne}	CA _{externe}
O	45	31	31
Si	25	10	8,7
Fe	2,8	15	4,6
Na	7,4	2,6	2,1
Al	3,3	n.q. (<1%)	n.q. (<1%)
Ca	3,2	1,7	2,5
Zr	2,4	11	16
Zn	3,4	3,1	4,0
Cl	n.d.	9,9	6,1
S	n.d.	1,0	1,1
Mo+Cs+Ba+ La+Ce+Pr+Nd (T.R.)	6,8	14	22
Autres éléments	0,7	0,7	1,9
Si/Zr	10,7	1,0	0,5
Fe/Zr	1,2	1,4	0,3
Fe/Si	0,1	1,5	0,5
T.R./Zr	2,8	1,3	1,4

4.1.5.3 Estimation de l'épaisseur de la CA dans les systèmes VFA

L'épaisseur de la CA au cours du temps a été mesurée par MEB et estimée d'après les concentrations en B et Li en solution au cours du temps ⁶⁸. La Figure 4-18 présente l'évolution de la CA au cours du temps. Ces mesures des épaisseurs de CAs sont des mesures totales de la CA, et ne distinguent pas CA_{interne} et CA_{externe}.

Les concentrations sont en bon accord dans les deux premières échéances à 33 et 131 jours. Cependant, il semblerait que l'épaisseur de la CA soit surestimée par la mesure d'épaisseur au MEB à 277 jours. Cette différence est certainement liée à la taille des grains de verres utilisés et à leur hétérogénéité. Malgré une taille de grains moyenne de 51,5 µm, certains grains ont une morphologie fine et allongée, alors que d'autres ont des formes de polygones équiaxes. Par conséquent, après 277 jours d'altération, les grains les plus fins sont totalement altérés alors que les gros grains sont partiellement altérés. Le bore en solution est donc uniquement apporté par l'altération des gros grains, mais la normalisation par la surface est la même. Cela induit un biais réduisant les épaisseurs normalisées, expliquant la différence d'épaisseur.

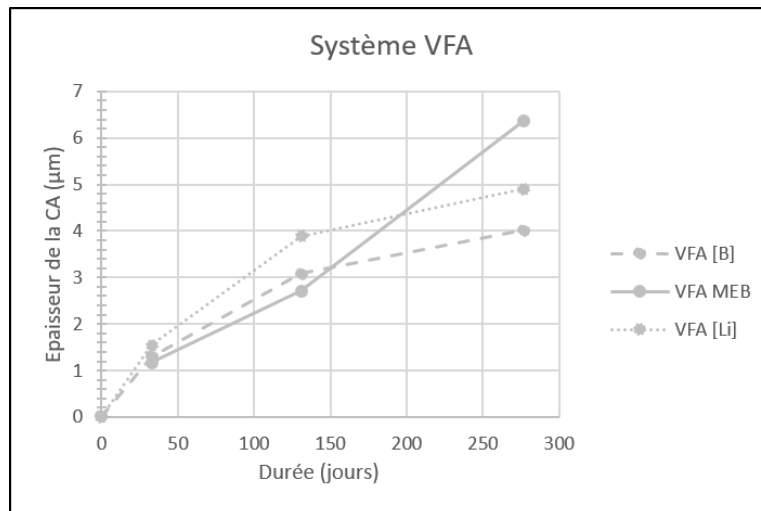


Figure 4-18 : Estimation des vitesses d'altération des systèmes VFA, VFA+Fe, VFA-Fe.

⁶⁸ cf. partie Équation 3 et Équation 4, de l'État de l'art 2.4.2.1.1

Les systèmes VFA, VFA2, VFA+Fe, VFA-Fe :

Le système VFA s'altère vraisemblablement en deux temps. Durant la première phase, la corrosion libère du fer en solution qui précipite en phyllosilicates de fer dans le système. Le Si est consommé par les phyllosilicates, mais aussi par l'argilite du Cox, créant une CA très appauvrie en Si (Si/Zr de 0,5 contre 10,7 dans le verre sain). Des phyllosilicates Mg peuvent également se former avec le Mg contenu initialement dans l'eau du Cox. Cette CA externe mesure environ 2 μm d'épaisseur après 277 jours.

Ensuite, dans un second temps, les grains de fer pourraient se passiver à cause des pH atteints (>9,5). Ainsi, la CA contient légèrement plus de Si (Si/Zr =1), et la concentration en Si augmente légèrement en solution. Durant cette phase, c'est l'argilite qui altère principalement les grains de verre. La CA interne ainsi formée mesure également 2 μm d'épaisseur.

Notons que les analyses DRX n'ont pas permis de mettre en évidence la précipitation de phyllosilicates ni de produits de corrosion passivant pour corroborer ce mécanisme en deux étapes. Cependant, les concentrations de Fe en solution sont nulles (ou quasi nulles à 277 jours).

La comparaison des systèmes VFA, VFA+Fe et VFA-Fe indiquent que la quantité de fer est corrélée au pH. Plus il y a de poudres de fer, plus le pH du système est basique. Après 277 jours les pH sont compris entre 9,2 et 10,2.

4.2 EXPERIENCE INTEGRALE A 6,1 ANS

4.2.1 Description globale du système

La Figure 4-19 présente la coupe transversale de l'échéance à 6,1 ans observée en microscopie optique. Le coupon de fer, ainsi que les deux coupons de verres SON68 (l'un dopé en ^{29}Si et ^{57}Fe , l'autre non) sont entourés par l'argilite du Cox. Le coupon de fer recouvre partiellement la surface des deux coupons de verres.

Des fractures noires sont visibles sur les coupons de verre. Aucun produit d'altération n'a été observé par MEB au sein de ces fractures. Cela indique qu'elles n'ont pas été en contact avec l'eau du Cox, et qu'elles ont été induites à la fin de l'expérience, vraisemblablement lors de la préparation de l'échantillon.

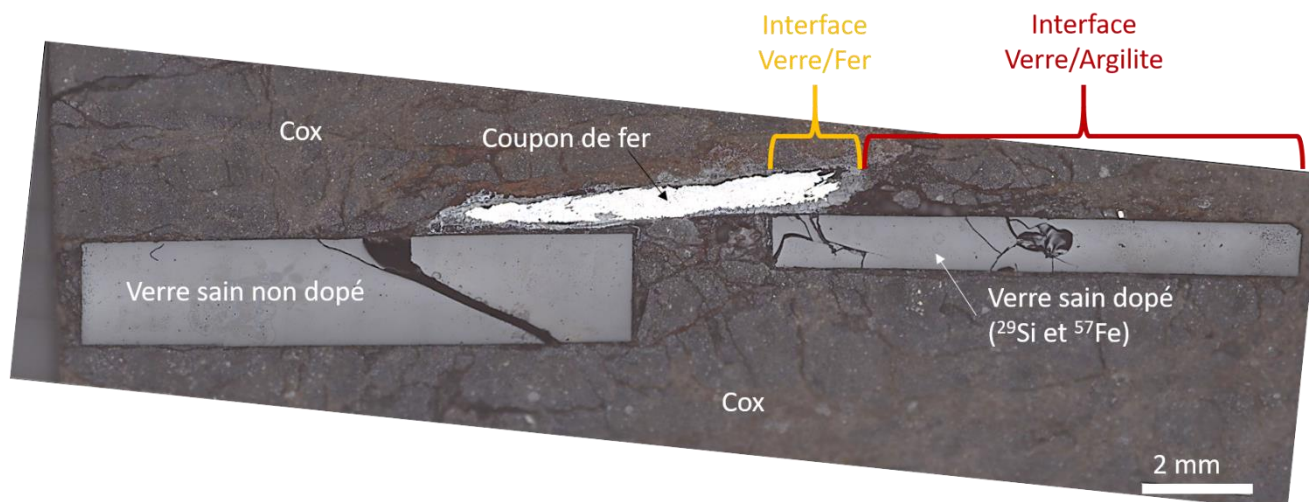


Figure 4-19 : Image de l'expérience intégrale à 6,1 ans (coupe transversale) obtenue par microscopie optique.

La micrographie MEB obtenue en électrons rétrodiffusés présentée sur la Figure 4-20 met en évidence le développement de couches de produits de corrosion sur la face du coupon de fer proche du verre, et une couche d'altération le long des coupons de verre. Le coupon de fer métallique apparaît de couleur blanche, alors que les produits de corrosion (PCs) sont de couleur grise⁶⁹.

⁶⁹ Notons que la face du coupon de fer du côté opposé au verre n'a pas été étudiée en détail ici. En effet les PC à cet endroit sont des produits de corrosion archéologiques conservés à cette interface lors de la mise de l'expérience. Ils ont été formés sur le coupon de fer archéologique lors de son enfouissement pendant plusieurs centaines d'années dans un sol carbonaté désaéré.

Des couches d'altération sont également visibles le long de la surface du verre et apparaissent également grises (Figure 4-20). Elles semblent beaucoup plus fines que les PC's du fer. À cette échelle, on peut noter que les couches d'altération sont séparées de la surface de verre par de la résine (en noir sur l'image) et sont fracturées, ce qui est probablement dû aux étapes de préparation de l'échantillon, comme mentionné pour le verre sain.

Deux zones d'intérêt se distinguent : (1) l'interface Verre/Fer pour laquelle le coupon de verre est situé en regard du coupon de fer, et (2) l'interface Verre/Argilite pour laquelle le verre est directement en contact de l'argilite. Ces deux interfaces présentent des faciès d'altération et des caractéristiques différentes et seront donc présentées séparément.

L'ensemble des analyses ont été effectuées au niveau du coupon de verre dopé. Il a été vérifié par MEB que le coupon non dopé présente un faciès d'altération similaire⁷⁰.

À des fins de repérage, un axe parallèle au côté le plus long de l'échantillon de verre dopé est défini (Figure 4-20) avec une origine située sur le bord le plus au centre de l'échantillon. Dans la suite, les analyses présentées seront positionnées dans ce repère.

Aucune modification significative de ces produits de corrosion anciens n'a été observée. Ils sont constitués de carbonates de fer. Pour rappel, le côté du coupon de fer mis en contact avec le verre avait été poli et était exempt de tout produit de corrosion au démarrage de l'expérience.

⁷⁰ Une seule des analyses a été réalisée (cf. caractérisations AL-ICP-MS élémentaires) aux abords du verre non dopé.

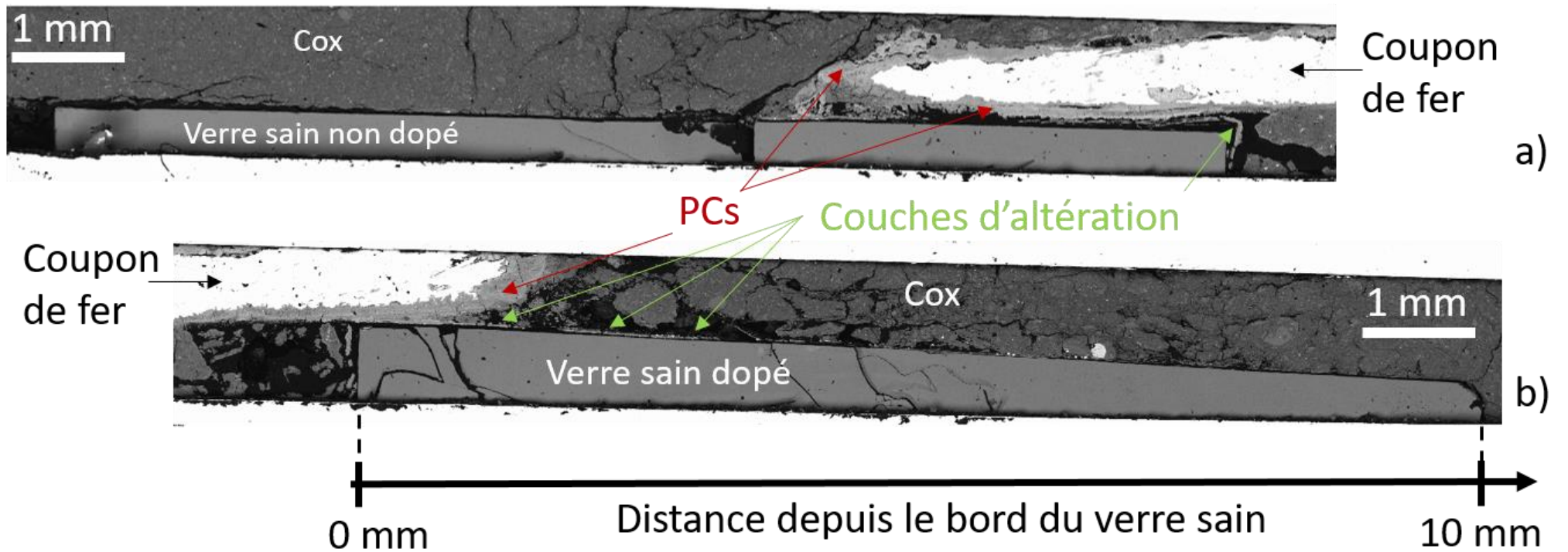


Figure 4-20 : Micrographie MEB de l'expérience intégrale à 6,1 ans vue en coupe transversale (électrons rétrodiffusés) (PCs : Produits de corrosion).

4.2.2 L'interface Verre/Fer

La Figure 4-21 permet de préciser que l'interface Verre/Fer est comprise entre 0 et 1,6 mm. Entre 0 et 1,2 mm, le verre est en regard du fer métallique encore présent, alors que de 1,2 mm à 1,6 mm, le verre est uniquement en regard des produits de corrosion du fer. Cette zone entre 1,2 et 1,6 mm correspond à du fer initialement à l'état métallique, mais corrodé durant l'expérience. L'ensemble des analyses réalisées à l'interface Verre/Fer dans les PCs est positionné sur la Figure 4-21.

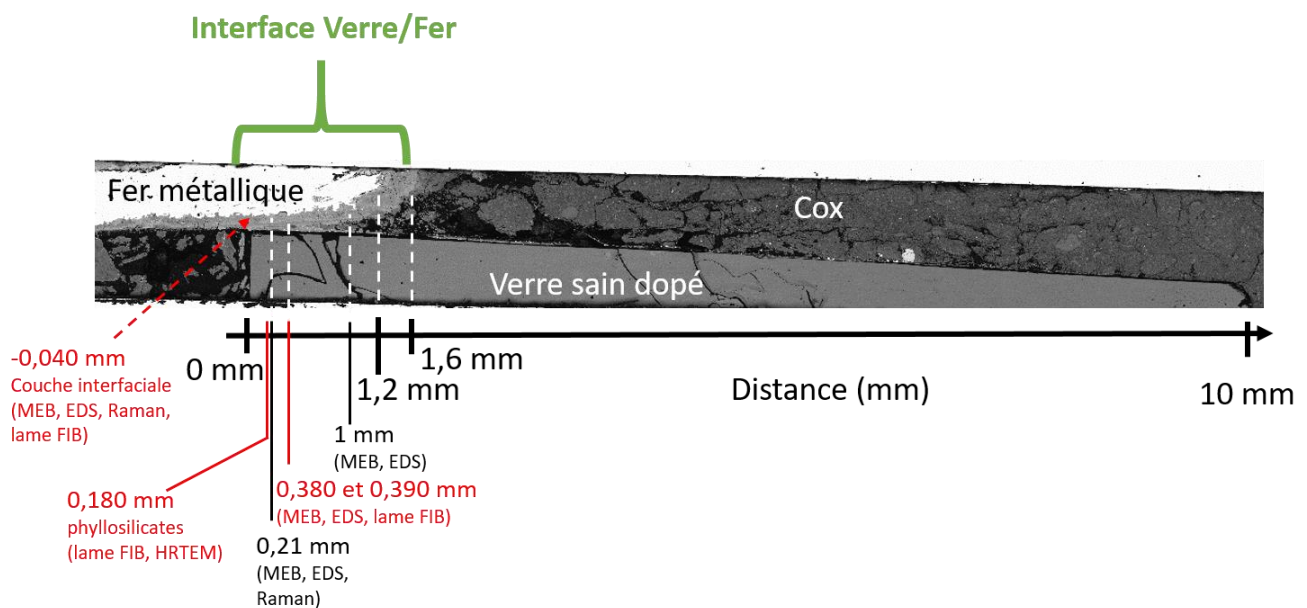


Figure 4-21 : Positionnement des caractérisations réalisées à l'interface Verre/Fer dans les PCs.

4.2.2.1 Description générale de l'interface Verre/Fer

Deux micrographies MEB de l'interface Verre/Fer sont présentées sur la Figure 4-22 (a) et Figure 4-23 (a). Les deux micrographies peuvent être divisées en plusieurs zones : (1) le fer métallique, (2) les produits de corrosion (PCs), (3) un espace interstitiel comblé par des produits d'altération et de l'argilite, (4) la couche d'altération du verre, et (5) le verre sain.

Le fer métallique non corrodé apparaît en haut en blanc sur Figure 4-22. De manière typique pour un fer archéologique, il emprisonne des inclusions de scories formées lors de son élaboration⁷¹. Les inclusions sont constituées par les

⁷¹ car le coupon de fer utilisé dans cette expérience provient d'un clou archéologique du site de

scories provenant de l'étape de réduction du minerai de fer. Ces scories sont formées d'une phase entourant des dendrites (Figure 4-22 (a)). Ces dendrites sont composées d'oxyde de Fe^{II}, la wustite (FeO), alors que la phase englobante est principalement un silicate de fer, la fayalite (Fe₂SiO₄) (Buchwald & Wivel, 1998; Dillmann & L'Héritier, 2007). Le métal est constitué de zones aciérées qui se caractérisent par la présence d'un carbure de fer lamellaire, la cémentite (Fe₃C) (Figure 4-24 (a)). Ces lamelles de cémentite ne sont pas visibles dans le métal sur la figure,⁷² mais on les distingue dans les produits de corrosion, car, contrairement au fer métallique, ils n'ont pas été altérés par les processus de corrosion (voir plus bas).

La surface du fer métallique est recouverte de PCs qui sont composés principalement de Fe, d'O et de Si d'après les cartographies EDS. La présence de scories et de lamelles de cémentite au sein des PCs permet de repérer la surface originelle du métal. En zone externe de cette surface originelle, on identifie une couche spécifique, exempte d'inclusions de scories et de cémentite, mesurant quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, qui est composée majoritairement de Fe, O et Si. Cette couche sera étudiée dans la partie 4.2.2.2, en même temps que les PCs.

Le coupon de verre non altéré est visible au bas de la micrographie MEB. Il est facilement identifiable par analyses chimiques EDS en repérant la composition du verre sain. On retrouve sur la Figure 4-22 (a) les fissures mentionnées précédemment dans la présentation de l'échantillon, probablement dues à la préparation de l'échantillon. De plus, une couche d'altération (CA) horizontale, séparée du verre, est visible sur la micrographie. Qualitativement, cette CA se compose de Fe, Si, O, de Al et de Zr. La couche d'altération sera étudiée en détail dans la partie 4.2.2.3.

Enfin, un espace interstitiel séparant la CA et la surface d'origine du fer métallique est visible sur les micrographies EDS. Son épaisseur varie entre 40 et 200 µm en fonction de la distance PCs/CA. C'est dans cet espace que l'on retrouve la couche externe des PCs. Il est également occupé par la résine, en noir sur les micrographies et/ou l'argilite du Cox. La texture de l'argilite apparaît plus hétérogène que celle des PCs externes. D'après la cartographie EDS, l'argilite contient également des grains contenant principalement du O, Si, Ca et Mg, correspondant à la présence de minéraux non argileux du Cox (Rivard et al.,

Glinet (Normandie, France) vieux de 450 ans.

⁷² il faudrait pour cela réaliser une attaque métallographique au réactif nital, qui risquerait de modifier les produits de corrosion

2015) : par exemple, les grains constitués uniquement de Si et d'O peuvent être assimilés à des grains de quartz. De même les grains uniquement composés de Ca et de O correspondent à la calcite, les agrégats de Mg à des carbonates de magnésium. De plus, les grains semblent être entourés par une matrice composée de Si et d'Al, laissant supposer la présence des minéraux non argileux du Cox (smectites, etc).

La présence de vide (maintenant comblé par la résine) est corrélée à la distance entre les PCs et la CA. Lorsque celle-ci est faible (entre 40 et 100 μm), ce vide initial est absent, au-delà (entre 100 et 200 μm), l'argilite du Cox ne comble pas tout l'espace interstitiel. La présence d'argilite du Cox dans l'espace interstitiel séparant les coupons de verre et de fer provient probablement de la phase de préparation des expériences, quelques grains d'argilite s'étant glissés entre le verre et la face polie du coupon métallique. Ensuite, pendant la réaction, les PCs externes se sont formés jusqu'à atteindre cette argilite.

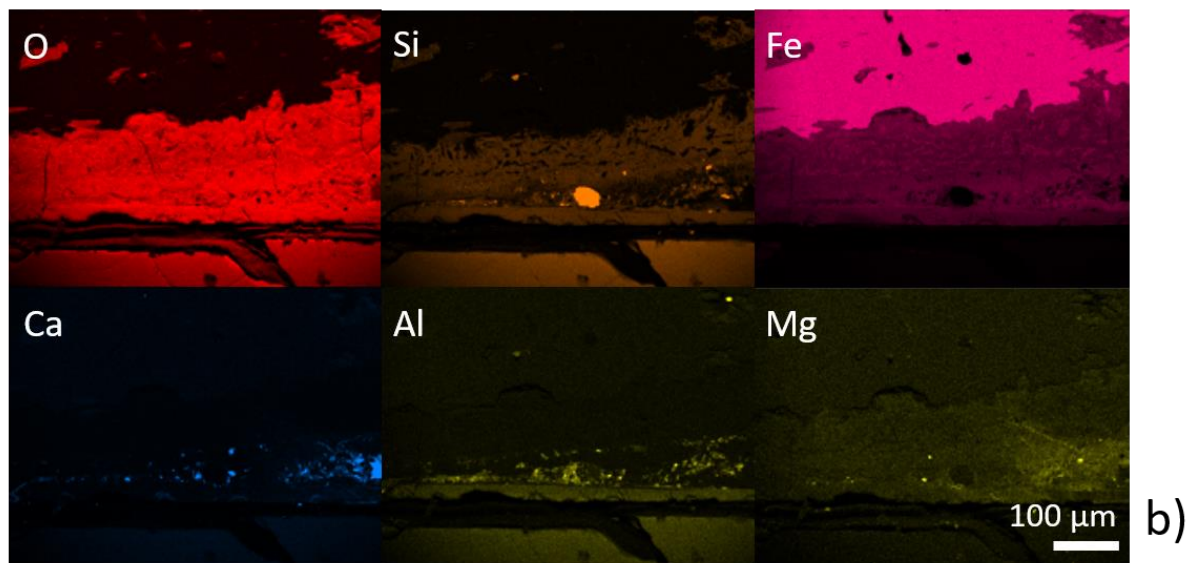
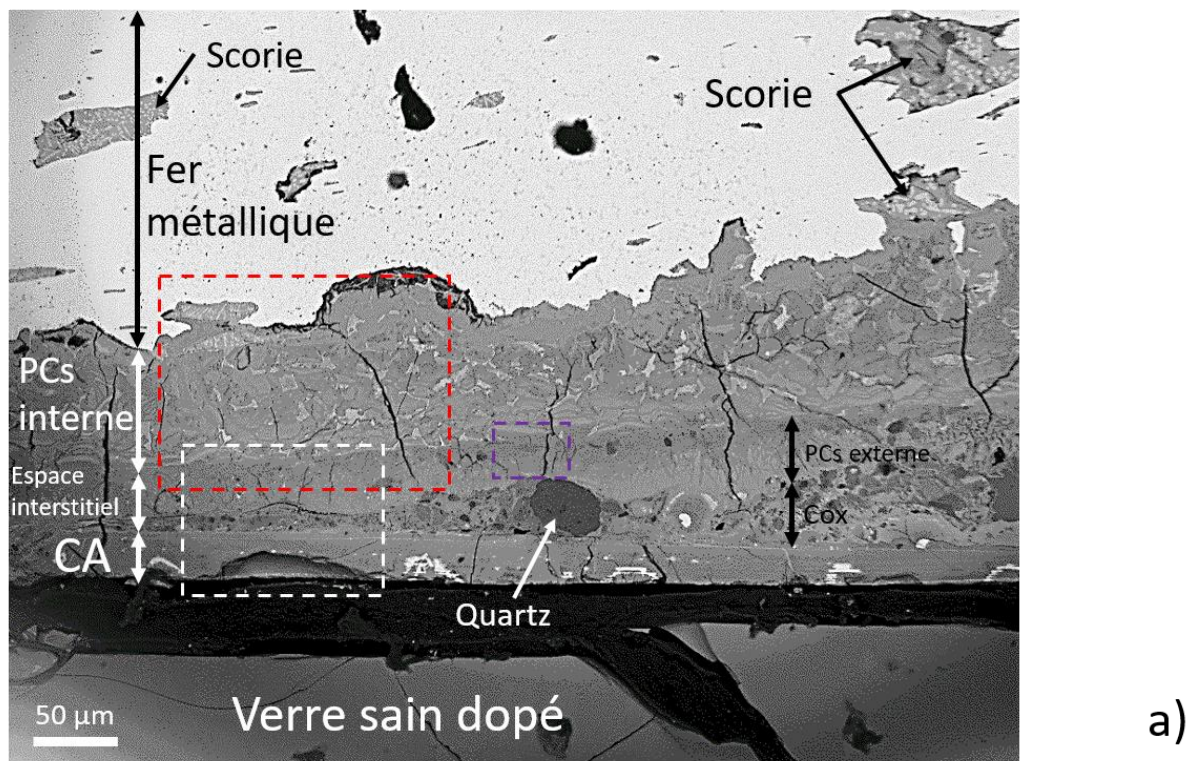


Figure 4-22 : Première micrographie MEB de l'expérience intégrale à 6,1 ans (électrons rétrodiffusés) et micrographies EDS associées (interface Verre/Fer, distance = 0,380 mm). L'encadré en rouge est la zone d'analyse présentée dans la Figure 4-24, l'encadré blanc est présentée dans la Figure 4-39, l'encadré violet correspond à la Figure 4-26.

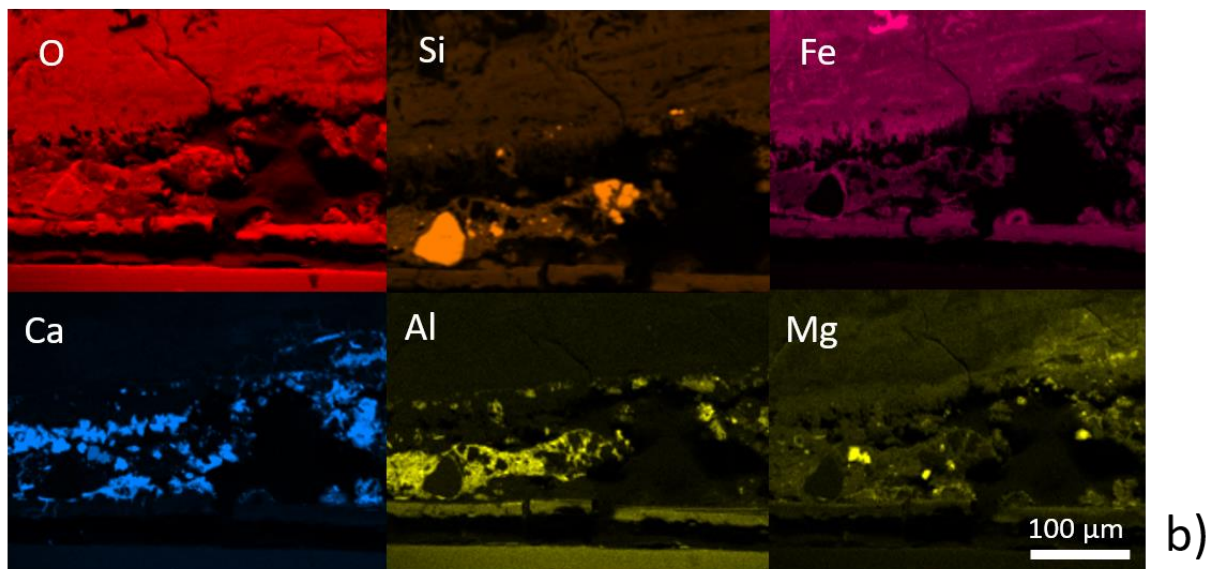
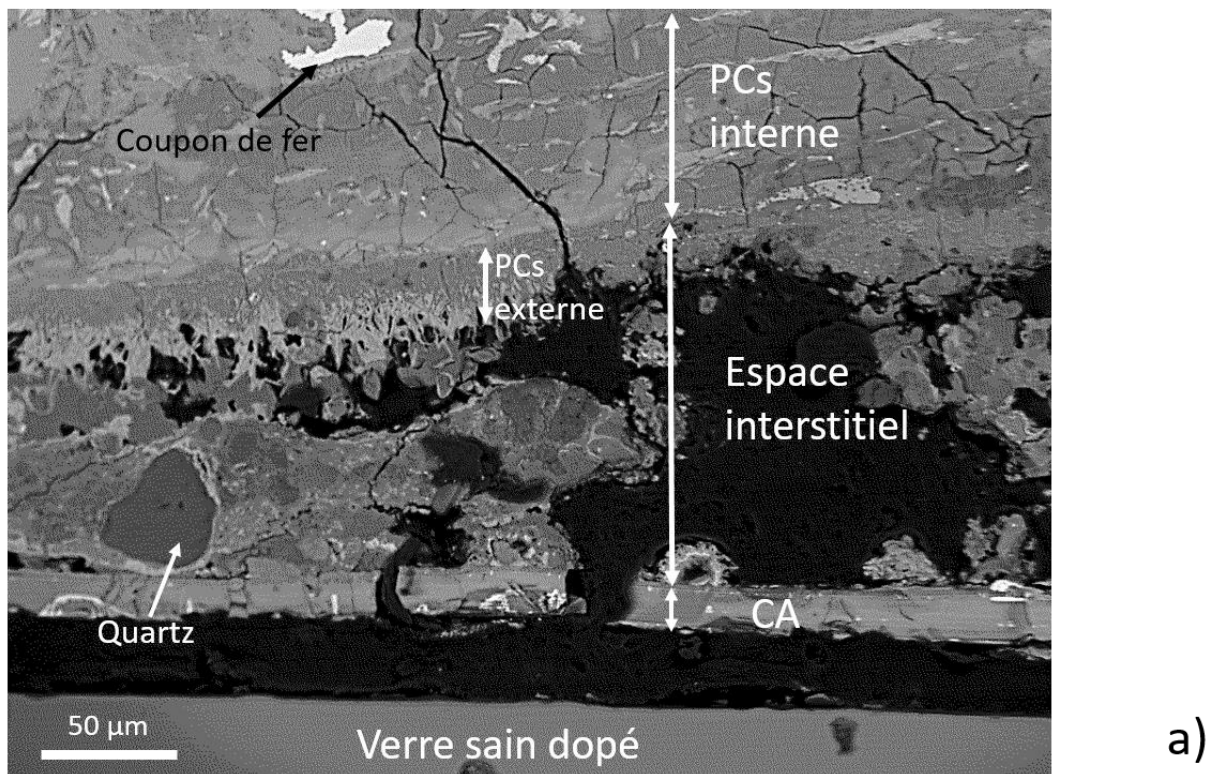


Figure 4-23 : Micrographie MEB de l'expérience intégrale à 6,1 ans (électrons rétrodiffusés) et micrographies EDS associées (interface Verre/Fer, distance = 1 mm).

4.2.2.2 Corrosion du coupon de Fer

4.2.2.2.1 Observation MEB-EDS des PCs

La Figure 4-24 (a) présente une cartographie MEB des PCs à l'interface Verre/Fer. Comme mentionné précédemment, des inclusions de scories et de la cémentite sont visibles en zone interne. La présence de ces phases permet d'identifier la surface d'origine du fer et de différencier les PCs internes qui se sont formés au détriment du métal, des PCs externes dépourvus de cémentite et d'inclusions et qui ont donc précipité dans l'espace interstitiel. Les PCs internes mesurent 92 μm d'épaisseur en moyenne ($\sigma=19 \mu\text{m}$, 31 mesures, Figure 4-25 (a)). Les PCs externes mesurent 31 μm d'épaisseur en moyenne ($\sigma=8 \mu\text{m}$, 39 mesures, Figure 4-25 (b)). Les cartographies EDS présentés sur la Figure 4-24 (b) mettent également en évidence la présence d'un liseré sub-micrométrique à l'interface PCs internes/PCs externes, enrichi en Zn, S, Fe et O^{73} . Ce liseré délimite donc la surface d'origine du fer. La Figure 4-26 en présente une vue à plus fort grandissement.

D'après les cartographies EDS dans les PCs internes (Figure 4-24 (b)), deux types de phases peuvent être identifiées : (1) celles dépourvues de Si, dans lesquelles uniquement le Fe et l'O ont été détectés, principalement localisées le long du substrat métallique (en haut à droite de la cartographie et Tableau 4-5), et (2) des phases pour lesquelles du Si a également été détecté. Les PCs contenant du Si contiennent en masse 44% de Fe, 37% de O, 14% de Si et 2,8% de S. Les PCs dépourvus de Si contiennent, 60% de Fe, 36% de O, et 1,5% de S (Tableau 4-5).

⁷³ Néanmoins, les teneurs massiques en Zn, S, Fe et O ne sont pas connues, car l'épaisseur sub-micrométrique du liseré ne permet pas à l'EDS de l'analyser.

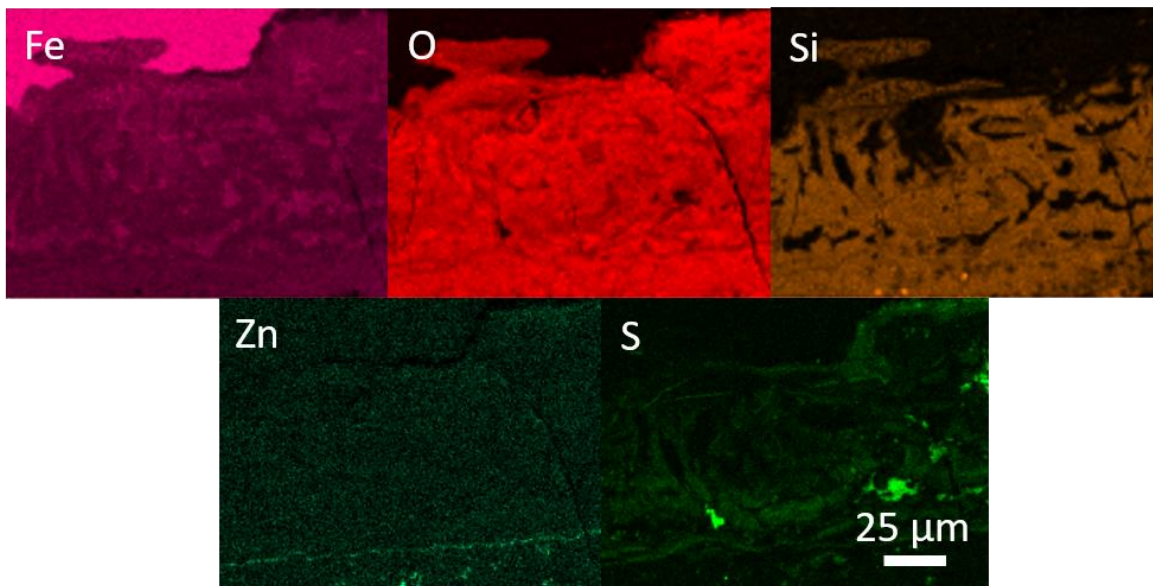
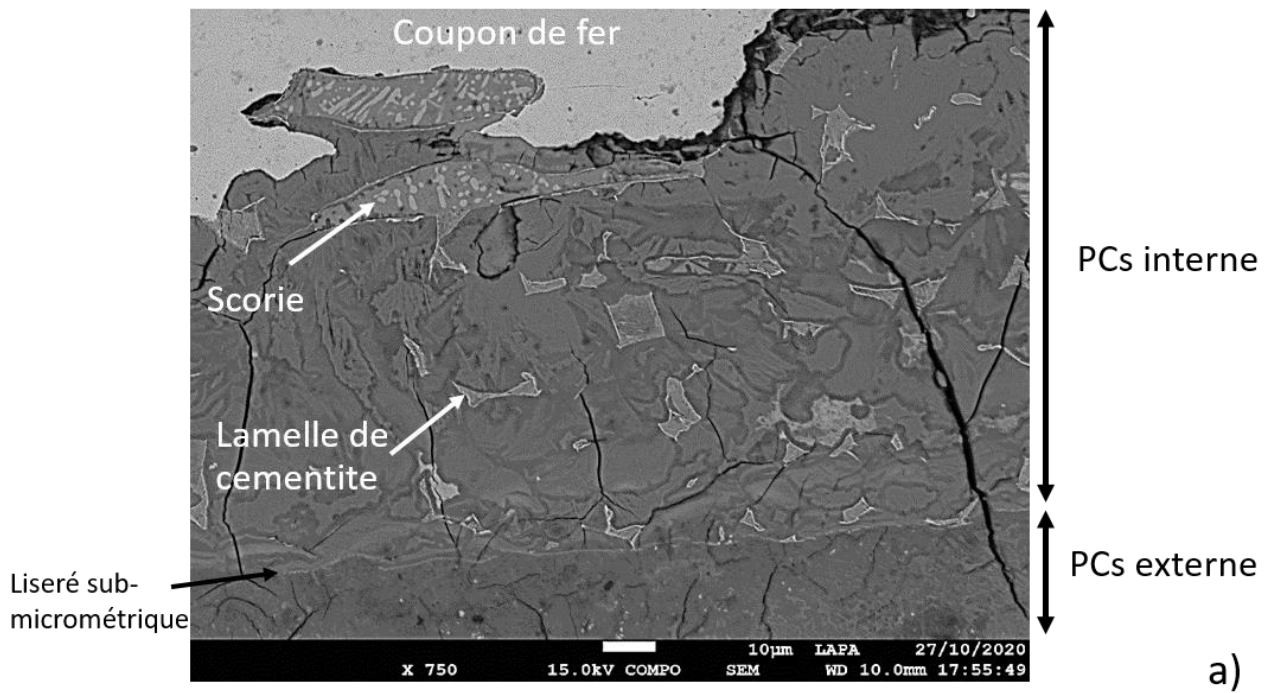
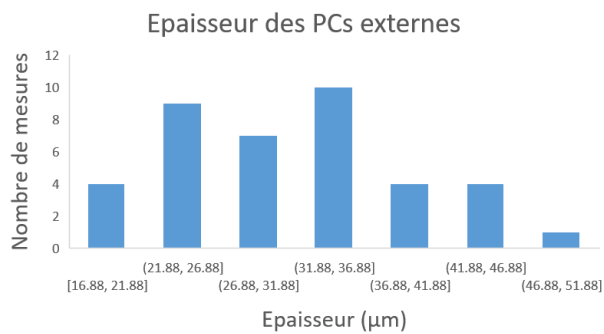
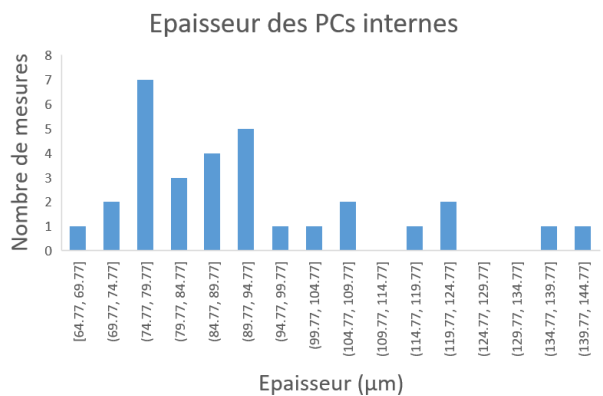


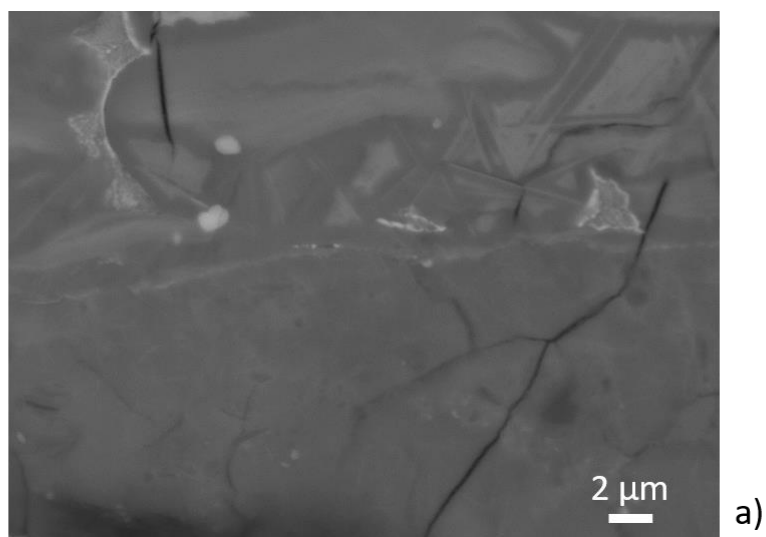
Figure 4-24 : Micrographie MEB rétrodiffusée des PCs interne à l'interface Verre/Fer (a) et cartographies EDS associées (b). La localisation de cette analyse est présentée sur la Figure 4-22 (Distance = 0,210 mm).



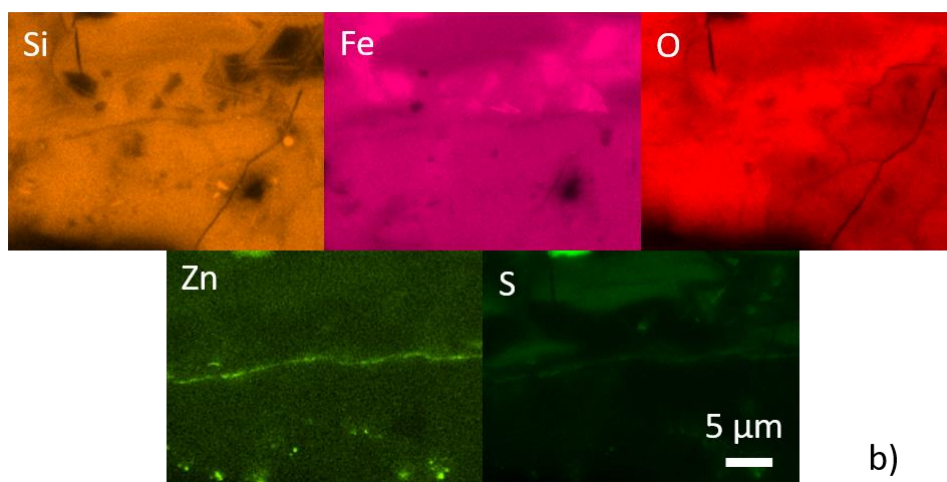
a)

b)

Figure 4-25 : Histogrammes des mesures d'épaisseur des PCs internes (a) et des PCs externes (b).



a)



b)

Figure 4-26 : Micrographie MEB rétrodiffusée dans le liseré séparant les PCs internes des PCs externes (a), et cartographies EDS associées (b) (distance = 0,390 mm).

Tableau 4-5 : Composition déterminée par EDS du précipité externe sur les PC, des PC avec du Si, des PC dépourvus de Si, et de la couche interfaciale (n.q. : non quantifiable).

(% massique)	PCs externe	PCs interne contenant du Si	PCs interne dépourvu de Si	Couche interfaciale
Fe	43%	44%	60%	73%
O	40%	37%	36%	23%
Si	13%	14%	n.q.	n.q.
S	n.q.	2,8%	1,5%	n.q.
Autres	4%	2,2%	2,5%	4%

Les observations MEB ont également mis en évidence la présence d'une fine couche d'environ 1 μm d'épaisseur composée de Fe et d'O mais de composition différente à l'interface avec le fer métallique (Figure 4-27). Elle n'est pas visible tout le long de l'interface à cette échelle d'observation. L'EDS indique qu'elle est composée de 73% de Fe et 23 % d'O (%massique, Tableau 4-5).

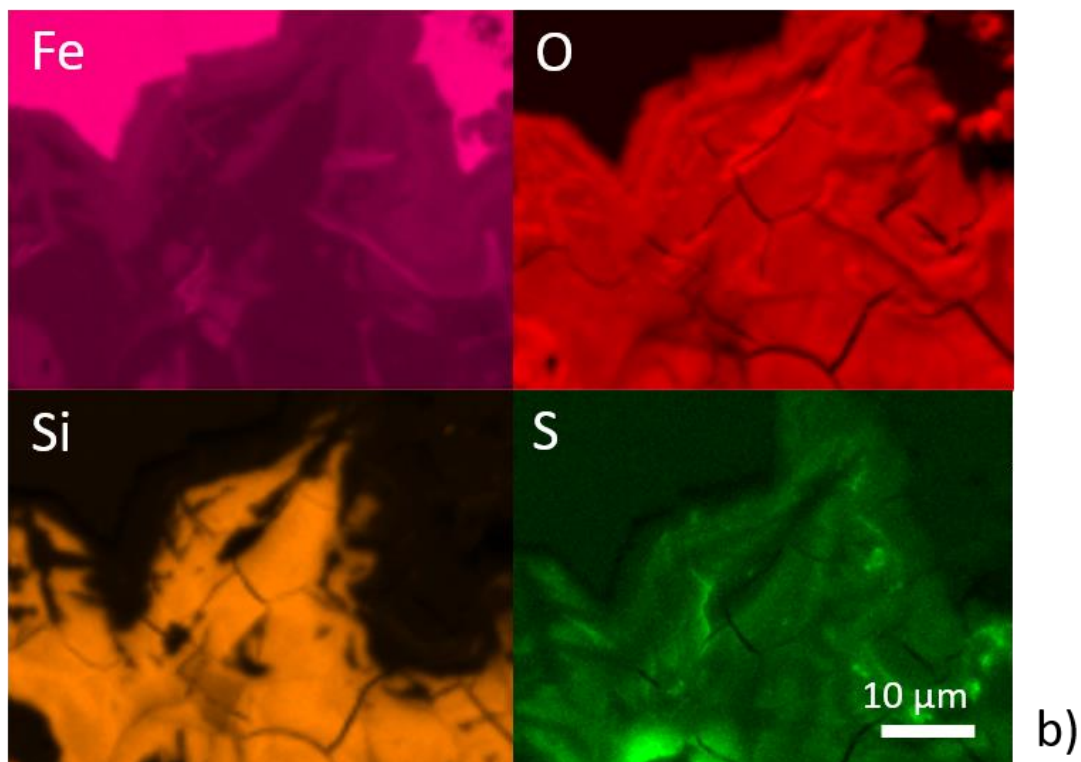
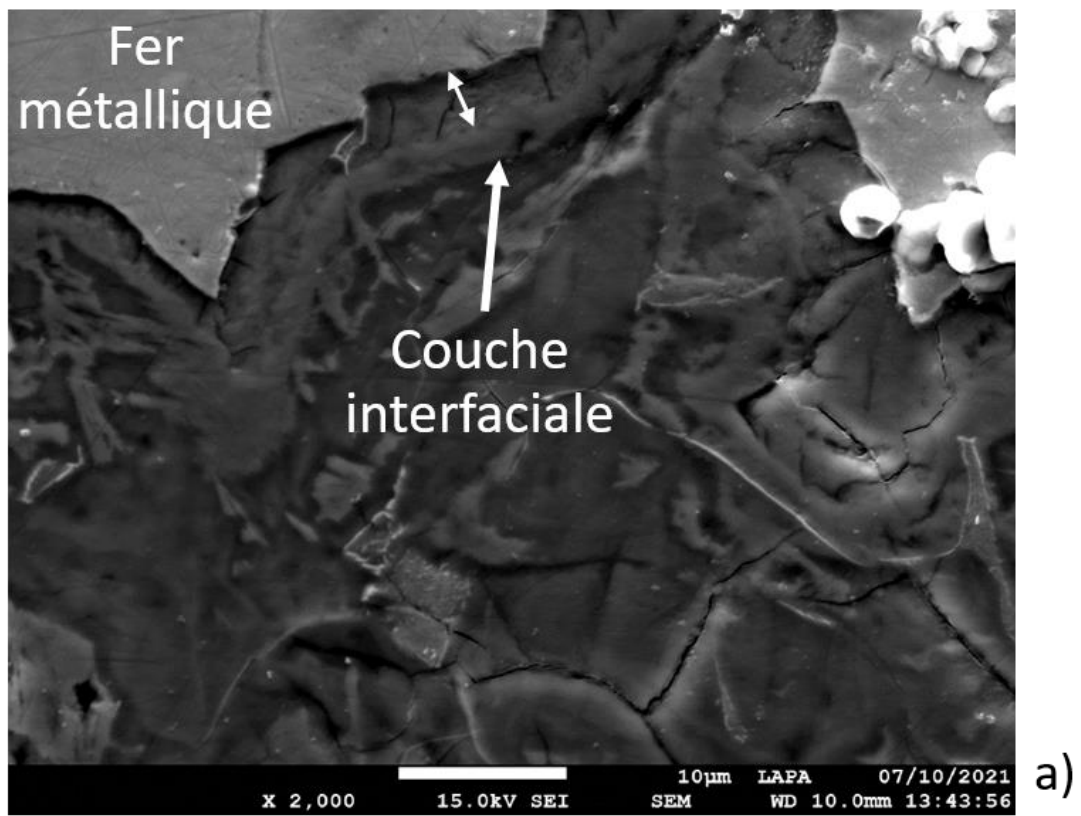


Figure 4-27 : Micrographie en électrons rétrodiffusés de la couche interfaciale (a), et cartographies EDS associées (b) (Distance = -0,04 mm).

4.2.2.2.2 Analyses microstructurale des PCs

Le spectre de la Figure 4-28 (a) a été obtenu par spectroscopie Raman dans les PCs internes dépourvus de Si. Il est attribué à la chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$). En effet, le pic intense à 1070 cm^{-1} lié aux carbonates est à une position caractéristique de cette phase. On retrouve également d'autres pics de la chukanovite à 726 cm^{-1} , 683 cm^{-1} et 382 cm^{-1} (Azoulay et al., 2013, 2014; Leon et al., 2017; Michelin et al., 2015; Rémazeilles & Refait, 2009; Saheb et al., 2008, 2011). Le pic visible à 296 cm^{-1} pourrait être dû à la présence de sulfures de fer comme la mackinawite (FeS) (Necib et al., 2016).

Un second spectre Raman (Figure 4-28 (b)) a été acquis dans la couche interfaciale, entre le fer métallique et les PC. Les deux pics à 720 et 620 cm^{-1} laissent supposer la présence de maghémite⁷⁴ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Bellot-Gurlet et al., 2009; Bouchar et al., 2013; De Faria et al., 1997; Leon et al., 2017; Neff et al., 2006). Cependant, le pic des carbonates à 1085 cm^{-1} indique également la présence de sidérite (FeCO_3) (Buzgar & Ionut Apopei, 2009; Neff et al., 2004; Rull et al., 2004). Ce pic apparaît également à cette position lors de présence de calcite (CaCO_3), cependant le Ca n'a pas été détecté par EDS. Ce signal de carbonate correspond vraisemblablement au fait que la zone d'interaction du laser du Raman est de taille légèrement plus importante que la couche interfaciale analysée, constituée, de maghémite.

Aucun spectre exploitable n'a pu être obtenu ni dans les PCs internes contenant du Si, ni les PCs externes. Il semble difficile de caractériser les silicates de fer par cette technique. Ceci peut être expliqué par le fait que les phases silicatées, qui sont en particulier des argiles, sont difficilement identifiables (Gates, W. P.; Kloprogge, J. T.; Madejova, J.; Bergaya, 2010), malgré que les phyllosilicates aient des spectres caractéristiques.

⁷⁴ Notons que les deux pics à 350 et 520 cm^{-1} n'ont pas été identifiés.

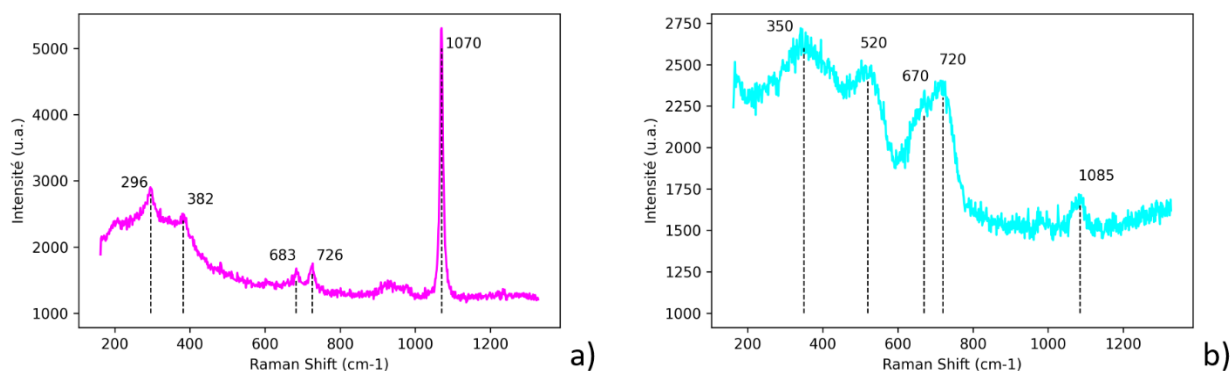


Figure 4-28 : Spectre Raman dans les PCs internes dépourvus de Si (a) et dans la couche interfaciale (b) (longueur d'onde du laser : 532 nm) (distance = 0,284 mm (a) et distance = -0,013 mm (b)).

4.2.2.2.3 Analyses nanométriques des PCs

Différentes analyses nanométriques (HTREM et STXM) ont été réalisées dans les PCs du fer (PCs dépourvus de Si, PCs contenant du Si, PCs externes, et couche interfaciale). Une lame FIB de 100 nm d'épaisseur a été taillée à l'interface PCs internes/Fer métallique (Figure 4-29). Cette lame permet de visualiser les différents produits de corrosion. On y retrouve les zones de silicates de fer et de carbonates de fer plutôt organisés en phases rectilignes/en aiguilles, et la couche interfaciale. La Figure 4-30 présente quant à elle, une lame FIB affinée à 1 μm de l'interface PCs interne/PCs externe mettant en évidence le liseré sub-micrométrique, délimitant la surface d'origine du coupon de fer.

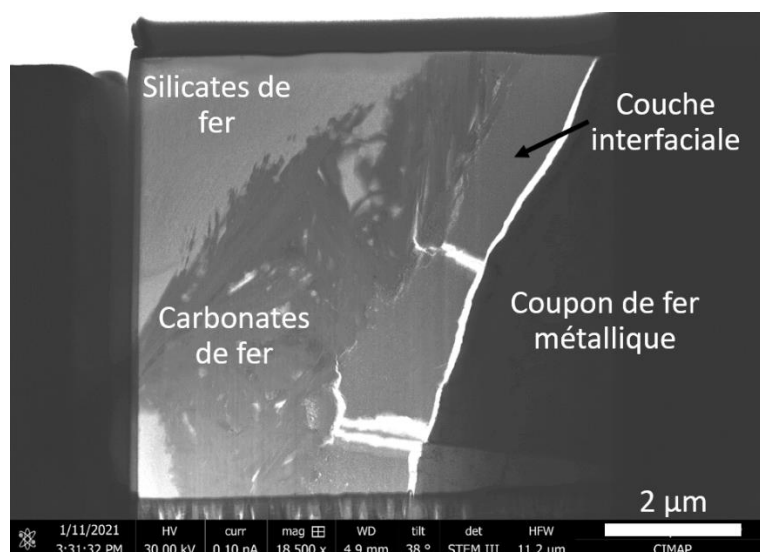


Figure 4-29 : Micrographie STEM BF de la lame FIB affinée à 100 nm à l'interface Fer/PCs interne, affinée à 100 nm (Distance = -0,060 mm).

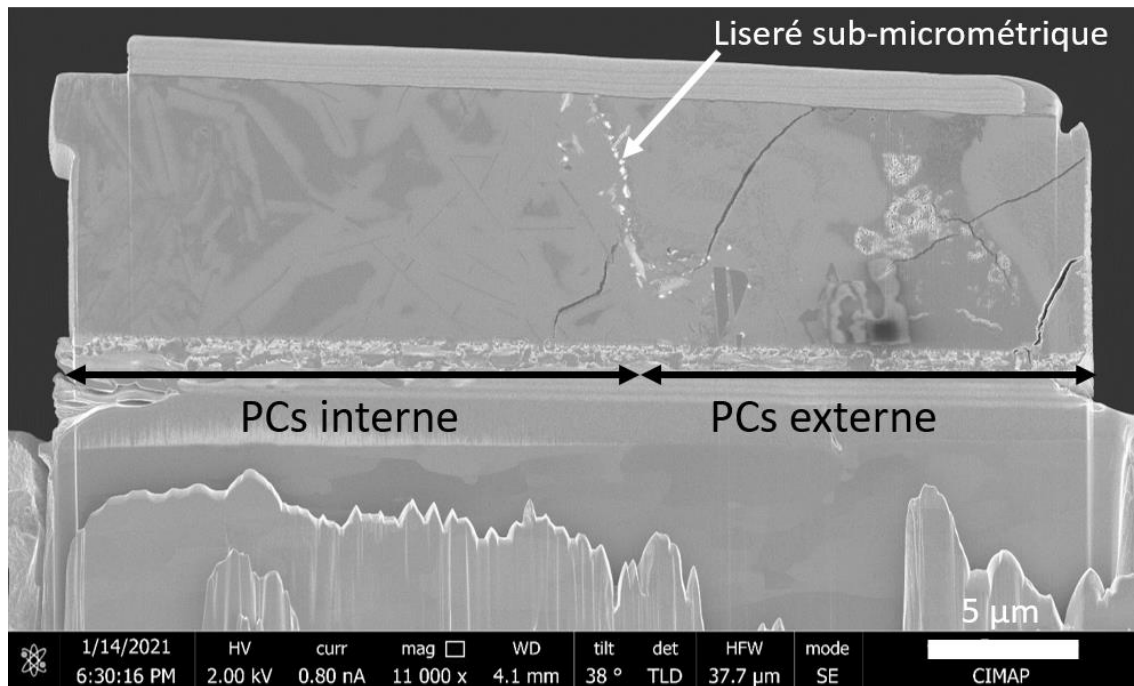


Figure 4-30 : Lamme FIB affinée à 1 μm à l'interface PCs interne/PCs externe, après 6,1 ans (Distance = 0,310 mm).

- **Caractérisations par HRTEM**

Des analyses par HRTEM ont été réalisées pour étudier les silicates dans les PCs. La littérature indique que des phases relativement cristallisées et organisées en feuillets sont ont pu être détectées dans les PCs contenant du Si, et sont caractéristiques des phyllosilicates (*Handbook of Clay Science (Second Edition)*, 2013; Caner, 2011; Carrière, Mercier, et al., 2019). La distance séparant les feuillets permet de déterminer le type de phyllosilicates présents (feuillets 2:1, feuillets 1:1, ou feuillets 2:1:1) (*Handbook of Clay Science (Second Edition)*, 2013). Cette distance dite interréticulaire varie également avec l'état d'hydratation du type de phyllosilicate étudié (Caner, 2011), car certains phyllosilicates peuvent incorporer des molécules d'eau dans leur espace interfoliaire.

La Figure 4-31 présente les silicates de fer en feuillets identifiés dans les phases contenant du Si dans les PCs externes (a) et dans les PCs internes (b). Elles semblent être organisées en feuillet, ce qui indique la présence de phyllosilicates. Cependant ils semblent mal cristallisés. Dans les PCs internes, les distances interréticulaires des phyllosilicates de fer mesurent en moyenne 7,8 Å ($\sigma=1,1$ Å, médiane = 7,6 Å, 35 mesures), et dans les PCs externes 7,5 Å ($\sigma=0,4$ Å, médiane = 7,5 Å, 26 mesures) (Figure 4-32). Cela est en accord avec les distances interréticulaires données pour des feuillets 1 :1, c'est-à-dire des phyllosilicates du

groupe des serpentines (*Handbook of Clay Science (Second Edition)*, 2013; Osacký et al., 2010; Rivard, 2011; Rivard et al., 2015; Wilson et al., 2006). Notons que la faible cristallinité des phyllosilicates peut impacter la précision de ces mesures. De plus, ces silicates de fer ne sont pas stables sous le faisceau d'électrons MET, c'est-à-dire qu'ils s'amorphisent lors de de la mise au point et de l'analyse.

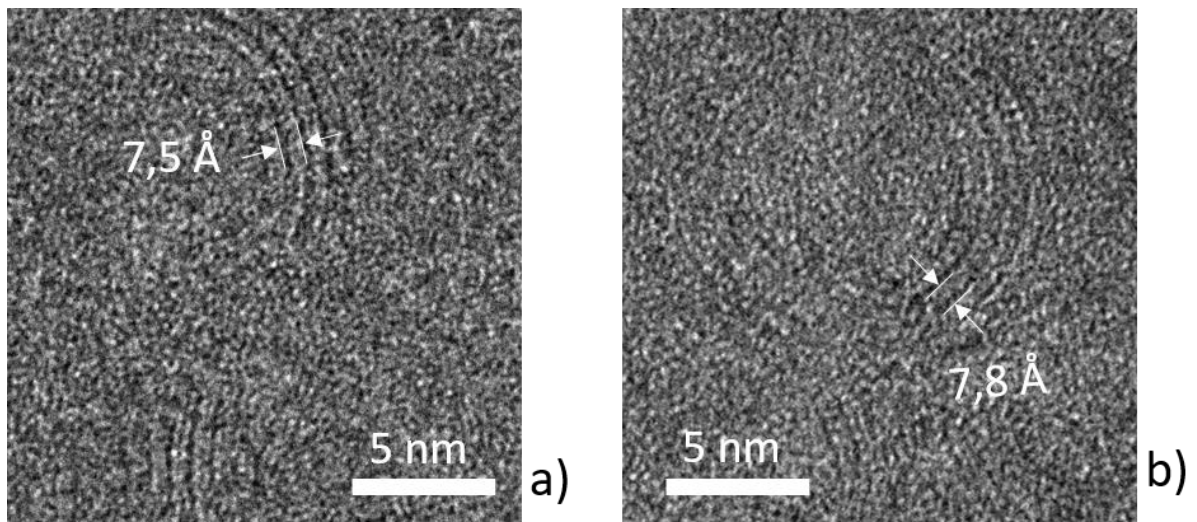


Figure 4-31 : Distances interréticulaires des phyllosilicates de fer mesurées par HRTEM dans les PCs externes PC (a) et dans les PCs internes contenant du Si (après 6,1 ans) (distance = 0,180 mm).

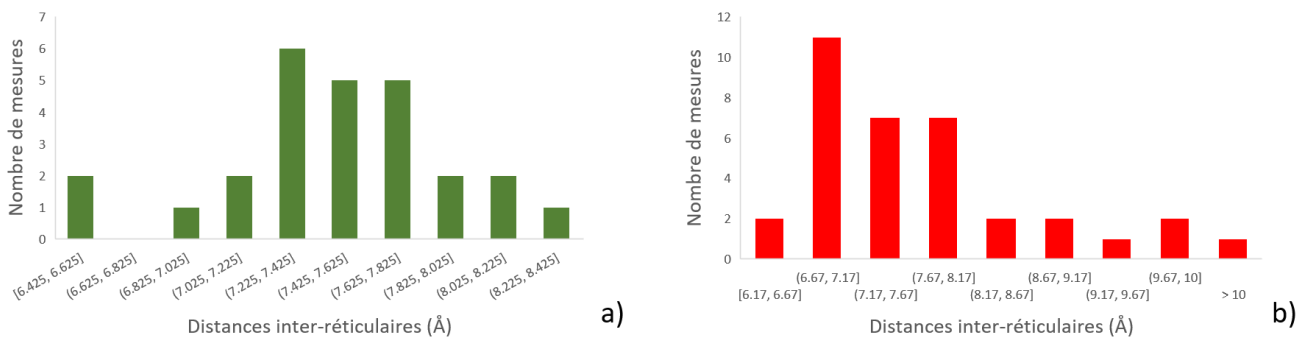


Figure 4-32 : Histogrammes des mesures des distances interréticulaires effectuées dans les PCs externes (a) et dans les PCs internes contenant du Si (b) (après 6,1 ans) (distance = 0,180 mm).

- **Caractérisations STXM**

Différentes caractérisations par STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy) ont été réalisées dans les PCs. Deux seuils ont été étudiés : le seuil L du Fer et le

seuil K du Si. Le STXM au seuil L du Fe permet de déterminer la valence du fer de la phase étudiée. L'intensité relative des pics L_{3-a} et L_{3-b} permet de déterminer quantitativement la valence du fer associée au spectre (Bourdelle et al., 2013; Dynes et al., 2006; Michelin, Drouet, et al., 2013). La Figure 4-33 présente les spectres obtenus au seuil L du fer dans les PCs externes (a), dans les PCs internes (b) de silicates de fer, dans les PCs internes dépourvus de Si (c) et dans la couche interfaciale (d). Chacun des spectres présentés a été ajusté par combinaisons linéaires de références de Fe^{II} et Fe^{III} , respectivement la sidérite et la maghémite. Le résultat de la combinaison linéaire permet d'approcher la valence du fer dans chacune des phases (cf. partie Méthodologie). Pour chacun des spectres STXM, la combinaison linéaire résultante a été tracée sur la Figure 4-33, et le ratio Fe^{II}/Fe^{III} est indiqué. Ces résultats suggèrent que les silicates de fer présentent une valence mixte, avec une majorité de Fe^{III} : les PCs internes contenant du Si contiennent 84% de Fe^{III} , et les silicates de fer présents dans les PCs externes sont à 79% composés de Fe^{III} . Au contraire, la valence des carbonates (i.e. des PCs internes dépourvus de Si) est majoritairement en Fe^{II} (70% Fe^{II} et 20% Fe^{III}). Enfin, le spectre STXM (Figure 4-33 (d)) obtenu dans la couche interfaciale est à 98,4% composé de Fe^{III} . Cela est en accord avec les résultats des caractérisations par spectroscopie Raman pour lesquels la maghémite a été identifiée dans la couche interfaciale et la chukanovite dans les PC dépourvus de Si.

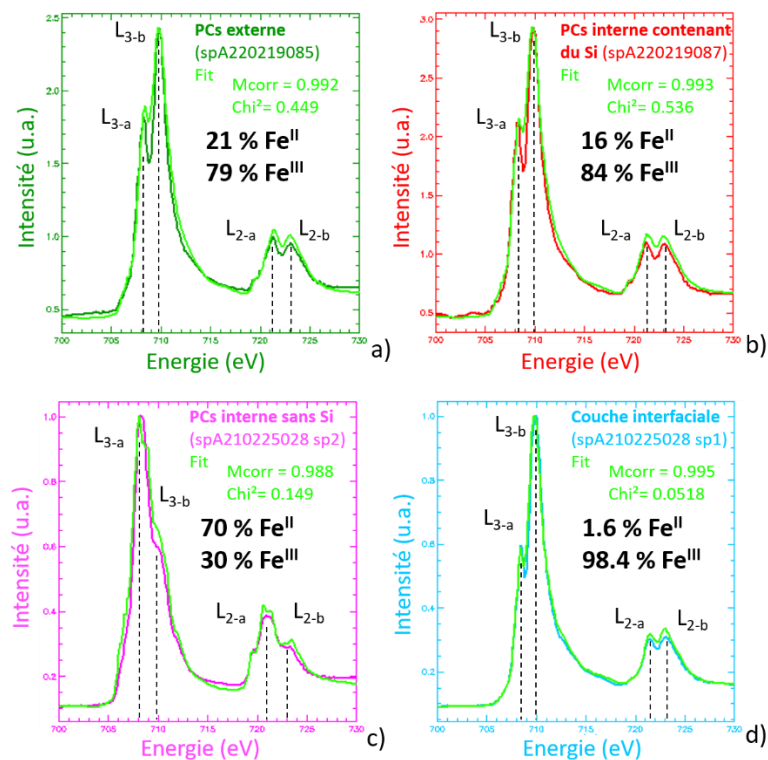


Figure 4-33 : Spectres STXM au seuil L du Fer, obtenus dans les PCs externes de silicate de fer (a), les PCs interne contenant du Si (b), les PCs internes dépourvus de Si (c) et la couche interfaciale (d) (après 6,1 ans) (Distance = 0,130 mm (a et b), distance = 0,060 mm (c et d)).

Les caractérisations STXM au seuil K du Si permettent d'étudier l'organisation des silicates de fer à moyenne distance, car cette technique sonde l'environnement chimique des atomes de Si jusqu'à 5 ou 6 Å (Cabaret et al., 2001; Levelut et al., 2001; Ligny et al., 2009).

La Figure 4-34 présente les spectres obtenus dans les silicates de fer dans les PCs internes contenant du Si (rouge) et les PCs externes (vert). Ces spectres obtenus sont malheureusement très bruités. Cela pourrait provenir de la trop faible épaisseur des lames FIB dont le volume analysé ne contiendrait pas assez de silicium. De plus le spectre obtenu dans les PC externes présente un décrochement à 1864 eV dû à de mauvaises conditions expérimentales. Malgré la mauvaise qualité des spectres, il est cependant possible de voir que les deux spectres présentent des intensités différentes sur les pics C et D. Cela indique que l'environnement chimique Si à moyenne distance est différent.

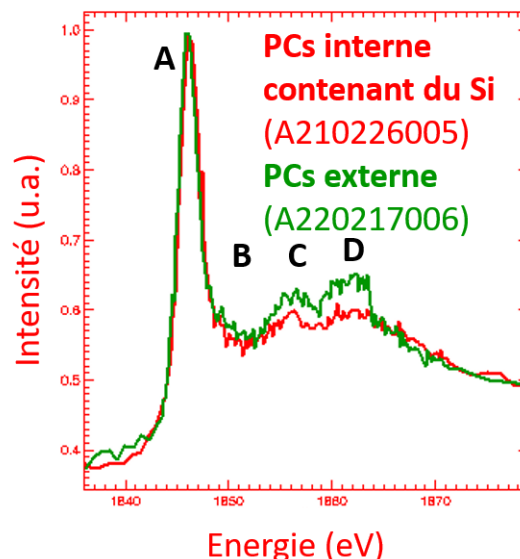


Figure 4-34 : Spectres STXM au seuil du Si obtenus dans les PCs internes contenant du Si (rouge) et dans les PCs externes de silicates (vert), après 6,1 ans. (Note : le décrochement à 1864 eV sur le spectre des PCs externes n'est pas dû à la phase analysée. Le spectre de référence (10) dans le vide présente le même décrochement) (distance = 0,310 mm).

Pour rappel, les distances interréticulaires mesurées par HRTEM dans les PCs externes de silicates et dans les PCs internes contenant du Si, suggèrent que les phases étudiées sont des serpentines (7,5 Å et 7,8 Å respectivement). Les deux spectres ont donc été comparés à des spectres de serpentines de référence contenant du fer (berthierine, greenalite, et cronstedtite) (Carrière, Dillmann, et al., 2019). Les comparaisons sont présentées sur la Figure 4-35 pour la berthierine et la greenalite. Les comparaisons avec la cronstedtite ne sont pas présentées ici,

car clairement incompatibles avec les spectres expérimentaux.

Le spectre obtenu dans les PCs internes contenant du Si s'accorde bien avec la greenalite et la berthierine avec des coefficients de corrélation de 0,987 et 0,989 (Figure 4-35 (b)). La greenalite modélise moins bien les pics B et C du spectre expérimental comparé à la berthierine. Cela laisse supposer que la phase présente dans les PCs contenant du Si est proche de la berthierine.

Malheureusement, le spectre expérimental obtenu dans les PCs externes de silicates est difficilement analysable (Figure 4-35 (a)) notamment à cause du décrochement à 1864 eV. Il semble en tout état de cause incompatible avec la berthierine ou la greenalite.

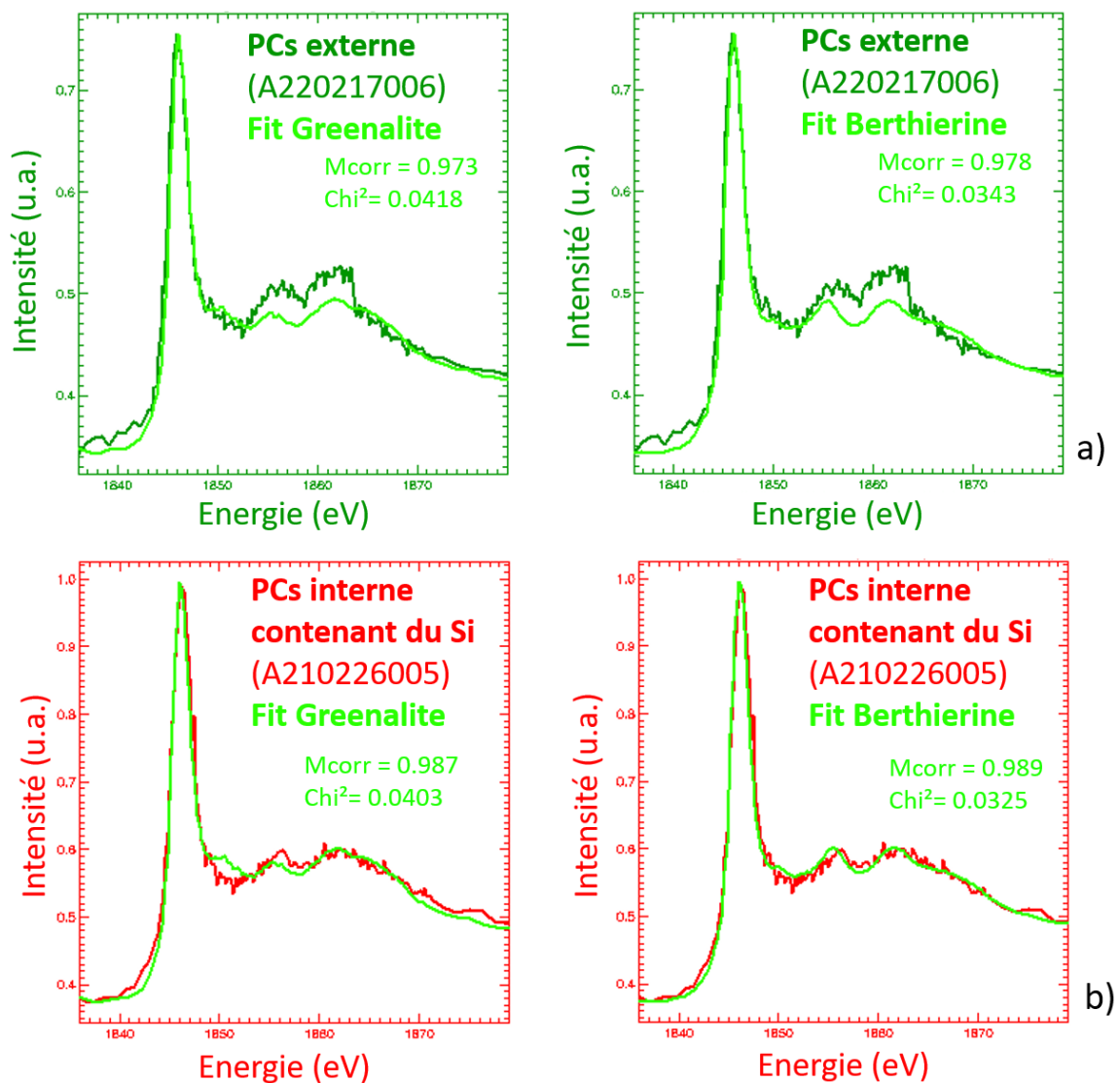


Figure 4-35 : Spectres STXM au seuil du Si dans les PCs internes contenant du Si (a) et dans les PCs externes de silicates (b), comparés avec des serpentines de référence (greenalite et berthierine).

Des ajustements par combinaisons linéaires ont été également effectués avec les références de smectites, et principalement avec la nontronite Garfield, car dans les PCs de la première échéance à 2,5 ans, Carrière avait mis en évidence des smectites riches en Fe^{III} , assimilées à des nontronites (Carrière et al., 2021). Les meilleures combinaisons linéaires avec des nontronites sont présentées dans la Figure 4-36, ce sont des mélanges de nontronite et de SiO_2 amorphe. À l'instar des combinaisons avec les serpentines, le spectre dans les PCs externes est difficilement modélisable à cause de son décrochement vers 1864 eV (Figure 4-36 (a)). Cependant le spectre expérimental dans les PCs internes contenant du Si est relativement bien modélisé avec un mélange de 89% de nontronite et 11% de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ (Figure 4-36 (b)). Le coefficient de corrélation de 0,993 est même légèrement supérieur à celui de la modélisation avec la berthierine (0,989, Figure 4-35 (b)). Néanmoins, ce résultat ne s'accorde pas avec les distances interréticulaires de 7,8 Å mesurées par HRTEM, validant plutôt la modélisation avec la présence de serpentine, et non de smectite comme la nontronite.

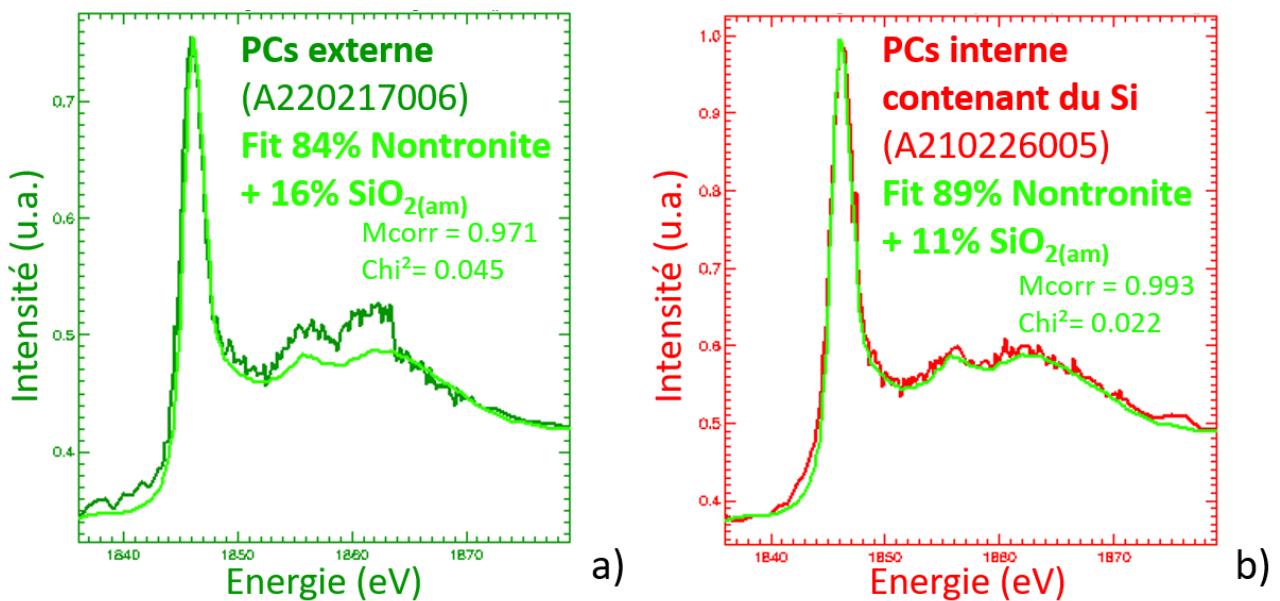


Figure 4-36 : Spectre STXM au seuil du Si modélisés avec un mélange de nontronite et de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$, comparés aux spectres expérimentaux dans les PCs externes (a) et dans les PCs internes contenant du Si (b).

4.2.2.2.4 Analyses isotopiques dans les PCs, et transport du fer au sein du système

Une analyse isotopique a été réalisée par TOF-SIMS dans les PC pour déterminer l'origine du Fe et du Si dans les silicates de fer des PCs internes⁷⁵. Rappelons que le verre sain a été dopé, pour rappel, 50% en ²⁹Si et 100% en ⁵⁷Fe⁷⁶ (Tableau 4-6).

Au sein des PCs internes contenant du Si, le Fe est à l'abondance naturelle (91% ⁵⁶Fe, 6% de ⁵⁴Fe et 3% de ⁵⁷Fe Tableau 4-6). Dans l'expérience intégrale deux sources de fer existent: premièrement la corrosion du fer métallique, et deuxièmement le verre sain qui contient 2,91% massique de Fe₂O₃. Par conséquent, ce résultat obtenu par isotopie indique, comme attendu, que la source principale de Fe dans le système est le fer métallique⁷⁷.

Le rapport isotopique du Si est en revanche différent de l'abondance naturelle (Tableau 4-6). Les PCs internes contenant du Si, ont un enrichissement en ²⁹Si de 17%, avec 81% de ²⁸Si et 2% de ³⁰Si. Ce résultat indique, qu'une partie du Si des PCs internes provient de l'altération du coupon de verre dopé.

Par un système de deux équations à deux inconnues (Équation 8), il est possible d'estimer la part de Si provenant du verre sain et de la solution. Les variables $^{29}\text{Si}_{\text{PCs avec Si}}$, $^{29}\text{Si}_{\text{VS}}$, $^{29}\text{Si}_{\text{sol}}$ sont respectivement les teneurs en ²⁹Si dans les PCs internes contenant du Si, dans le verre sain et dans la solution⁷⁸. Les variables $^{28}\text{Si}_{\text{PCs avec Si}}$, $^{28}\text{Si}_{\text{VS}}$, $^{28}\text{Si}_{\text{sol}}$ sont respectivement les teneurs en ²⁸Si dans les PCs internes contenant du Si, dans le verre sain et dans la solution. Les variables x_{VS} et x_{sol} sont des coefficients qui déterminent les contributions respectives du verre sain et de la solution au Si contenu dans les PCs internes. Le résultat indique que 25% du Si des PCs internes provient du verre sain, alors que 75% du Si provient de la solution.

Le Si des PCs internes provient donc de deux sources distinctes (verre sain et solution) alors que le Fe provient uniquement du coupon de fer métallique.

⁷⁵ Aucune différence d'isotopie n'a été identifiée entre les PCs internes et PCs externes.

⁷⁶ Il a été vérifié que le coupon de fer métallique est bien à l'abondance naturelle, avec 91,66% de ⁵⁶Fe, 2,86% de ⁵⁴Fe et 2,2% de ⁵⁷Fe.

⁷⁷ C'est assez logique étant donné que les PCs mesurent une centaine de micromètres d'épaisseur (et sont majoritairement composés de Fe), alors que le verre est altéré au maximum sur une vingtaine de micromètres (avec très peu de Fe dans sa composition).

⁷⁸ On considère dans cette approche que la solution est à l'abondance naturelle.

$$\text{Équation 8 : } S_{PC \text{ avec Si}} = \begin{cases} 29Si_{PCs \text{ avec Si}} = x_{VS} * 29Si_{VS} + x_{sol} * 29Si_{sol} \\ 28Si_{PCs \text{ avec Si}} = x_{VS} * 28Si_{VS} + x_{sol} * 28Si_{sol} \end{cases}$$

$$\text{donc } = \begin{cases} x_{VS} = 25 \% \\ x_{sol} = 75 \% \end{cases}$$

Tableau 4-6 : Isotopies du Si ($\pm 2\%$) et du Fe ($\pm 0.2\%$) déterminées par Tof-SIMS dans le VS, le fer métallique, les PCs internes contenant du Si (Interface Verre/Fer après 6.1 ans). Abondances naturelles d'après (Poitrasson 2017) et (Dauphas and Rouxel 2006).

	Verre sain	PCs interne contenant du Si	Fer métallique	Abondance naturelle
$^{28}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	44	81	-	92,23
$^{29}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	54	17	-	4,67
$^{30}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	2	2	-	3,10
$^{54}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	1	6	5,86	5,845
$^{56}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	5	91	91,66	91,754
$^{57}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	94	3	2,20	2,119
$^{58}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	Non comptabilisé		0,28	0,282

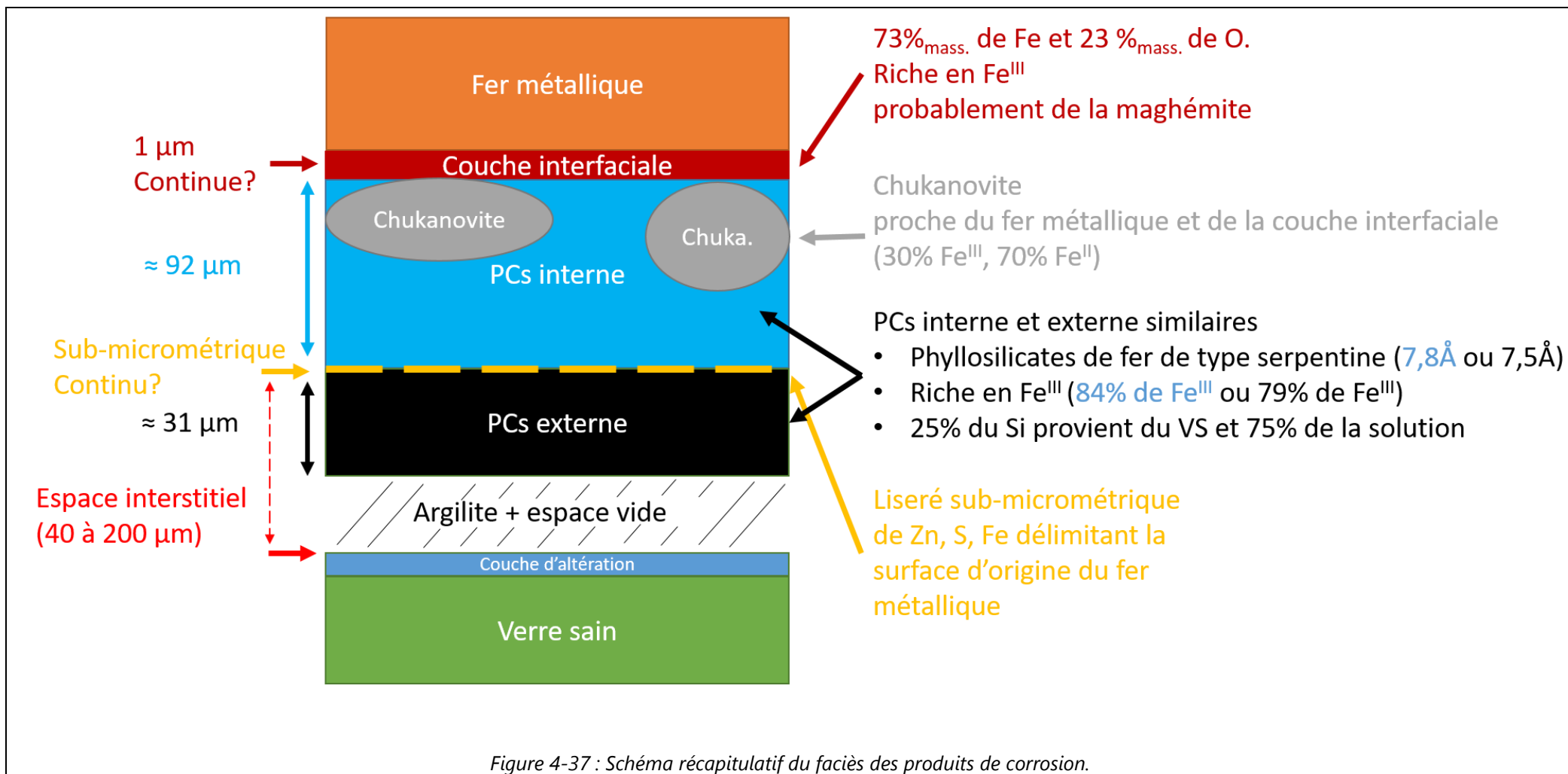
4.2.2.2.5 Bilan des caractérisations dans les PCs

L'ensemble des caractérisations menées ont permis de décrire le faciès des produits de corrosion au regard du verre. Un schéma récapitulatif est présenté sur la Figure 4-37.

Ils sont divisés en PCs internes (92 μm) et externes (31 μm), délimités par la surface d'origine du fer métallique sur laquelle des phases de Zn, S, Fe se sont formées. Qu'ils soient internes ou externes, ils sont principalement composés de phyllosilicates de fer de type serpentine, avec une distance interréticulaire comprise entre 7,5 à 7,8 Å. Les phyllosilicates de fer sont riches en Fe^{III} . Le Fe contenu dans les phyllosilicates provient de la corrosion du fer métallique alors que le Si provient de deux sources distinctes (l'altération du verre et la solution).

Au sein des PCs internes, proche du fer métallique, des carbonates de fer (chukanovite) ont été identifiés localement (zones de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur).

Entre les PCs internes et le fer métallique, une couche interfaciale très probablement de maghémite a été identifiée, mesurant environ 1 μm d'épaisseur. Il est cependant difficile de savoir si elle est continue ou discontinue.



4.2.2.3 Altération du coupon de verre dopé

La Figure 4-38 permet de positionner l'ensemble des analyses réalisées à l'interface Verre/Fer dans la CA.

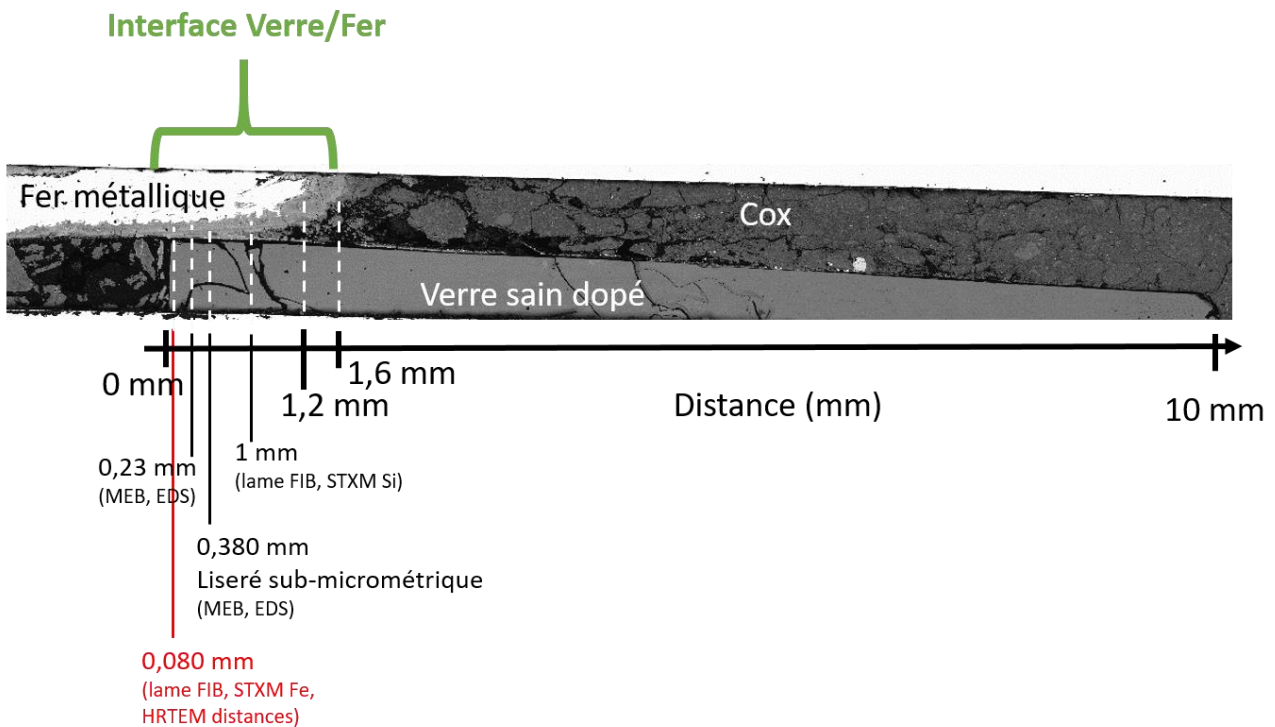


Figure 4-38 : Positionnement des analyses réalisées à l'interface Verre/Fer dans la CA et le précipité externe.

4.2.2.3.1 Analyses micrométriques de l'interface Verre/Fer

La Figure 4-39 (a) présente une micrographie MEB et les cartographies EDS associées de la couche formée entre le verre et l'espace interstitiel, du côté de l'interface Verre/Fer. Cette couche est continue, et parallèle au verre. Les analyses EDS révèlent une différence de composition chimique significative entre le côté externe de la couche (i.e. proche du fer) et le côté interne (i.e. proche du verre). En effet, la partie externe est dépourvue d'Al et de Zr (<0,5% massique et non détecté respectivement), alors que la partie interne contient 3% de Zr et 2% de Al (Tableau 4-7). Néanmoins les deux couches restent composées majoritairement de Si, O et Fe dans des proportions similaires (respectivement 42%, 36%, 15%, pour la couche interne, et 42%, 41%, 15% pour la couche externe).

Dans cette expérience, le Zr est un élément uniquement présent dans la composition du verre. La littérature indique que, lors de l'altération des verres, le Zr est insoluble (Brendebach et al., 2007; Curti & Degueldre, 2002; Gin, Ribet, et al., 2001; Vernaz & Dussossoy, 1992). De plus l'hydrolyse des liaisons Si-O-Zr requiert plus d'énergie que pour les autres liaisons du réseau (Si-O-Zr > Si-O-Si > Si-O-Al > Si-O-B > Si-O-Na) (Damodaran et al., 2022; Frugier et al., 2008; Gin, Ribet, et al., 2001; I. Ribet & Godon, 2014). Par conséquent, le Zr est retenu dans ce qui peut alors être défini comme la couche d'altération (ou verre hydraté), en plus d'être présent dans le verre sain⁷⁹. En revanche, les cations comme le Na ne sont pas retenus dans la couche d'altération lors de l'étape d'interdiffusion/échange ionique. La couche d'altération est donc dépourvue en Na, contrairement au verre sain qui en contient 8.9%.

La couche interne contenant du Zr, est dépourvue de Na (<1%, Tableau 4-7). Cette zone interne correspond donc à la « couche d'altération » du verre, ou « CA ». L'épaisseur de la couche d'altération a ainsi été déterminée par la présence de Zr, et l'absence de Na. À l'interface Verre/Fer, la CA mesure en moyenne 21 μm d'épaisseur ($\sigma=3,9 \mu\text{m}$, 85 mesures), Figure 4-40 (a). Elle contient majoritairement du Fe, de l'O et du Si, ce qui indique la présence de silicates de fer avec un ratio Fe/Si de 2,4. Les ratios Fe/Zr et Si/Zr valent respectivement 18 et 7.5 (Tableau 4-7). Les CAs sont supposées isovolumiques dans la plupart des expériences. Néanmoins, le caractère isovolumique de la CA en présence de fer est discuté dans la partie Discussion. Cette caractéristique pouvant impacter l'épaisseur de la CA et les ratios Fe/Zr et Si/Zr.

La couche externe, elle, est dépourvue en Zr (<1%, Tableau 4-7), cela indique qu'elle s'est formée hors du verre dans l'espace interstitiel. En effet, aucun agrégat de Si (composant majoritaire du quartz), ni de Ca (composant majoritaire de la calcite), n'a été observé en son sein. Cette couche ne peut donc pas être assimilée à de l'argilite du Cox, son aspect est d'ailleurs différent (Figure 4-39 (a)). Cette couche externe est un précipité néoformé de silicates de fer au sein de l'espace interstitiel et sera désignée par l'appellation « précipité externe ». Le précipité externe mesure environ 3,1 μm ($\sigma=0,89 \mu\text{m}$, 126 mesures), Figure 4-40 (b). Elle contient également majoritairement du Si, O et Fe avec un ratio Fe/Si de 2,7 (Tableau 4-7).

⁷⁹ Notons que l'Al est également peu soluble, malgré que sa solubilité soit dépendante du pH.

Tableau 4-7 : Composition chimique dans le verre sain, la CA et le précipité externe d'après des analyses MEB-EDS (pourcentage massique) (Interface Verre/Fer, distance = 0,230 mm), n.q. : détecté, mais non quantifié, n.d. : non détecté.

(% massique)	Verre sain	CA	Précipité externe
O	50	42	42
Si	25	15	15
Fe	2,4	36	41
Na	9,0	n.q. (<1%)	n.q. (<1%)
Al	3,2	3,0	n.q. (<1%)
Ca	3,1	n.q. (<1%)	n.d.
Zr	2,6	2,0	n.d.
Zn	1,7	n.d.	n.d.
Mg	n.d.	n.q. (<1%)	n.q. (<1%)
S	n.d.	n.q. (<1%)	n.q. (<1%)
Mo+Cs+Ba+ La+Ce+Pr+Nd	2,7	n.d.	n.q. (<1%)
Autre	0,6	2	2
Si/Zr	9,6	7,5	-
Fe/Zr	0,9	18	-
Fe/Si	0,1	2,4	2,7

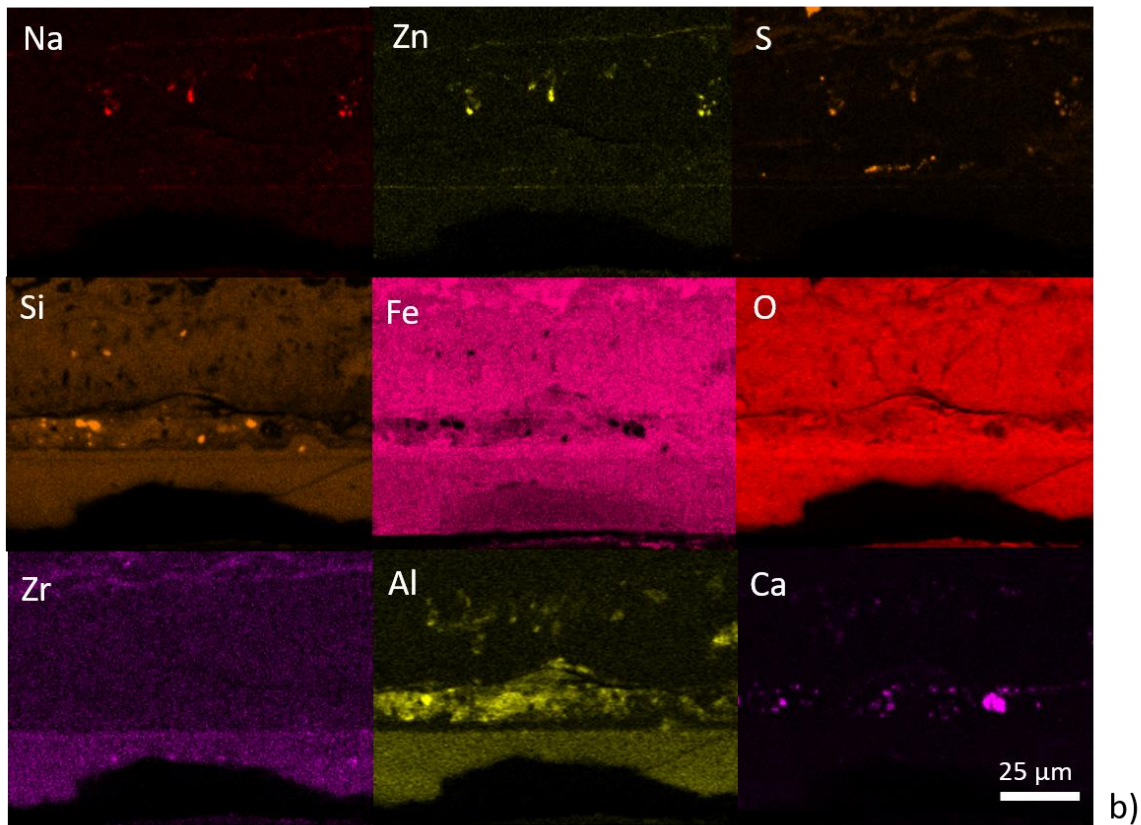
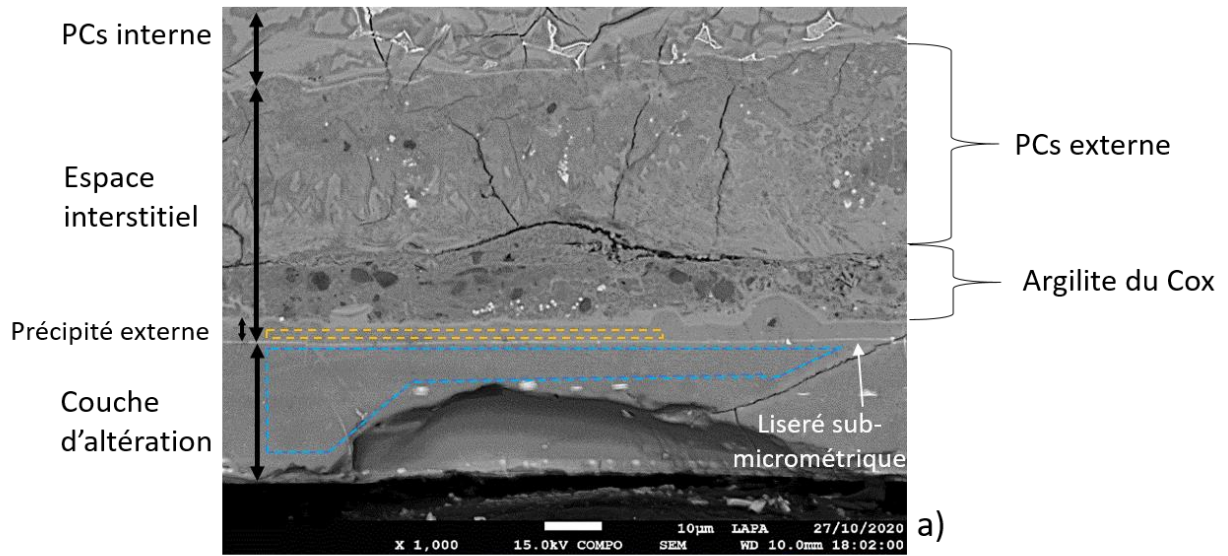


Figure 4-39 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de la couche d'altération à l'interface Verre/Fer après 6,1 ans (a) et cartographie EDS associée (b). (Encadrés bleu et jaune : zones d'analyses présentées dans le Tableau 4-7. La localisation de cette analyse est présentée sur la Figure 4-22. (distance = 0,230 mm)).

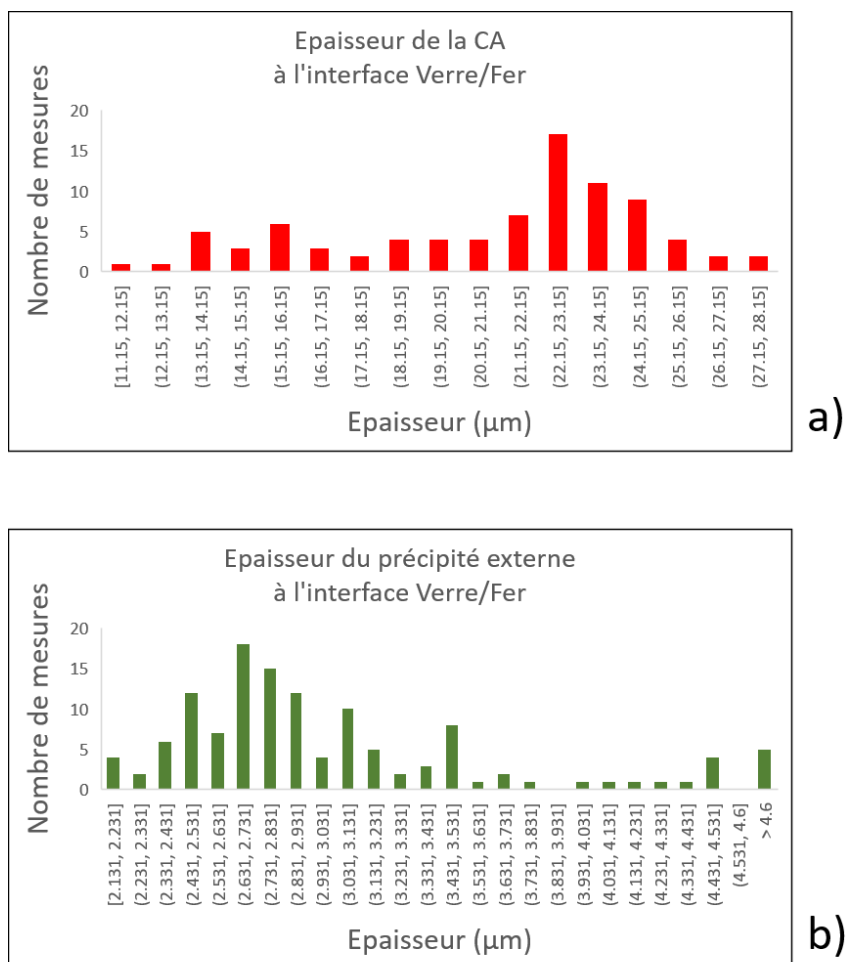


Figure 4-40 : Histogrammes des épaisseurs de la CA (a) et du précipité externe (b) (Interface Verre/Fer après 6,1 ans).

Par ailleurs, la CA et le précipité externe sont séparés par un liseré sub-micrométrique apparaissant en blanc sur la micrographie MEB de la Figure 4-39(a). Une micrographie associée à une cartographie EDS à plus fort grossissement de cette zone est présentée sur la Figure 4-41 (a). Elles indiquent que ce liseré sub-micrométrique est composé de Zn, S, O et de Fe. Cependant, la composition chimique n'a pas pu être déterminée par EDS étant donné la résolution spatiale de cette méthode. Ce liseré semble coïncider avec la surface d'origine du verre, car il sépare le précipité externe dépourvu de Zr (dans l'espace interstitiel) de la CA contenant de Zr. Ce liseré sub-micrométrique présente les mêmes caractéristiques que celui observé dans les PCs de corrosion, délimitant la surface d'origine du coupon de fer.

La Figure 4-41 (a) met également en évidence des stries parallèles à la surface du verre dans la CA alors que le précipité externe en est dépourvu. Cela peut être un autre indice indiquant que le mécanisme de formation est différent entre le précipité externe et la CA.

Les analyses par spectroscopie Raman qui ont été effectuées sur la couche d'altération et le précipité externe pour identifier les silicates de fer, n'ont pas permis d'obtenir un signal exploitable (comme lors des caractérisations dans les silicates des PCs).

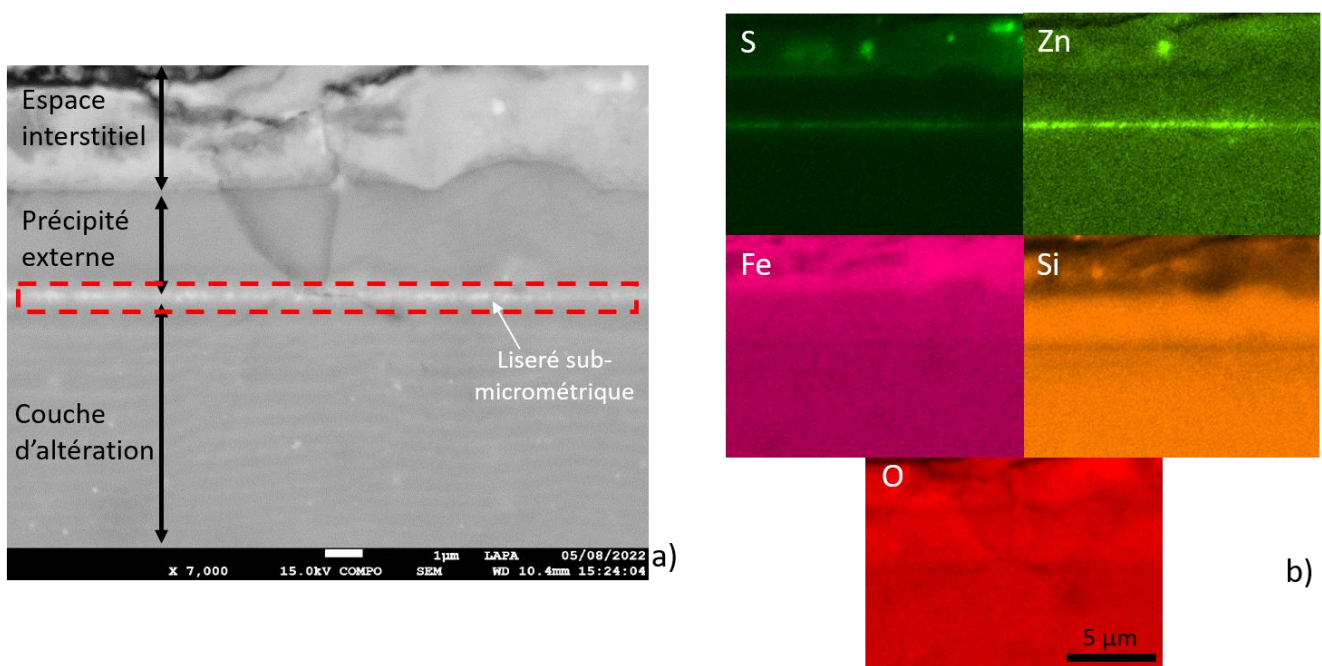


Figure 4-41 : Zoom sur le liseré sub-micrométrique entre la couche d'altération et le précipité externe. Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés (a), spectre EDS de la zone en pointillés rouge (b) et cartographie EDS (c). (Interface Verre/Fer après 6,1 ans, distance = 0,380 mm).

4.2.2.3.2 Analyses nanométriques de l'interface Verre/Fer

- **Caractérisations par HRTEM**

La Figure 4-42 présente des images obtenues par HRTEM dans la couche d'altération et le précipité externe. À l'instar de ce qui a été évoqué précédemment, des silicates organisés en feuillets caractéristiques de phyllosilicates ont été identifiés. Ces phyllosilicates sont mieux cristallisés que ceux identifiés dans les PCs.

Pour rappel, les phyllosilicates sont caractérisés par leur distance interréticulaire. Celles-ci sont présentées dans les histogrammes de la Figure 4-43. Les distances interréticulaires moyennes sont de 7,8 Å dans la couche d'altération ($\sigma=1,2$ Å, médiane=7,7 Å, 409 mesures) et de 7,9 Å ($\sigma=0,6$ Å, médiane=7,9 Å, 29 mesures) dans le précipité externe. Ces distances sont caractéristiques des serpentines (feuillelet 1:1) (*Handbook of Clay Science (Second Edition)*, 2013; Osacký et al., 2010; Rivard, 2011; Rivard et al., 2015; Wilson et al., 2006).

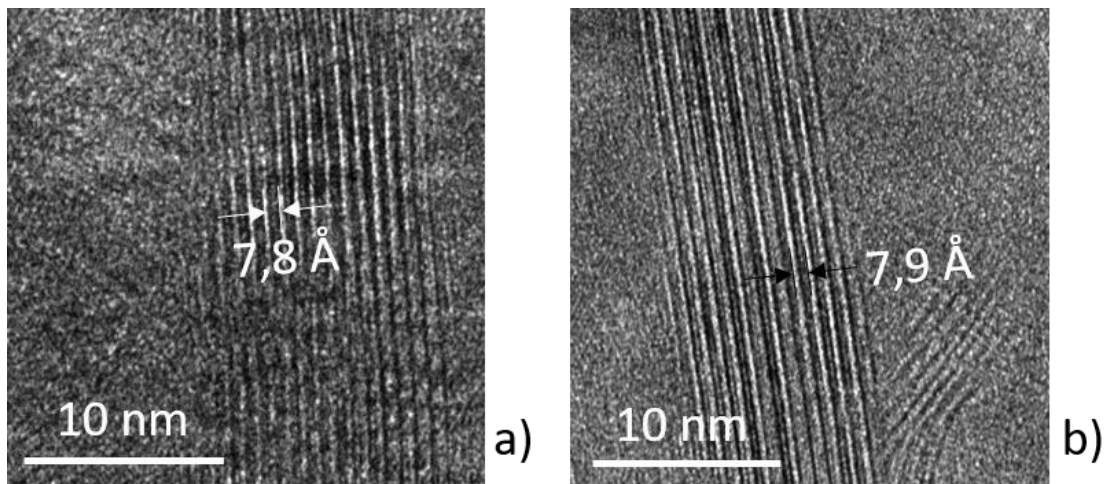


Figure 4-42 : Distances interréticulaires des phyllosilicates de fer mesurées par HRTEM dans la CA (a) et le précipité externe (b) (Interface Verre/Fer après 6,1 ans, distance ≈ 80 μm).

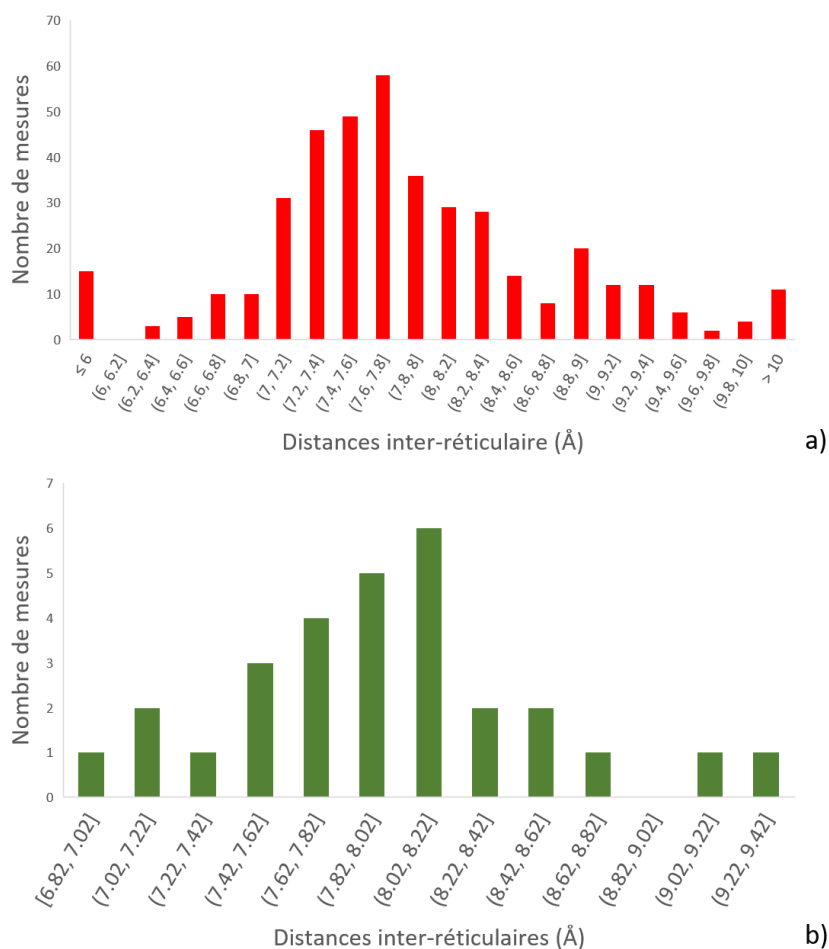


Figure 4-43 : Distances interréticulaires mesurées par HRTEM dans la CA (a) et dans le précipité externe (b) (distance $\approx 80 \mu\text{m}$).

- **Analyses STXM**

Les spectres STXM acquis dans la CA et le précipité externe sont présentés dans la Figure 4-44. Notons que plusieurs spectres ont été acquis dans toute l'épaisseur de la CA, ce qui a permis de mettre en évidence une homogénéité (Annexe Figure 8-4). Les spectres présentés dans la Figure 4-44, ont été ajustés par combinaisons linéaires de références de Fe^{II} et Fe^{III} (sidérite et maghémite respectivement) pour estimer la valence du fer. Celles déduites dans la CA et le précipité externe sont très proches, respectivement de 20% Fe^{II} et 80% Fe^{III}, et 23% Fe^{II} et 77% Fe^{III}. Aucune différence significative du redox du fer n'a donc été mise en évidence entre la CA et le précipité externe.

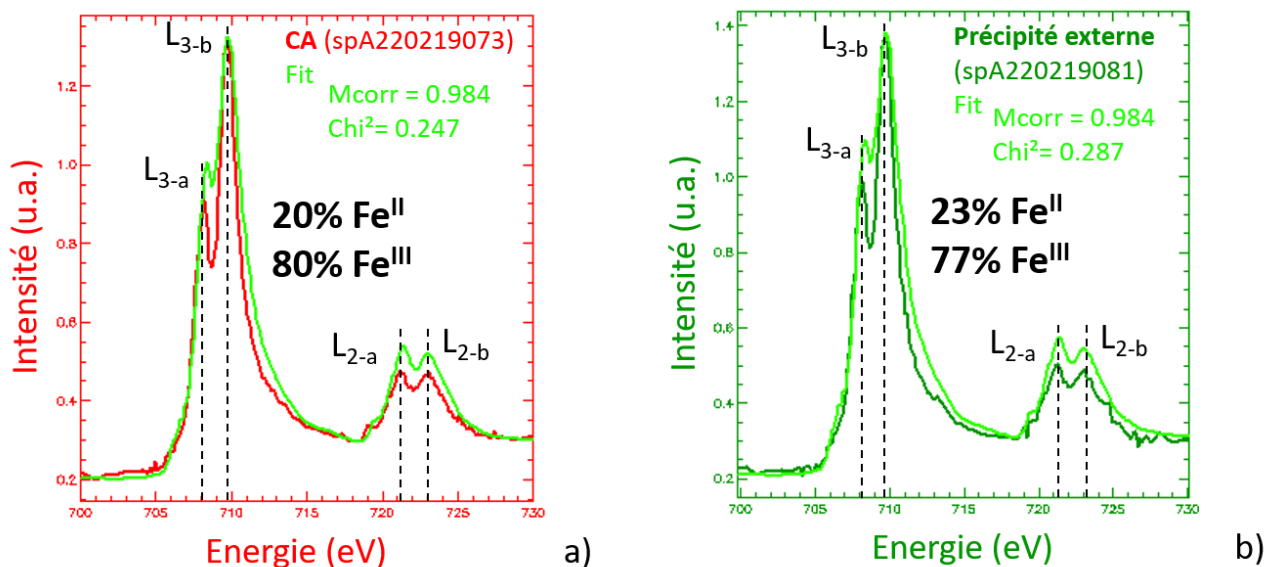


Figure 4-44 : Spectres STXM (seuil L du fer) dans la CA (a) et le précipité externe (b) à l'interface Verre/Fer après 6,1 ans (distance $\approx 80 \mu m$).

Le seuil K du Si a été également étudié par STXM au sein de la CA, du précipité externe et du verre sain. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 4-45.

Premièrement, les spectres obtenus dans la CA et le précipité externe sont différents de celui du verre sain, ce dernier étant similaire à celui de la silice amorphe. La CA et le précipité externe ont donc une organisation différente de celle du verre sain, à moyenne distance. Cependant, les spectres obtenus dans la CA et le précipité externe se ressemblent et se superposent assez bien, avec un « pic » D similaire. Une différence est cependant visible sur leur pic C.

Plusieurs indices ont permis précédemment de déterminer que la CA et le précipité externe étaient composés de phyllosilicates de fer (composition chimique, et HRTEM). On peut également souligner que ces spectres ressemblent (avec leurs contributions C et D) à ceux des phyllosilicates de fer, notamment aux spectres de référence acquis par Carrière (Carrière, Mercier, et al., 2019). Les spectres obtenus dans la CA et le précipité externe ont donc été modélisés par combinaison linéaire en utilisant des références de phyllosilicates de fer (Carrière, Dillmann, et al., 2019).

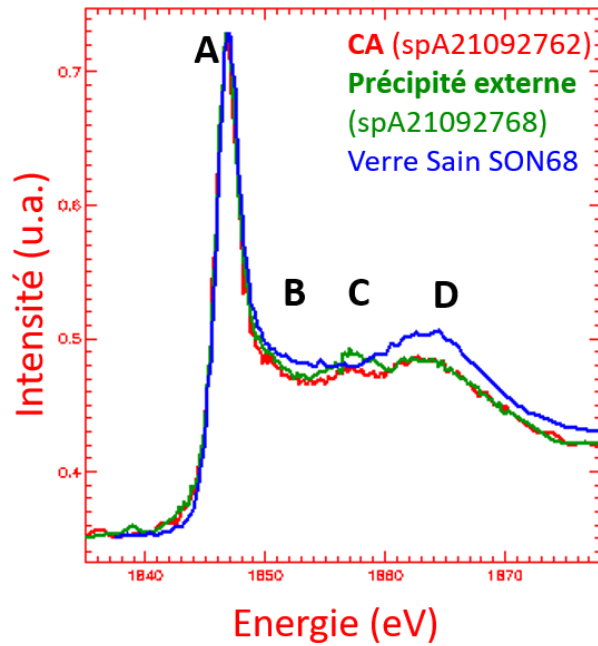


Figure 4-45 : Spectres STXM au seuil K du Si obtenus dans la couche d'altération (CA), le précipité externe et le verre sain. (Interface Verre/Fer après 6,1 ans, distance = 0,78 mm).

En première approche et du fait que les observations HRTEM suggèrent la présence de serpentines, ce sont uniquement ces phases qui ont été utilisées pour la simulation. La Figure 4-46 compare les spectres obtenus dans la CA et le précipité externe avec les serpentines contenant du fer: berthierine, cronstedtite et greenalite (Carrière, Dillmann, et al., 2019). La comparaison avec la cronstedtite n'est pas présentée sur la Figure 4-46, car le spectre expérimental et celui de la phase ne correspondent aucunement. Le spectre obtenu dans la CA est en bon accord avec celui de la référence de greenalite (Figure 4-46). Il est en revanche significativement différent de celui de la berthierine. La comparaison du spectre obtenu dans le précipité externe avec les références de greenalite et de berthierine, est malheureusement moins concluante. Les modélisations avec des combinaisons de références et notamment greenalite+SiO_{2(am)} et berthierine+SiO_{2(am)} ne permettent pas d'avoir un meilleur ajustement avec spectre expérimental (non montré ici).

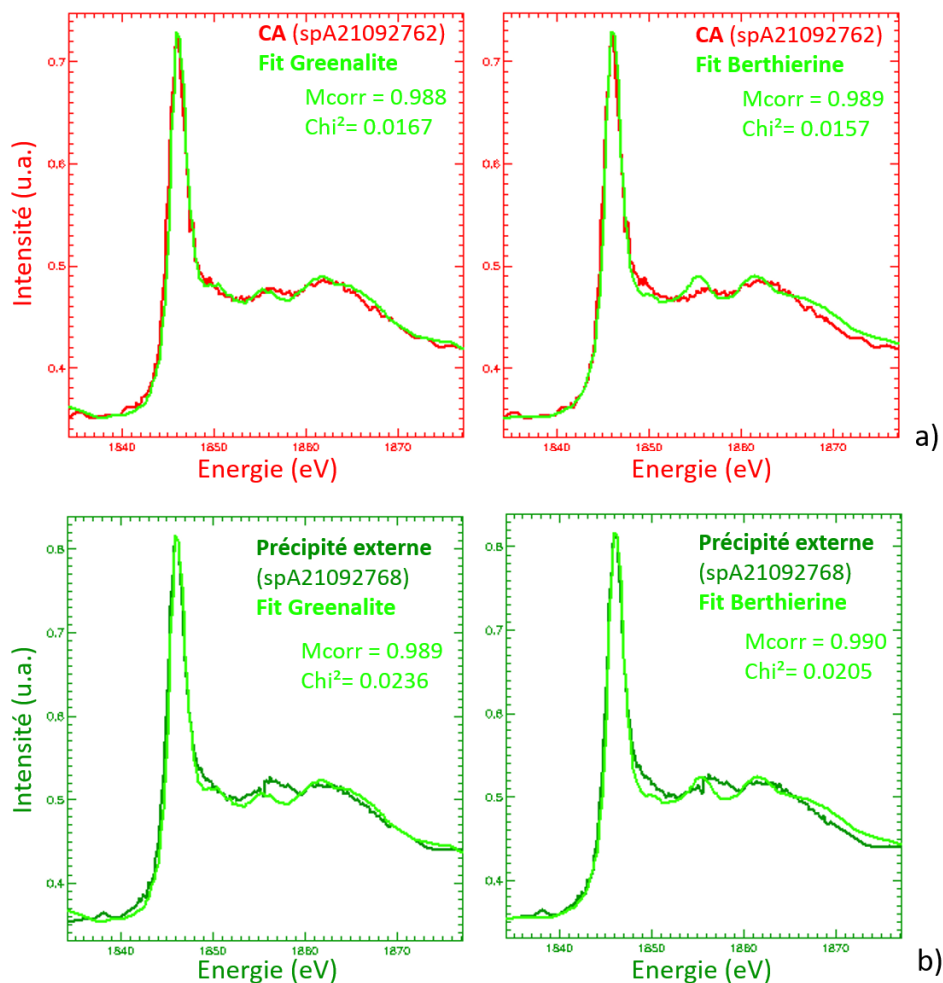


Figure 4-46 : Comparaison des spectres STXM au seuil du K du Si avec des références de serpentines, dans la CA (a) et le précipité externe (b).

Étant donné que des smectites à 10,4 Å avaient été mises en évidence par HRTEM dans l'expérience intégrale à 2,5 ans (Carriere et al., 2021), les spectres dans la CA et le précipité externe ont été également modélisés avec ce type de phyllosilicates. Les meilleures modélisations obtenues sont présentées dans la Figure 4-47. Les modélisations avec un mélange de nontronite Garfield et de SiO_{2(am)} sont les plus proches du spectre expérimental. Dans la CA, la modélisation indique 76% de nontronite Garfield et 24% de SiO_{2(am)}. Des résultats similaires sont obtenus dans le précipité externe, avec 79% de nontronite Garfield et 21% de SiO_{2(am)}. Néanmoins, les coefficients de corrélation sont inférieurs (0,983 et 0,986 respectivement) à ceux issus des modélisations basées sur des serpentines. Pour la première échéance à 2,5 ans, la présence d'un mélange nontronite/SiO_{2(am)} avait été avancée par Carrière, basée également sur une bonne correspondance avec les distances interréticulaires de smectites observées par HRTEM. Pour l'échéance à 6,1 ans, les distances interréticulaires déterminées par HRTEM combinées aux

modélisations satisfaisantes avec ces phases en STXM suggèrent plutôt la présence de serpentines, potentiellement de la greenalite.

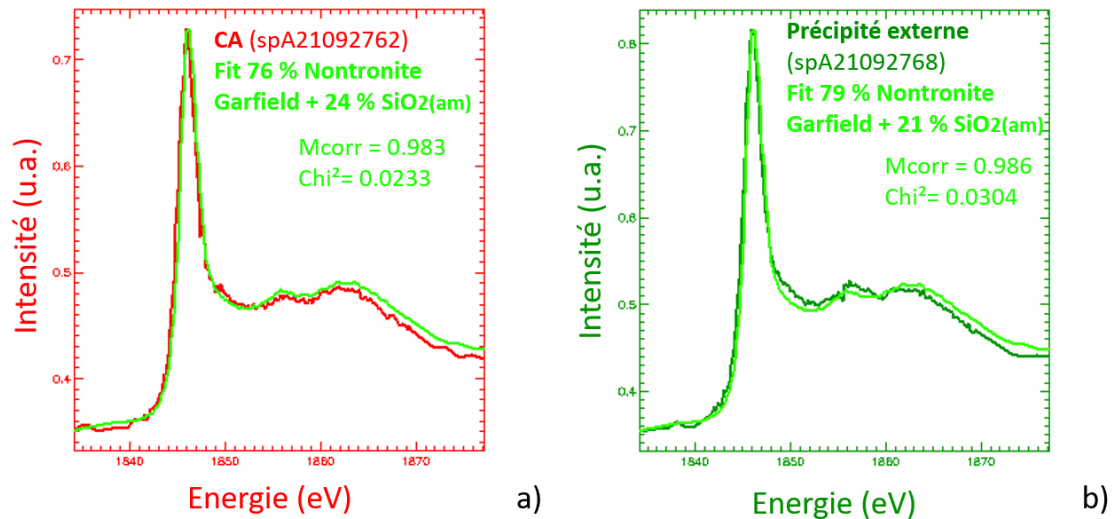


Figure 4-47 : Comparaison des spectres STXM au seuil K du Si obtenus dans la CA (a) et le précipité externe (b), avec un mélange de nontronite Garfield et de $\text{SiO}_2(\text{am})$.

Il semblerait donc que la CA soit composée de greenalite, car le spectre STXM au seuil K du Si dans la CA se superpose bien avec celui de la greenalite. De plus, les distances interréticulaires mesurées à 7,8 Å semblent indiquer la présence de serpentines. Néanmoins, on notera que la valence du fer mesurée dans cette phase est de 20% Fe^{II} et 80% Fe^{III} , alors que la greenalite est une phase majoritairement Fe^{II} (*Handbook of Clay Science (Second Edition)*, 2013; Nakagawa et al., 2014; Rasmussen et al., 2021).

Il semble plus difficile d'identifier la phase observée dans le précipité externe d'après les spectres STXM au seuil K du Si. Néanmoins le HRTEM et le STXM au seuil L du Fe, nous indique la présence d'une serpentine (7,9 Å de distance interréticulaire), avec une valence de 23% de Fe^{II} et 77% de Fe^{III} .

- **Caractérisations par STEM**

Une lame FIB extraite à l'interface Verre/Fer, dans la couche d'altération et le précipité externe, est présentée sur la Figure 4-48 (a). Les trois fenêtres amincies à 100 nm ont permis les caractérisations STXM au seuil L du Fe. Une image zoomée des fenêtres centrales et de droite est présentée sur la Figure 4-48 (b).

Comme observé à l'échelle du MEB, la couche d'altération semble être composée de stries parallèles à la surface d'origine du verre, alors que le précipité externe n'en contient pas. Cette différence de morphologie confirme que le mécanisme de formation de silicates de fer est différent entre la CA et le précipité externe, malgré le fait qu'il conduit à la formation de silicates de fer au ratio Fe/Si identique. Par ailleurs, la surface d'origine du verre, et donc le liseré de Zn et S, apparaît verticalement entre la couche d'altération et le précipité externe. L'argilite du Cox présent dans l'espace interstitiel est également reconnaissable par son hétérogénéité : différents agrégats et grains sont visibles dans cette zone.

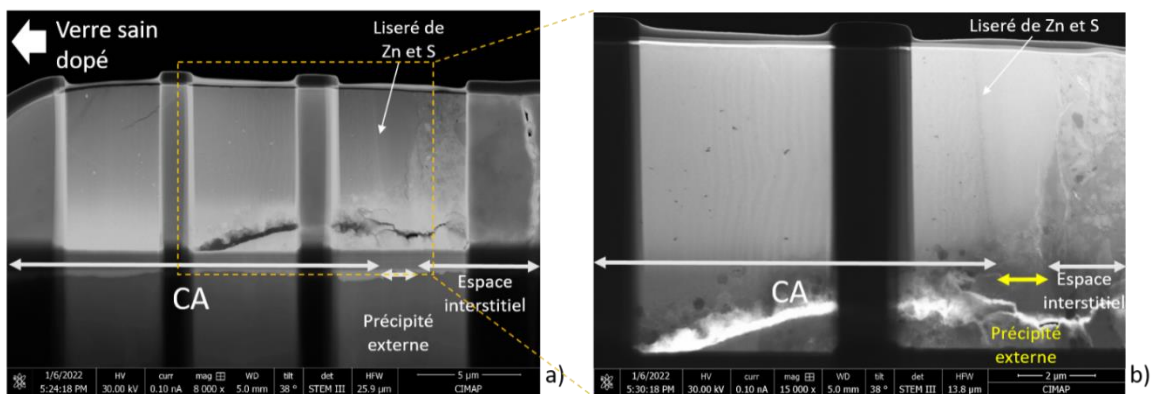


Figure 4-48 : Lamé FIB réalisée dans la couche d'altération (STEM HAADF, affinée avec des fenêtres de 100 nm) (a). Zoom dans la fenêtre centrale et de droite (STEM DF) (b). (Interface Verre/Fer, distance = 0,4 mm).

Les épaisseurs des stries présentes dans la couche d'altération sont présentées dans le Tableau 4-8. Les stries mesurent en moyenne 148,1 nm d'épaisseur ($\sigma=60,9$ nm, 58 mesures) dans la fenêtre proche du verre sain, 64,3 nm ($\sigma=20,7$ nm, 89 mesures) dans la fenêtre centrale et 50,4 nm ($\sigma=14,3$ nm, 56 mesures) dans la fenêtre de droite, proche de la surface d'origine du verre. Ces mesures d'épaisseurs peuvent être critiquées. En effet, l'amincissement des trois fenêtres n'est pas exactement le même (environ 100 nm). Cela peut impacter le contraste des stries de l'image et peut donc influencer l'incertitude lors de la mesure des épaisseurs des stries. Par exemple, l'écart-type est beaucoup plus grand dans la fenêtre interne, qui est moins bien contrastée, alors qu'il est beaucoup plus faible sur la fenêtre externe où le contraste est plus net. Néanmoins, ces résultats suggèrent que les stries semblent être plus épaisses du côté interne de la CA (proche du verre sain, i.e. CA formée plus récemment), que dans la partie externe de la couche d'altération (proche de la surface d'origine du verre, i.e. CA formée initialement).

Tableau 4-8 : Épaisseurs moyennes des stries mesurées dans la lame FIB (Figure 4-48 (a))
(Interface Verre/Fer, distance = 0,4 mm).

	CA interne, proche du verre sain (fenêtre de gauche)	CA centrale (fenêtre centrale)	CA externe, proche de la surface d'origine du verre (fenêtre de droite)	Précipité externe (fenêtre de droite)
Stries blanches	moy. = 145,6 nm (σ = 63,8 nm, 30 mesures)	moy. = 61,6 nm (σ = 19,01 nm, 46 mesures)	moy. = 47,2 nm (σ = 9,3 nm, 29 mesures)	Pas de stries
Stries sombres	150,9 nm (σ = 58,5 nm, 28 mesures)	67,3 nm (σ = 22,1 nm, 43 mesures)	53,8 nm (σ = 17,8 nm, 27 mesures)	Pas de stries
Total	moy. = 148,1 nm (σ = 60,9 nm, 58 mesures)	moy. = 64,3 nm (σ = 20,7 nm, 89 mesures)	moy. = 50,4 nm (σ = 14,3 nm, 56 mesures)	Pas de stries

4.2.2.3.3 Analyses isotopiques à l'interface Verre/Fer

Des analyses isotopiques du Si et Fe ont été réalisées par ToF-SIMS dans la CA, le précipité externe et le verre sain (VS). On retrouve dans le verre sain les valeurs de rapports isotopiques attendues⁸⁰ : 54 % de ²⁹Si et 94% de ⁵⁷Fe (Tableau 4-9).

La CA et le précipité externe contiennent 6% de ⁵⁴Fe, 91% de ⁵⁶Fe et 3% de ⁵⁷Fe, ce qui correspond à l'abondance naturelle du fer. Cela indique que l'ensemble du Fe contenu dans la CA et celui du précipité externe proviennent de la corrosion du coupon de fer métallique⁸¹, qui est à l'abondance naturelle, et non du fer contenu dans le verre sain. Ceci peut s'expliquer par le fait que le verre sain contient seulement 2,91% massique de Fe₂O₃ dans sa composition, ce qui est négligeable comparé au Fe libéré dans le système par la corrosion du coupon de fer métallique.

⁸⁰ Pour rappel, dans cette expérience, le verre sain a été dopé à 50% en ²⁹Si et 100% en ⁵⁷Fe

⁸¹ À cette interface (verre/fer) on peut considérer que le fer provenant de l'argile reste négligeable

Tableau 4-9 : Isotopies du Si ($\pm 2\%$) et du Fe ($\pm 0.2\%$) déterminées par Tof-SIMS dans le VS, la CA et le précipité externe (Interface Verre/Fer après 6.1 ans). Abondances naturelles d'après (Poitrasson, 2017) et (Dauphas & Rouxel, 2006).

Pourcentages molaires	VS	CA	Précipité externe	Abondance naturelle
$^{28}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	44	72	80	92,23
$^{29}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	54	25	17	4,67
$^{30}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$	2	3	3	3,10
$^{54}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	1	6	6	5,845
$^{56}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	5	91	91	91,754
$^{57}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	94	3	3	2,119
$^{58}\text{Fe}/\Sigma\text{Fe}$	Non comptabilisé			0,282

En ce qui concerne le Si, la CA et le précipité externe sont significativement enrichis en ^{29}Si , avec des teneurs respectives de 25% et 17% (abondance naturelle à 4,67%, Tableau 4-9). Cette variation d'isotopie du ^{29}Si est due à l'enrichissement à 54% en ^{29}Si issu du verre sain. Néanmoins, la composition isotopique de la CA et du précipité externe n'est pas la même que celle du verre sain. Cela indique que le Si de ces phases provient de deux sources : le verre sain et la solution.

Comme précédemment, le système d'équations présenté ci-dessous permet d'estimer les apports respectifs du verre sain et de la solution à la couche d'altération (S_{CA}), et dans le précipité externe (S_{PE}). Dans ce système, $^{28}\text{Si}_{VS}$, $^{29}\text{Si}_{VS}$, $^{28}\text{Si}_{sol}$ et $^{29}\text{Si}_{sol}$ sont les teneurs en ^{28}Si et ^{29}Si dans le verre sain et la solution. On suppose dans cette approche que la solution est à l'abondance naturelle, car en équilibre avec l'argilite du COx. Les variables $^{28}\text{Si}_{CA}$, $^{29}\text{Si}_{CA}$, $^{28}\text{Si}_{PE}$ et $^{29}\text{Si}_{PE}$ correspondent aux teneurs en ^{28}Si et ^{29}Si dans la couche d'altération et le précipité externe. Les inconnues x_{VS} et x_{sol} correspondent aux apports du verre sain et de la solution dans la couche d'altération ou le précipité externe.

$$S_{CA} = \begin{cases} ^{29}\text{Si}_{CA} = x_{VS} * ^{29}\text{Si}_{VS} + x_{sol} * ^{29}\text{Si}_{sol} \\ ^{28}\text{Si}_{CA} = x_{VS} * ^{28}\text{Si}_{VS} + x_{sol} * ^{28}\text{Si}_{sol} \end{cases} \text{ donc } \begin{cases} x_{VS} = 41,24 \% \\ x_{sol} = 58,38 \% \end{cases}$$

$$S_{PE} = \begin{cases} 29Si_{PE} = x_{VS} * 29Si_{VS} + x_{sol} * 29Si_{sol} \\ 28Si_{PE} = x_{VS} * 28Si_{VS} + x_{sol} * 28Si_{sol} \end{cases} \text{ donc } \begin{cases} x_{VS} = 25,01 \% \\ x_{sol} = 74,8 \% \end{cases}$$

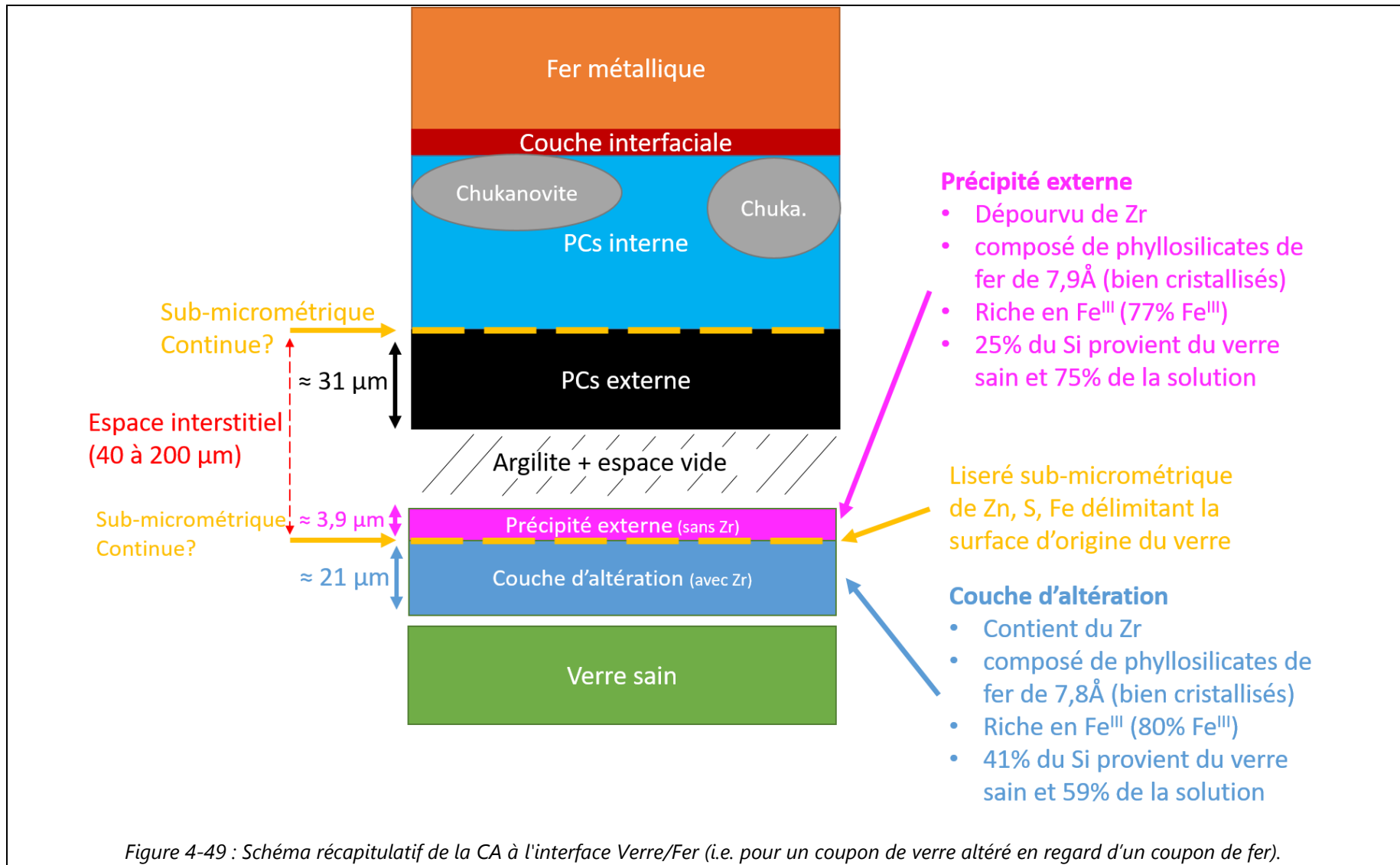
La résolution du système S_{CA} indique qu'en moyenne 41% du Si dans la CA provient du verre sain et donc 59% provient de la solution. De la même manière, le système S_{PE} dans le précipité externe, indique que 25% du Si dans le précipité externe provient du verre sain et 75% provient de la solution. Cela indique donc que le verre et la solution fournissent du Si à la CA et au précipité externe dans des proportions différentes. Le verre sain fournit plus de Si dans la CA que dans le précipité externe (41,24% contre 25,01% respectivement), mais la part de Si fournie par le verre reste cependant minoritaire.

4.2.2.3.4 Bilan des caractérisations dans la CA à l'interface Verre/Fer

Un schéma récapitulatif du faciès de la CA à l'interface Verre/Fer est présenté sur la Figure 4-49.

Une couche d'altération (CA - 21 μm d'épaisseur) est formée. Elle est composée de phyllosilicates bien cristallisés de type 7,8 Å de distance interréticulaire. Il existe également un précipité externe (3,9 μm d'épaisseur), qui s'est formé sur la surface d'origine du verre, dans l'espace interstitiel. Il est également constitué de phyllosilicates de fer de 7,9 Å. Le précipité externe est dépourvu de Zr, alors que la CA en contient. Le précipité externe et la CA sont séparés par un liseré de Zn, S, Fe sub-micrométrique, qui s'est formé sur la surface du verre sain. Ce liseré est très similaire à celui identifié sur la surface d'origine du fer métallique.

Les phyllosilicates identifiés sont de types serpentines (potentiellement de la greenalite), et sont riches en Fe^{III} à 80% pour la CA et 77% pour le précipité externe. Au sein de ces phyllosilicates, les atomes de Fe proviennent de la corrosion du coupon de fer métallique, alors que le Si provient de deux sources distinctes : le verre sain, ainsi que la solution. Dans la CA, 41% du Si provient du verre sain et 59% provient de la solution, alors que dans le précipité externe, 25% provient de la CA et 75% de la solution.



4.2.3 L'interface Verre/Argilite

Au-delà de 1,6 mm, le coupon de verre n'est plus en regard du coupon de fer, mais se retrouve enrobé dans l'argilite du Cox. L'argilite n'est cependant pas homogène (Figure 4-50). Au-delà de 4 mm, l'argilite est plus compacte et est en contact avec le verre, contrairement à la zone située entre 1,6 mm à 4 mm significativement moins compacte. C'est donc la zone au-delà de 4 mm que nous dénommons *interface Verre/Argilite*⁸².

La Figure 4-50 présente la position des analyses effectuées à l'interface Verre/Argilite. Notons que les analyses à 7 mm ont été réalisées sur le coupon de sur le côté opposé au fer. Ces analyses sont présentées dans une partie spécifique (4.2.3.3).

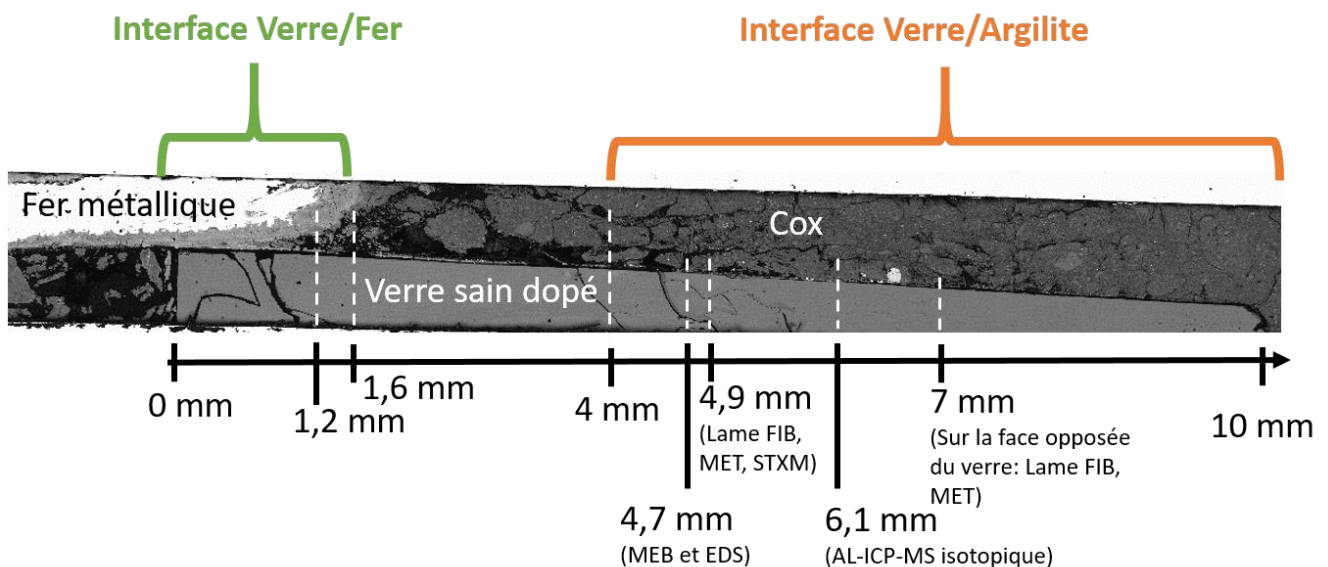


Figure 4-50 : Positionnement des analyses effectuées à l'interface Verre/Argilite (Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés, coupe transversale de l'échantillon après 6,1 ans d'altération).

⁸² La zone située entre 1,6 et 4 mm a été étudiée, et est discuté dans la partie 4.2.4.

4.2.3.1 *Caractérisation de l'interface Verre/Argilite*

4.2.3.1.1 *Description générale de l'interface Verre/Argilite à 4,7 mm de distance*

L'interface Verre/Argilite proche de la source de fer est illustrée par la Figure 4-51 (a). Cette micrographie MEB réalisée à 4,7 mm de distance permet de visualiser trois zones distinctes: (1) le monolithe de verre sain, en bas de la micrographie MEB, (2) une couche horizontale au contact du verre sain, et (3) l'argilite du Cox.

Les cartographies EDS dans l'argilite du Cox permettent de mettre en évidence les différents composants de l'argilite, Figure 4-51 (b). Ainsi, les agrégats riches en Si correspondent aux grains de quartz. De la même manière, les agrégats riches en Ca sont à rapprocher de la présence de calcite (CaCO_3), alors que les agrégats riches en Mg correspondent aux carbonates de magnésium (MgCO_3). De plus, en comparant les cartographies EDS du Fe et du S, des agrégats constitués uniquement de ces deux éléments sont mis en évidence, ce qui est en accord avec la présence de pyrite (FeS_2). D'autre part, la présence de Al et Si dans toute la zone d'argilite pourrait être liée à celle de feldspaths et de minéraux argileux (illites, smectite, kaolinite et chlorites), ces minéraux étant les principaux composants de l'argilite du Cox.

Notons que l'évolution de l'argilite du Cox depuis le début de l'expérience n'a pas été étudiée dans cette thèse, car l'argilite utilisée n'a malheureusement pas été caractérisée au lancement de l'expérience. Néanmoins, des analyses isotopiques ont été menées par AL-ICP-MS pour étudier la migration du ^{29}Si et ^{57}Fe depuis le monolithe de verre dopé en ces deux isotopes, vers l'argilite. Ces résultats seront présentés dans la partie 4.2.3.2.

La cartographie MEB aux électrons rétrodiffusés de la Figure 4-51 (a) permet également de mettre en évidence une couche d'altération (CA) le long du verre sain. Elle mesure environ $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. La cartographie EDS du Fe (Figure 4-51 (b)) met en évidence un enrichissement en Fe dans la CA, contrairement au verre sain. Cette couche d'altération a fait l'objet de caractérisations. Les résultats sont présentés dans les parties 4.2.3.1.2 et 4.2.3.1.3.

La cartographie EDS permet également de mettre en évidence quelques agrégats de terres rares, d'une vingtaine de micromètres de diamètre (Figure 4-51 (b)), notamment enrichis en Nd. Un paragraphe de la partie 4.2.3.1.2 en détaille la caractérisation.

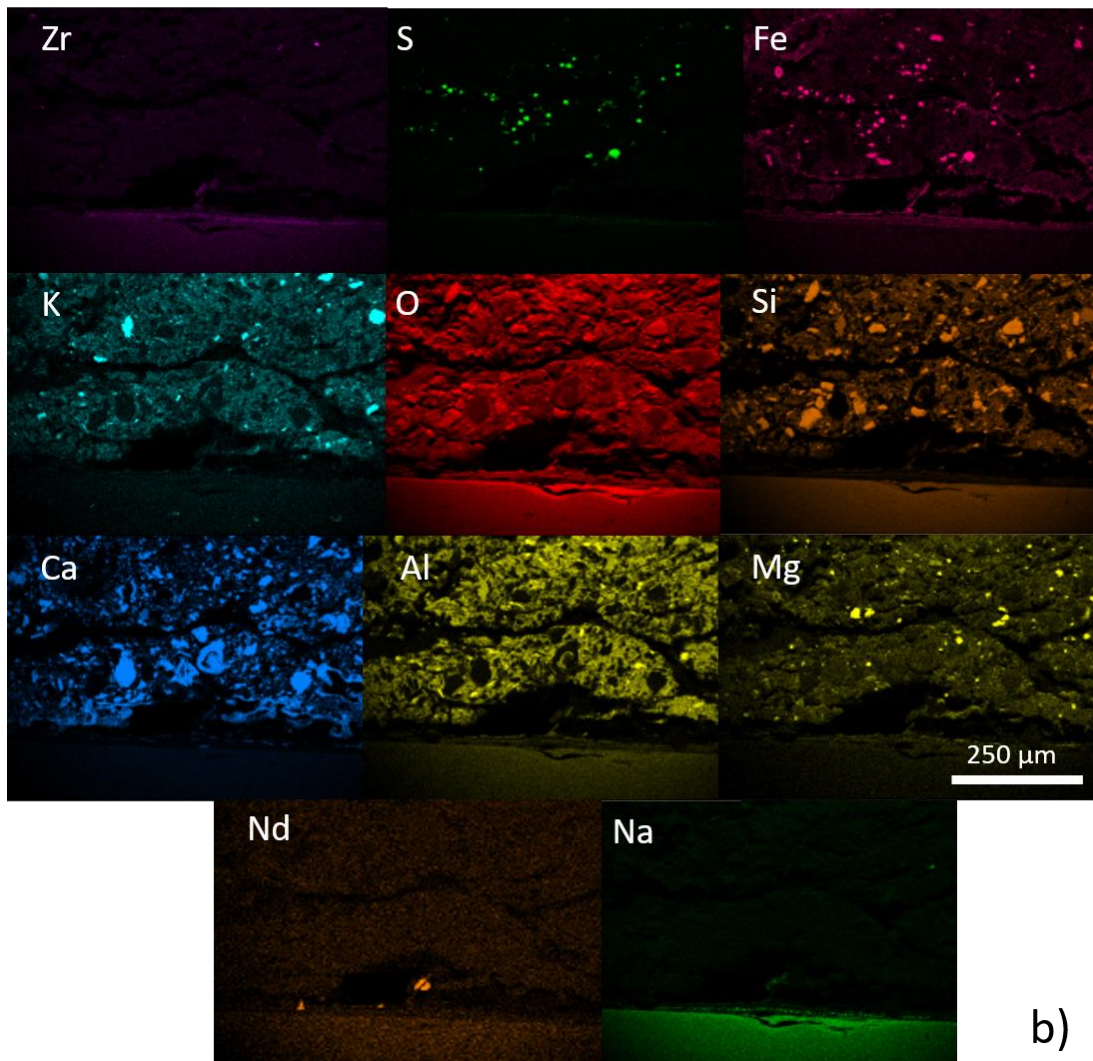
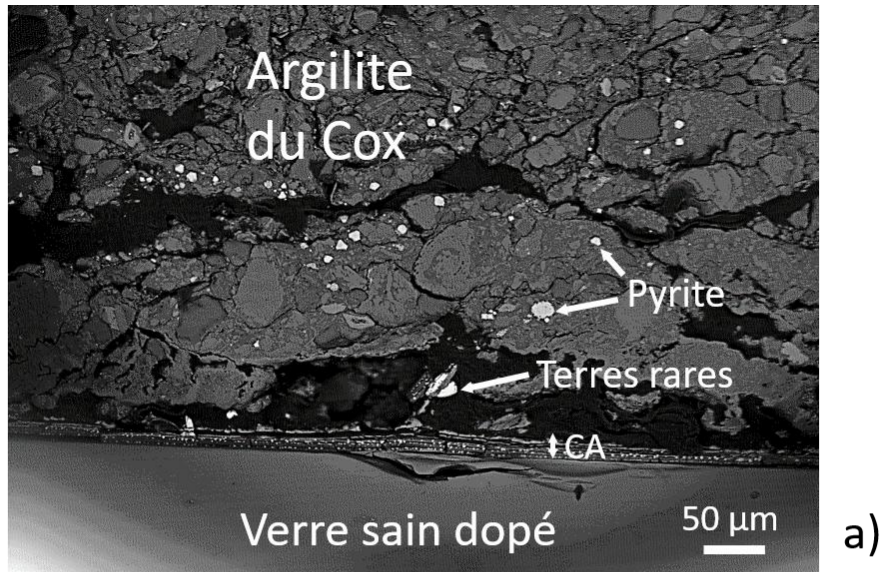


Figure 4-51 : Micrographie MEB de l'expérience intégrale à 6,1 ans (électrons rétrodiffusés), à l'interface Verre/Argilite (a) et micrographies EDS associées (b) (distance = 4,9 mm).

4.2.3.1.2 Analyses à MEB-EDS de l'interface Verre/Argilite à 4,9 mm de distance

- **Investigations de la CA**

Cette partie présente les analyses à l'échelle micrométrique réalisées dans la couche d'altération mise en évidence à la surface du verre. La micrographie MEB en électrons rétrodiffusés (Figure 4-52 (a)) présente la morphologie de cette couche. Elle est composée de différentes sous-couches, avec une épaisseur totale d'environ de 10 μm . Des agrégats blancs sont visibles entre les sous-couches.

D'après les cartographies MEB-EDS (Figure 4-52 (b)), les lamelles contiennent du Fe, de l'O, du Si, du Zr. On peut noter que la couche d'altération désignée comme « CA interne » sur la Figure 4-52 (a) semble, d'après la différence de contraste, moins enrichie en Fe. On peut également noter qu'en partie externe hors de la CA externe, du Mg et du Ca est présent.

De plus, une couche enrichie en Fe parallèle au verre sain est visible en zone interne de la CA interne, en regard du verre sain. Celle-ci contraste avec l'appauvrissement en Fe de la CA interne, et coïncide avec des agrégats blancs de la micrographie MEB.

D'après la cartographie MEB, il existe d'autres agrégats blancs localisés entre les différentes lamelles, qui sont enrichis en Zn et S, mesurant quelques centaines de nanomètres jusqu'à environ 1 μm de diamètre. Un liseré blanc composé de nombreux petits agrégats blancs est également visible sur la Figure 4-52 (a). Il semble également être composé de Zn et de S, et ressemble aux liserés identifiés sur les surfaces d'origine du verre et du fer métallique.

La résolution spatiale du MEB-EDS n'est pas suffisante pour effectuer une caractérisation quantitative des CA. Celle-ci sera réalisée lors des observations STEM-EDS.

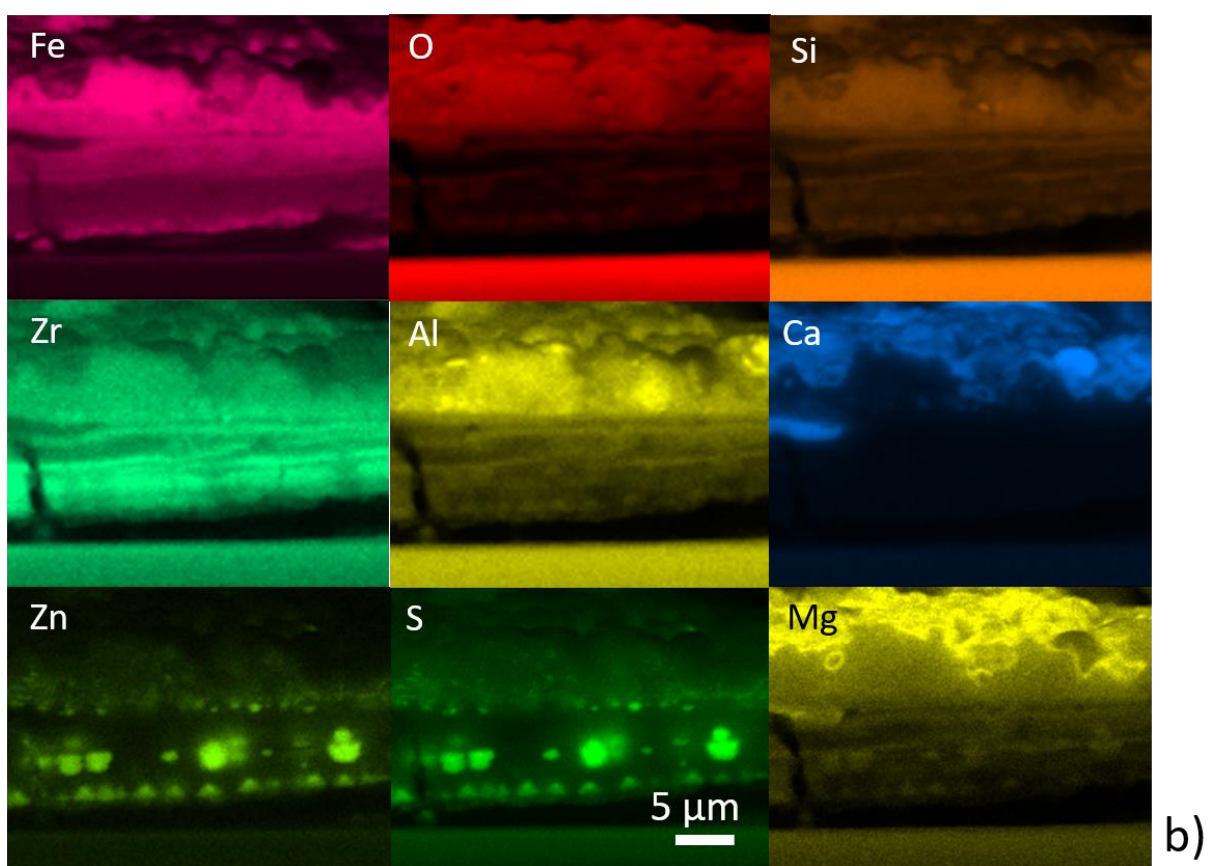
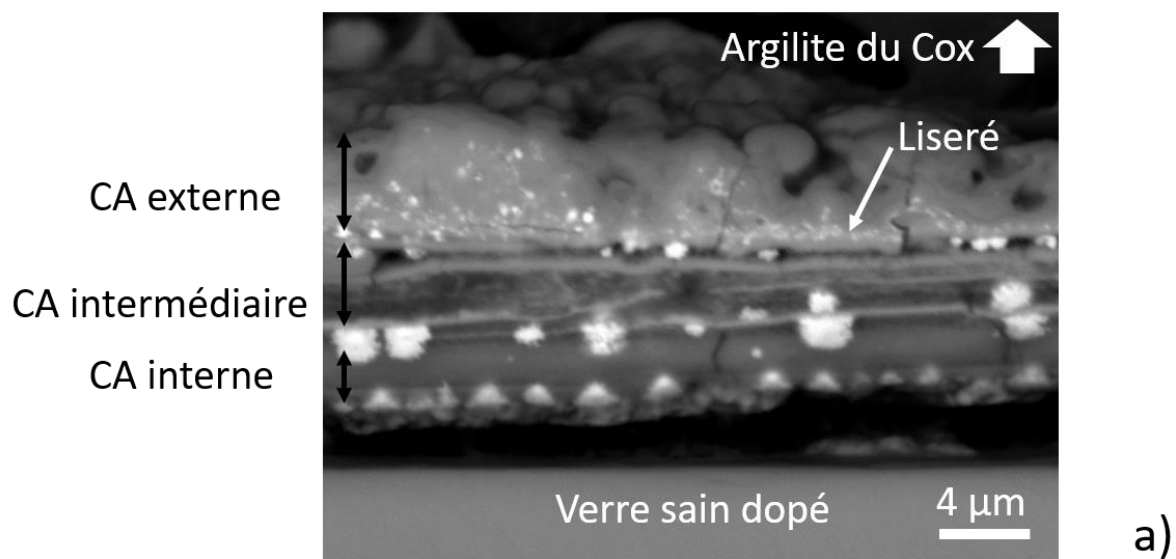


Figure 4-52 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de la couche d'altération le long du verre sain (a) et cartographie MEB-EDS associée (b). (Interface Verre/Argilite après 6,1 ans, distance = 4,7 mm).

- **Investigations des agrégats de terres rares**

La Figure 4-53 (a) présente une micrographie MEB à fort grandissement et les cartographies EDS associées de l'agrégat repéré sur la Figure 4-51. La composition chimique analysée au niveau de l'encadré jaune est présentée dans le Tableau 4-10. L'agrégat est constitué à 60% de terres rares (28% de Nd, 13% de La, 13% de Ce, 6% de Pr), ainsi que 28% de O, 7,5% de Ca et 2,1% de Zn. Les terres rares sont des éléments présents dans le verre sain pour simuler les radioéléments. Ils peuvent être relâchés par le verre lors de son altération, mais sont généralement retenus dans la couche d'altération (Ménard et al., 1998). Sur la Figure 4-53 (b) est traversé par un fragment de la CA contenant les éléments Zr, Fe, Si, O. On retrouve d'ailleurs dans ce fragment de CA un liseré sub-micrométrique de Zn, et de S, qui est un marqueur de la surface d'origine du verre⁸³. Cela suggère que l'agrégat s'est formé de part et d'autre de la CA, et que la CA s'est détachée. Il semblerait que l'environnement des terres rares dans les gels puisse être sous la forme d'hydroxycarbonates ou de silicates (Jollivet et al., 2005, 2007).

⁸³ Ce liseré sub-micrométrique est très similaire à celui caractérisé entre la CA et le précipité à l'interface Verre/Fer, sur la surface d'origine du verre sain. Il avait également été caractérisé sur la surface d'origine du coupon de fer métallique, entre les PCs internes et les PCs externes.

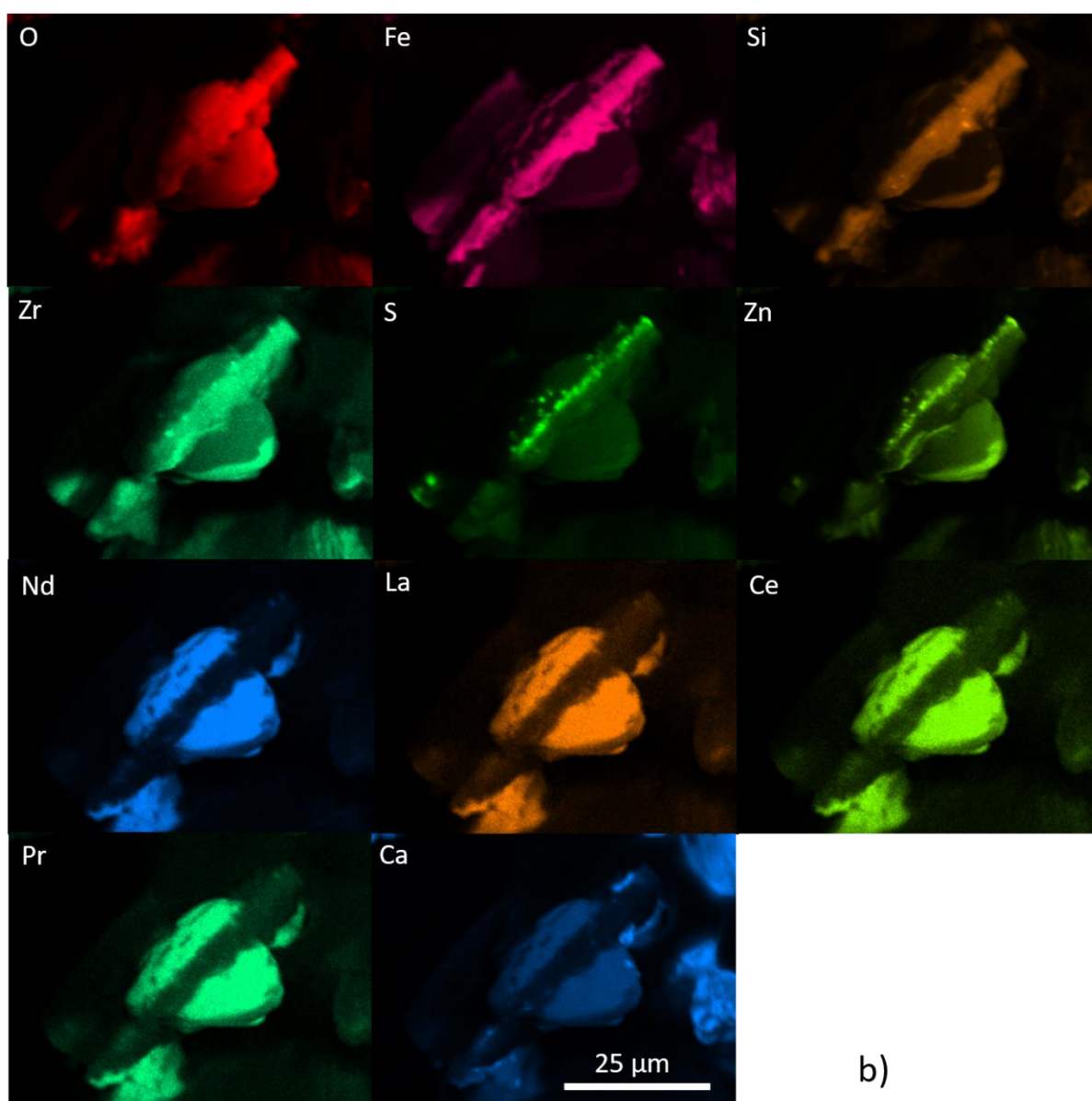
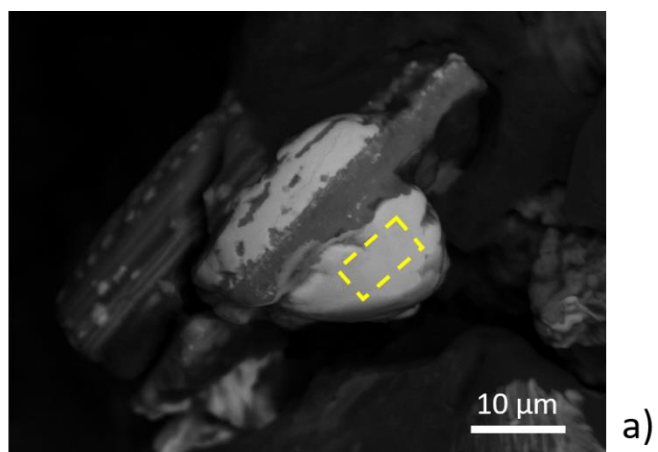


Figure 4-53 : Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) (a) et cartographies EDS associées (b) d'un agrégat de terre rare indiqué sur la Figure 4-51 traversé par une portion de CA.

Tableau 4-10 : Composition chimique dans l'agrégat de terre rare (encadré jaune Figure 4-53 (a)) déterminée par MEB-EDS.

	% massique
O	29%
Nd	28%
La	13%
Ce	13%
Ca	7,5%
Pr	6,1%
Zn	2,1%
Autres	1,3%

4.2.3.1.3 Analyses nanométriques à l'interface Verre/Argilite à 4,9 mm

- **Compositions chimiques des CAs**

D'après les analyses STEM-EDS (Tableau 4-11) l'ensemble des lamelles constituant la CA contient de l'O, du Fe et du Si. La teneur en O est plutôt stable aux alentours de 25%. La teneur en Fe varie entre 8,3% pour la CA interne à 46%, pour la CA externe, alors que les CAs intermédiaires sont à 26% de Fe. La teneur en Si est également stable avec 6,4% pour la CA interne, 12% pour les CAs intermédiaires et 10%, pour la CA externe (Tableau 4-11). On distingue trois différents groupes de lamelles (Tableau 4-11) : (1) une couche interne contenant une teneur particulièrement élevée de 13% de Zr proche du verre, (2) plusieurs couches intermédiaires présentant une teneur en Zr de 6,5 %, et (3) une couche externe proche de l'argilite à 6,3 % de Zr. De plus, les teneurs en Na dans ces trois zones sont faibles (< 0,3 %). La présence de Zr et l'absence de Na permettent d'identifier ces couches comme des couches d'altération du verre. Pour rappel, le Na n'est pas retenu dans la couche d'altération lorsqu'il est relâché lors de l'étape d'interdiffusion/échange ionique, alors que le Zr est généralement considéré comme insoluble lors de l'altération des verres (Brendebach et al., 2007; Curti & Degueldre, 2002; Gin, Ribet, et al., 2001; Vernaz & Dussossoy, 1992).

La CA externe est séparée des CA intermédiaires par un liseré composé principalement de Zn, S, Fe, O, avec des teneurs massiques respectives de 59%,

15 %, 11 % et 6,5% (Tableau 4-11). Ce liseré ressemble au liseré précédemment identifié pour la zone de l'interface Verre/coupon de fer. Rappelons qu'il marquait la surface d'origine du verre. En effet, il séparait la CA interne caractérisée par la présence de Zr, d'un précipité externe dépourvu de Zr. Au contraire, la présence dans la zone de l'interface Verre/Argilite de Zr de part et d'autre du liseré à l'interface Verre/Argilite est surprenante, car cet élément est considéré comme insoluble. Il se pourrait donc que, dans les conditions de l'expérience, une partie du Zr de la couche d'altération soit relâché par dissolution de la CA et ce uniquement lorsque l'argile est très proche du verre.

Si on considère maintenant les épaisseurs, la CA externe composée d'une unique lamelle mesurant de 2 et 4 μm , c'est la plus épaisse des couches d'altération. Les CAs intermédiaires, dont le nombre est compris entre 3 et 5, mesurent chacune entre 0,3 μm et 1 μm d'épaisseur avec une épaisseur décroissante de l'extérieur vers l'intérieur. Enfin, la CA interne est constituée d'une unique lamelle de 2,6 μm d'épaisseur. La CA interne peut être en contact direct avec le verre sain, ou peut en être séparée par un vide comblé par de la résine (comme sur la Figure 4-52 (a)).

Les ratios Si/Zr^{84} dans les différentes CAs ont été calculés pour étudier la rétention du Si dans les CA (Tableau 4-11). Elles se basent sur l'hypothèse forte que le Zr n'est pas relâché lors de processus d'altération du verre. Les ratios Si/Zr mesurés sont similaires dans la CA externe et les CA intermédiaires avec des valeurs respectives de 1,59 et 1,85. Cependant, ces ratios sont significativement plus élevés que celui de la CA interne (0,49)⁸⁵.

Le ratio Fe/Zr^{84} a également été mesuré. Ce dernier est faible ($\text{Fe/Zr}=0,63$) dans la CA interne, mais est plus élevé ($\text{Fe/Zr}=4$) dans les CAs intermédiaires, et dans la CA externe ($\text{Fe/Zr}=7,30$) dans la CA externe. La présence de Fe et de Si dans les CAs externe et intermédiaires laisse supposer que des silicates de fer sont présents dans ces couches, comme dans la CA à l'interface Verre/Fer.

⁸⁴ Le Zr est vraisemblablement mobile dans le système à l'interface Verre/Argilite. Un mécanisme est proposé pour expliquer sa mobilité et la morphologie en lamelle dans la partie discussion (partie 5.3.2.2.2). Ce mécanisme implique une variation de solubilité du Zr. D'après ce raisonnement, le Zr présent dans les lamelles de CAs est considéré comme insoluble, alors que le Zr mobile provient des lamelles totalement dissoutes. Cette hypothèse nous permet ainsi de calculer des ratios Si/Zr et Fe/Zr dans les différentes lamelles de CAs.

⁸⁵ Ceci est dû à la teneur relative très élevée en Zr (13%)

Tableau 4-11 : Composition chimique d'après des analyses STEM-EDS dans la CA interne, les CA intermédiaires, la CA externe, les agrégats blancs, le liseré, et les agrégats entre le VS et la CA interne (pourcentage massique) (distance = 4,9 mm). La composition du verre sain a été déterminée par MEB-EDS. ⁸⁴

	Verre sain (déterminée par MEB)	CA interne	CAs intermédiaires	CA externe	Agrégats blancs	Liseré	Agrégats entre le VS et la CA interne
O	50	24	29	22	5,9	6,5	38
Si	25	6,4	12	10	0,5	2,2	1,6
Fe	2,4	8,3	26	46	9,6	11	40
Na	9,0	n.d.	n.q.	0,2	1,5	1,1	0,2
Al	3,2	0,9	1,7	2,7	0,1	0,4	2,3
Ca	3,1	1,4	1,3	1,5	0,2	0,3	0,5
Zr	2,6	13	6,5	6,3	0,4	1,7	2,2
Zn	1,7	1,1	1,5	4,4	56	59	0,5
C	n.d.	41	18	1,5	1,0	0,8	1,7
Mg	n.d.	0,7	0,9	0,8	0,1	0,1	0,7
S	n.d.	0,2	0,2	0,7	23	15	10
Cl	n.d.	0,9	1,0	2,7	0,7	1,0	0,3
Mo+Cs+Ba+ La+Ce+Pr+Nd	2,7	1,2	0,9	0,5	0,3	0,2	0,2
Autres éléments	0,6	0,9	1	0,7	0,7	0,7	1,8
Si/Zr	9,6	0,49	1,85	1,59	-	-	-
Fe/Zr	0,9	0,63	4,00	7,30	-	-	-
Fe/Si	0,1	1,30	2,17	4,6	-	-	-

- **Compositions chimiques des agrégats**

Les agrégats sont composés majoritairement de Zn, S et de Fe, avec des teneurs respectives de 56%, 23% et 9,6% (Tableau 4-11, Figure 4-52 (b)). Cette composition chimique massique, convertie en pourcentage atomique, équivaut à 37% de Zn, 31% de S, 16% d'O et 8% de Fe (+ 8% de divers). Cette stœchiométrie pourrait correspondre à des agrégats de sulfures de Zn (potentiellement du ZnS) avec une pollution de la mesure en O, Fe et éléments du verre ou de la solution. Les caractérisations Raman n'ont pas permis d'identifier cette phase.

Notons que leur composition est très proche de celle du liseré sub-micrométrique identifié à l'interface CAs/CA externe, séparant la CA (contenant du Zr) du précipité externe (sans Zr), mais aussi les PCs internes et les PCs externes. Il n'avait pas été mis en évidence par Carrière dans la première échéance. Cependant, des analyses complémentaires MEB en électrons rétrodiffusés que nous avons réalisées suggèrent sa présence dans cette première échéance (Figure 4-54).

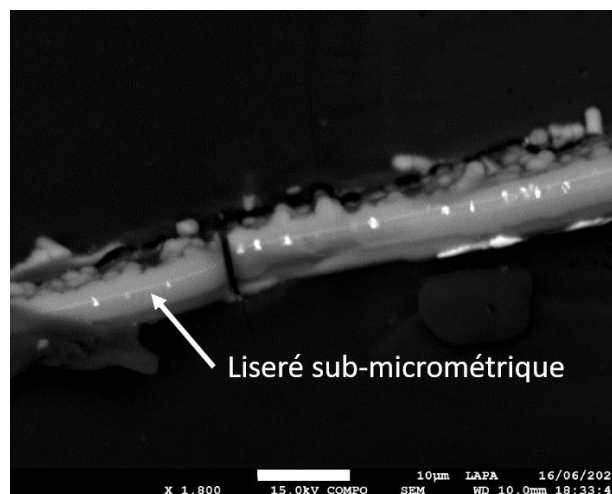


Figure 4-54 : Micrographie MEB aux électrons rétrodiffusés de la CA de la première échéance à 2,5 ans, mettant en évidence le liseré sub-micrométrique identifié dans la seconde échéance.

Un second type d'agrégats, enrichis en Fe, est mis en évidence par les analyses STEM-EDS. Ils possèdent une composition chimique différente et sont localisés uniquement entre la CA interne et la verre sain. Ils sont composés à 40% de Fe, 38% de O, 10% de S, mais seulement 0,5% de Zn. Ces seconds agrégats dépourvus de Zn, entre le verre sain et la CA interne sont donc à la fois différents du liseré et des agrégats de Zn, S et Fe mis en évidence précédemment entre les lamelles de CA.

À notre connaissance peu de travaux sur l'altération du verre rapportent la formation de sulfures. Les deux cas identifiés dans des systèmes Verre/Fer/Argilite sont l'expérience « MVE » (Carrière, 2017), et les travaux de Bouakkaz en présence d'acier (Bouakkaz et al., 2019). Dans l'expérience de Carrière, des sulfures de fer ou de zinc ont été mis en évidence sur la surface d'origine du verre, qui pourraient être des sulfures Fe(II)/Fe(III) de type gréigite. Cependant, des sulfures de fer ont été rapportés dans les PCs lors d'expériences de corrosion du fer en milieu anoxique (Bouttemy et al., 2018; Grousset et al., 2016; Mercier-Bion et al., 2018; Rémazeilles et al., 2017; Robineau et al., 2017; Saheb, Descostes, et al., 2010; Schlegel et al., 2018; Schlegel, Necib, et al., 2016). Les phases identifiées sont généralement la mackinawite, la gréigite ou de la pyrite.

La formation de sulfures de fer en conditions anoxiques (mackinawite, gréigite ou pyrite) semble être liée à la présence de bactéries sulfato-réductrices (Duverger et al., 2020; El Mendili et al., 2015; El Mendili, Abdelouas, & Bardeau, 2013; El Mendili, Abdelouas, El Hajj, et al., 2013; Enning & Garrelfs, 2014; Grousset et al., 2016; Schlegel et al., 2018) et/ou causée par la réduction de la pyrite de l'argilite par du H₂ (El Mendili et al., 2015; Schlegel et al., 2019; Truche et al., 2010). Cependant dans l'expérience intégrale, après 6,1 ans, ce sont des sulfures de Zn qui sont caractérisés. Le Zn provient de l'altération du verre. Il semblerait donc que malgré la présence de Fe²⁺ en solution, les sulfures de Zn soient favorisés (Peltier et al., 2011).

Un schéma récapitulatif intermédiaire de l'ensemble des analyses à l'échelle micrométrique et nanométrique est présenté sur la Figure 4-55.

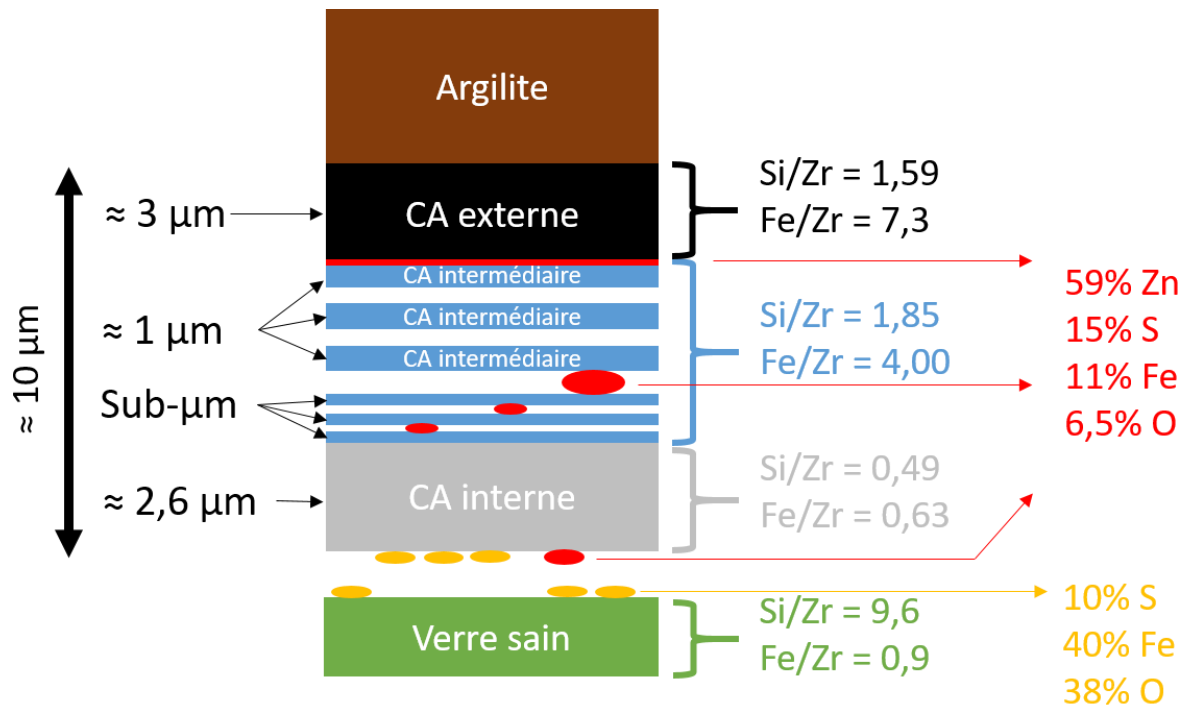


Figure 4-55 : Schéma intermédiaire des analyses micrométriques à l'interface Verre/Argilite.

- **Microscopie sur la CA**

Une lame FIB a été réalisée à une distance similaire à celle où ont été effectuées les observations microscopiques (4,9 mm - Figure 4-56 (a)). La micrographie MEB en électrons secondaires réalisée, permet de confirmer les observations réalisées à l'échelle microscopique sur la coupe transversale. On retrouve la CA interne, ainsi que la succession de CAs intermédiaires de différentes épaisseurs. La dernière couche d'altération, la CA externe, est séparée des CA intermédiaires par le liseré blanc (liseré de Zn, S, Fe et O susmentionné).

Cette lame FIB a été amincie jusqu'à 100 nm sur deux fenêtres pour pouvoir réaliser des analyses HRTEM. La Figure 4-56 (b) est une micrographie obtenue en STEM Dark Field (STEM DF) de la même lame, les éléments les plus lourds apparaissent donc de couleur claire. À cette échelle d'observation, la CA interne apparaît plus poreuse que les CAs intermédiaires et externe. Les porosités de la CA interne sont comblées par la résine utilisée lors de la préparation de l'échantillon comme le suggère la présence de 41% de C (Tableau 4-11). La Figure 4-57 (a) est une image STEM Bright Field (STEM-BF) zoomée sur la CA interne. Elle permet d'estimer grossièrement la porosité qui se situe entre quelques

dizaines de nanomètres et quelques centaines de nanomètres⁸⁶. Ces valeurs ne vont pas dans le sens de la formation d'un gel passivant pour lesquelles des valeurs significativement plus faibles seraient attendues. Par exemple, des porosités d'environ 1 nm ont été mises en évidence sur le gel d'un verre ISG (Collin et al., 2018). Notons qu'aucun phyllosilicate cristallisé en feuillets n'a été détecté dans cette CA interne. Cela est en accord avec les faibles ratios Fe/Zr et Si/Zr mesurés par STEM-EDS.

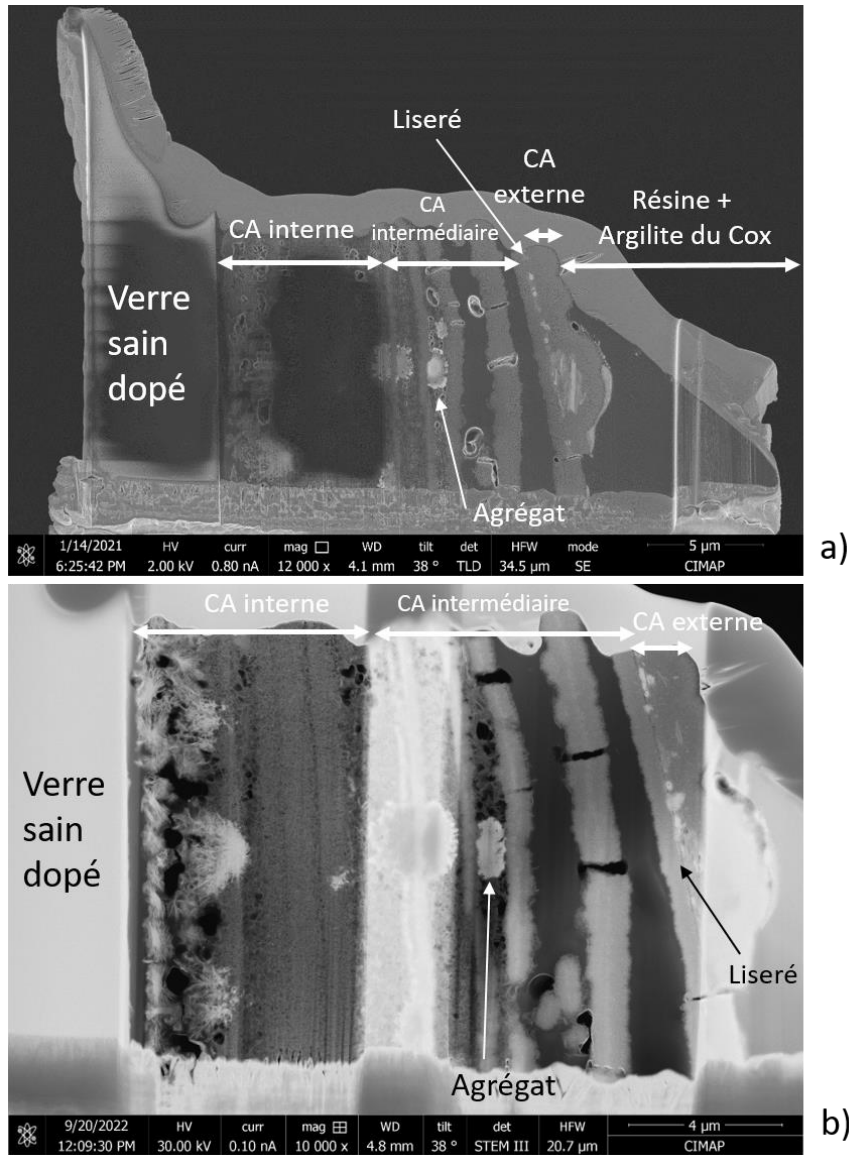


Figure 4-56 : Lamme FIB prélevée dans la couche d'altération à l'interface Verre/Argilite (distance = 4,9 mm). (a) Lamme affinée à 1 μm d'épaisseur, image obtenue par MEB en électrons secondaires. (b) Lamme affinée à 100 nm, image obtenue en STEM DF.

⁸⁶ Diamètre des pores estimé à partir de la Figure 4-57 (a).

La Figure 4-56 (b) met aussi en évidence la formation de phases entre la CA interne poreuse et le verre sain. Ces phases correspondent à la couche interne à forte teneur en fer repérée lors des analyses micrométriques MEB-EDS. Une image STEM zoomée sur ces agrégats est présentée sur la Figure 4-57 (b). Ils sont organisés en aiguilles (encadrés 017 et 018). Leur composition chimique (Tableau 4-11), montre qu'ils sont constitués de Fe, O, et S, mais dépourvus de Zn.

Étant donné qu'ils sont situés proche du verre sain, ces agrégats dépourvus de Zn se sont vraisemblablement formés plus récemment que les agrégats contenant du Zn et ce dans des conditions de chimie de solution dépourvue de Zn.

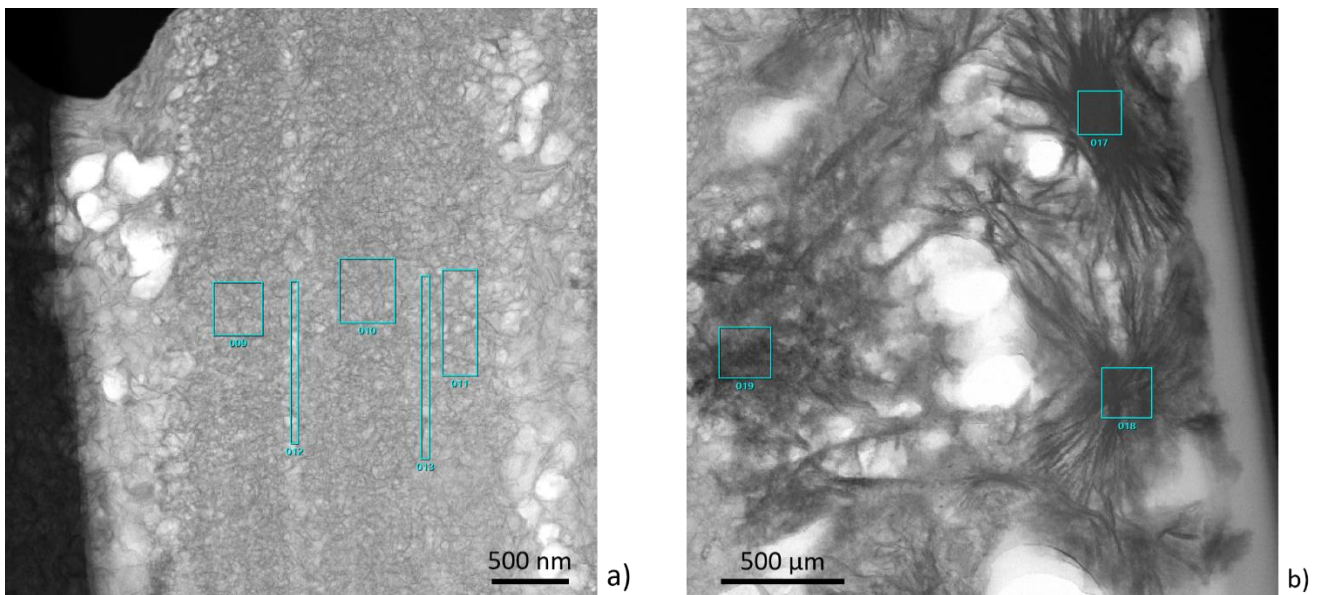


Figure 4-57 : Images STEM BF obtenues dans la CA interne (a) et dans les agrégats dépourvus de Zn entre le VS et la CA interne (b). Note : les analyses des encadrés bleus ne sont pas présentées.

Des analyses STEM et HRTEM ont été réalisées dans la CA externe et les CA intermédiaires (Figure 4-58 (a)). Au sein des CAs intermédiaires, les phases assimilées à des silicates de fer par les analyses de composition sont visibles, ainsi qu'un agrégat contenant du Zn entre les CAs (Figure 4-58 (b)). D'après la différence de contraste, il semblerait que les silicates de fer soient plus denses au centre de la CA. La Figure 4-58 (c) met en évidence l'interface entre la CA externe et les CAs intermédiaires. Des agrégats noirs sont visibles dans les deux couches, ils correspondent en fait au liseré de Zn et S. La quatrième image de la Figure 4-58 (d) est une image HRTEM dans la CA externe. Les silicates apparaissent bien cristallisés par endroit, ce qui permet de les identifier comme phyllosilicates. La

distance interréticulaire a été mesurée à $7,3 \text{ \AA}$ ($\sigma = 0,3 \text{ \AA}$, 9 mesures), ce qui est caractéristique des serpentines, comme mis en évidence dans la couche d'altération de l'interface Verre/Fer.

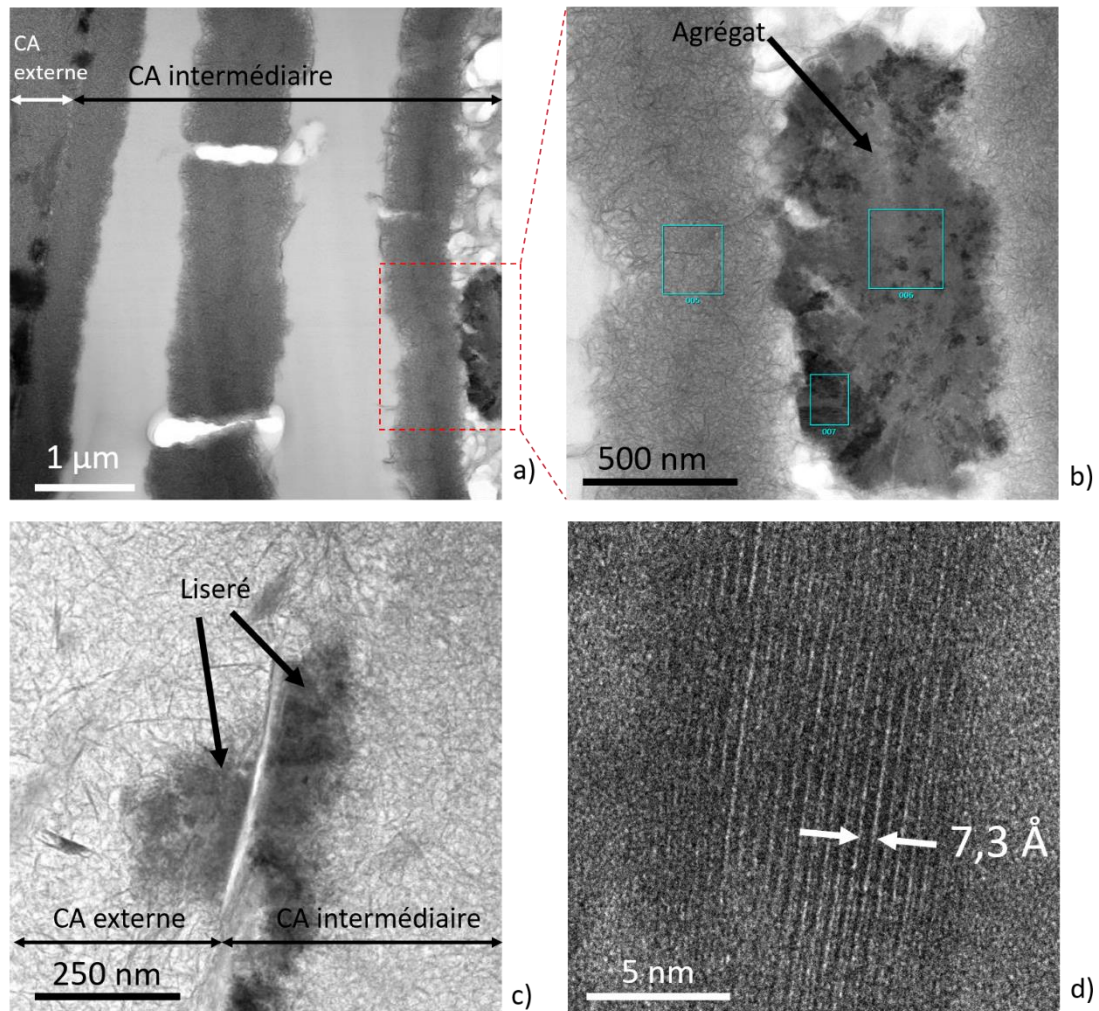


Figure 4-58 : Images STEM BF obtenues dans la CA à l'interface Verre/Argilite (a), un agrégat de Zn, S, Fe, O (b) et sur le liseré (c). L'image (d) est une image HRTEM de phyllosilicates bien cristallisés dans la CA externe. Note : les analyses des encadrés bleus ne sont pas présentées.

À l'instar de la couche d'altération à l'interface Verre/Fer, la couche d'altération à l'interface Verre/Argilite a également été investiguée par STXM. La lame présentée sur la Figure 4-56 a été utilisée pour ces analyses.

Les analyses au seuil L du Fer ont permis de déterminer le ratio $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ dans les différentes CAs identifiées à l'interface Verre/Argilite proche de la source de fer. La Figure 4-59 présente les spectres obtenus dans la CA externe, les CA

intermédiaires, la CA interne poreuse, ainsi que le verre sain⁸⁷. Comme précédemment, l'ajustement des spectres par combinaisons linéaires de références en Fe^{II} et Fe^{III}, permet d'estimer la valence du Fe dans les zones d'intérêts. Les ratios Fe^{II}/Fe^{III} déterminés sont indiqués sur la Figure 4-59. Premièrement, les spectres (a) et (b) obtenus respectivement dans la CA externe et les CA intermédiaires ont un rédox du fer similaire. Leurs ratios Fe^{II}/Fe^{III} respectifs sont 31%/69% et 32%/68%. Le troisième spectre (c) obtenu dans la CA interne poreuse présente des rapports de valence différents, 21% de Fe^{II} et 79% de Fe^{III}. Le dernier spectre présenté sur la Figure 4-59 (d) a été obtenu dans le verre sain et confirme à la précision de la mesure près que le verre contient exclusivement du Fe^{III} (2% Fe^{II} pour 98% de Fe^{III}).

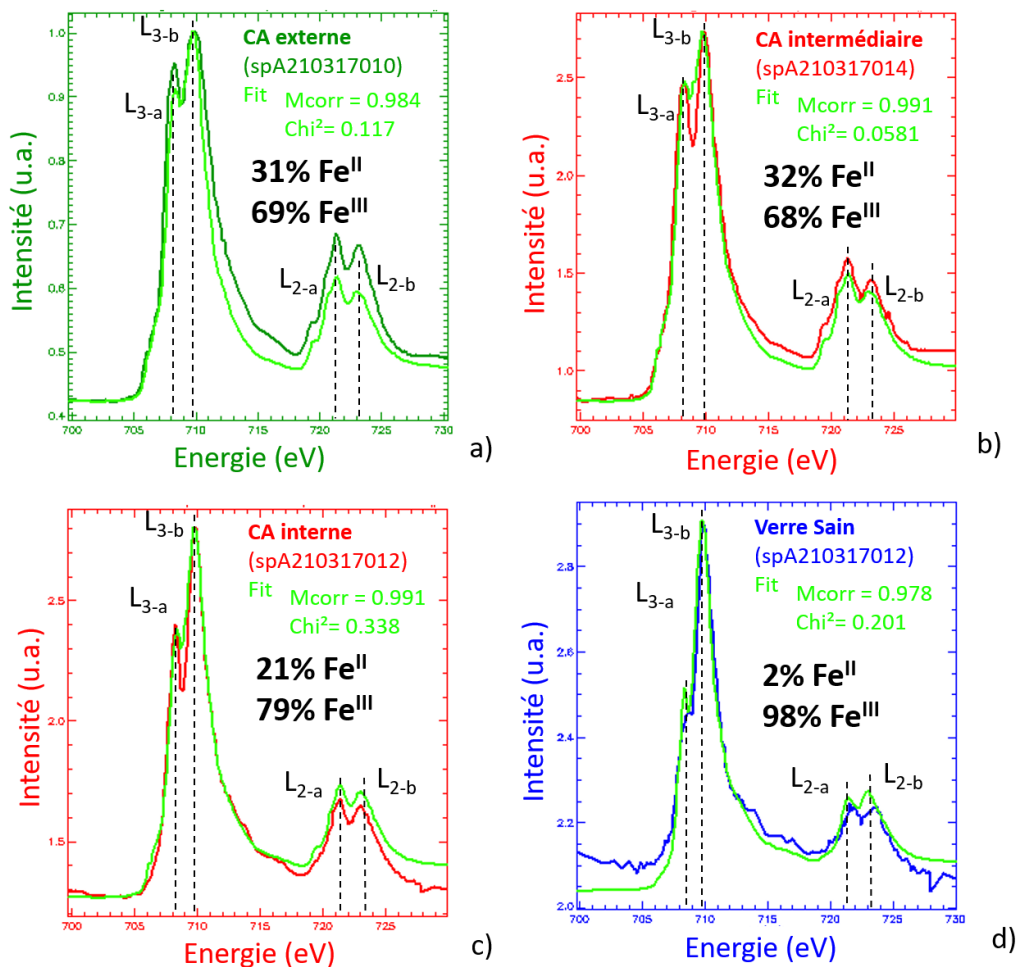


Figure 4-59 : Spectres STXM au seuil L du Fer, dans le précipité externe (a), les CAs intermédiaires (b), la CA interne (c) et le verre sain (d). (distance = 4,9 mm).

⁸⁷ Aucun spectre n'a été acquis dans les agrégats de Zn, Fe, S et O, ni dans les agrégats de Fe, S et O.

Des analyses STXM au seuil K du Si ont également été réalisées pour tenter d'identifier les phases présentes dans les différentes CA. Néanmoins, les spectres obtenus sont très bruités et malheureusement inexploitable, sauf pour le verre sain. On peut donc supposer que les CA étudiées ne contenaient pas suffisamment de Si pour obtenir un spectre STXM exploitable au seuil du Si. Cette hypothèse est corroborée par les faibles ratios Si/Zr mentionnés précédemment, pour rappel, ils sont de 1,59, 1,85 et 0,49 respectivement dans la CA externe, CA intermédiaire et CA interne, alors qu'il vaut 9,6 dans le verre sain (Tableau 4-11).

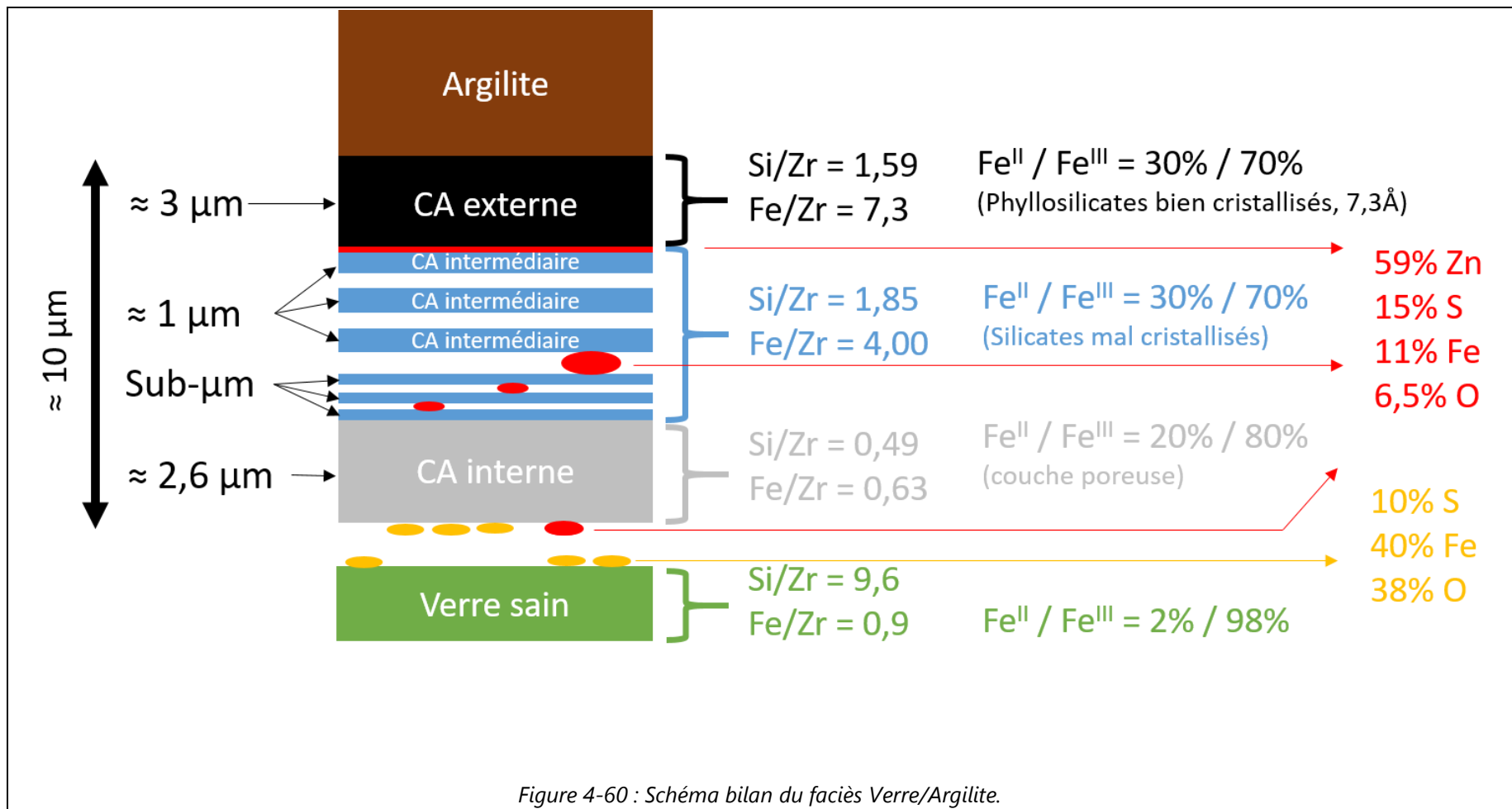
4.2.3.1.4 Bilan de l'interface Verre/Argilite proche de la source de fer

La Figure 4-60 schématise les observations faites à l'interface Verre/Argilite. La couche d'altération du verre est composée de différentes sous-couches qui se succèdent depuis le verre : CA interne, CAs intermédiaires et CA externe. La CA externe est séparée des CA intermédiaires par un liseré de Zn, S, Fe et O marquant la surface d'origine du verre. Cela suggère qu'elle s'est formée au-delà de cette surface originelle qui délimite l'ancien emplacement du verre. Cependant, la couche externe contient du Zr, malgré qu'elle se soit formée au-delà de la surface d'origine du verre sain. Ce résultat laisse supposer que le Zr est relâché lors de l'altération du verre, et donc qu'il n'est pas insoluble à l'interface Verre/Argilite, obligeant de ce fait à réviser une des hypothèses basée sur l'immobilité du Zr. Si cette hypothèse est vérifiée, l'utilisation de rapport Si/Zr et Fe/Zr devient alors impossible pour évaluer la densité des différentes CAs.

La CA interne contient très peu de Si et Fe (Si/Zr=0,49 et Fe/Zr=0,63). Elle présente des pores de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Les CAs intermédiaires, contiennent plus de Si et de Fe (Si/Zr=1,85 et Fe/Zr=4,00) que la CA interne. Des silicates sont présents, mais mal cristallisés. La CA externe contient sensiblement la même quantité de Si, mais plus de Fe que les CA intermédiaires (Si/Zr=1,59 et Fe/Zr=7,3). Cela met donc en évidence un enrichissement en Fe de l'extérieur vers l'intérieur. Le rédox du fer est le même dans la CA externe et les CA intermédiaires (31% Fe^{II} et 69% Fe^{III}), alors que la CA interne contient plus de Fe^{III} (21% Fe^{II} et 79% Fe^{III}).

Quelques agrégats de terres rares (Nd, La, Ce, Pr) ont été mis en évidence. Ce sont des agrégats micrométriques, qui se forment sur la CA, et pourraient être des hydroxycarbonates.

Les caractérisations ont mis en évidence la présence d'agrégats de Zn, S, Fe et O entre les lamelles de la CA. La composition chimique de ces agrégats est la même que celle observée dans le liseré, marqueur de la surface d'origine du verre. D'autres agrégats dépourvus de Zn, mais contenant du Fe, du S et de l'O sont uniquement présents dans la zone proche du verre sain.



4.2.3.2 Migration des éléments du verre dans l'argile

4.2.3.2.1 Analyses isotopiques à l'interface Verre/Argilite

Des analyses isotopiques à l'interface Verre/Argilite proche de la source de fer ont été réalisées par AL-ICP-MS, dans l'argilite et la couche d'altération pour étudier le transport du ^{29}Si issu du verre dopé dans le système. Elles ont été réalisées à une distance de 6,1 mm. Un profil perpendiculaire à la surface du verre a été réalisé, depuis le verre sain vers l'argilite. La taille du spot d'analyse est de 30 μm , cette analyse ne permet donc pas de mesurer d'éventuelles variations d'enrichissements en ^{29}Si dans la CA ($CA_{\text{interne}} + CA_{\text{intermédiaires}} + CA_{\text{externe}} \approx 10 \mu\text{m}$)⁸⁸.

Le profil du ratio $^{29}\text{Si}/\Sigma\text{Si}$ depuis le verre sain jusque dans l'argilite est présenté sur la Figure 4-61. La surface du verre a été localisée par microscopie optique et a été positionnée à l'abscisse $x=0$. Les trois mesures représentées en abscisses négatives ($^{29}\text{Si}/\Sigma\text{Si} = 53,4\%$, $54,9\%$ et $54,5\%$) ont été obtenues dans le verre sain. La Figure 4-61 met en évidence un profil décroissant du ^{29}Si depuis le verre sain jusque dans l'argilite. Pour une distance inférieure à 60 μm , un enrichissement fort en ^{29}Si présent ($\geq 7\%$). Cependant, à plus longue distance ($> 1900 \mu\text{m}$), l'enrichissement atteint l'abondance naturelle dans l'argilite avec un pourcentage mesuré de $4,73\% (\pm 0,11\%)$ ⁸⁹. Cette courbe décroissante indique donc que le Si libéré par l'altération du verre a été relâché et a migré dans le système.

⁸⁸ Deux points situés à une distance de 10 et 22 μm du verre sain ont été retirés du profil. De par la résolution spatiale de 30 μm , ces deux points étaient sous l'influence du verre sain et ne révélait pas la teneur réelle en ^{29}Si dans la CA.

⁸⁹ 4,67% pour l'abondance naturelle

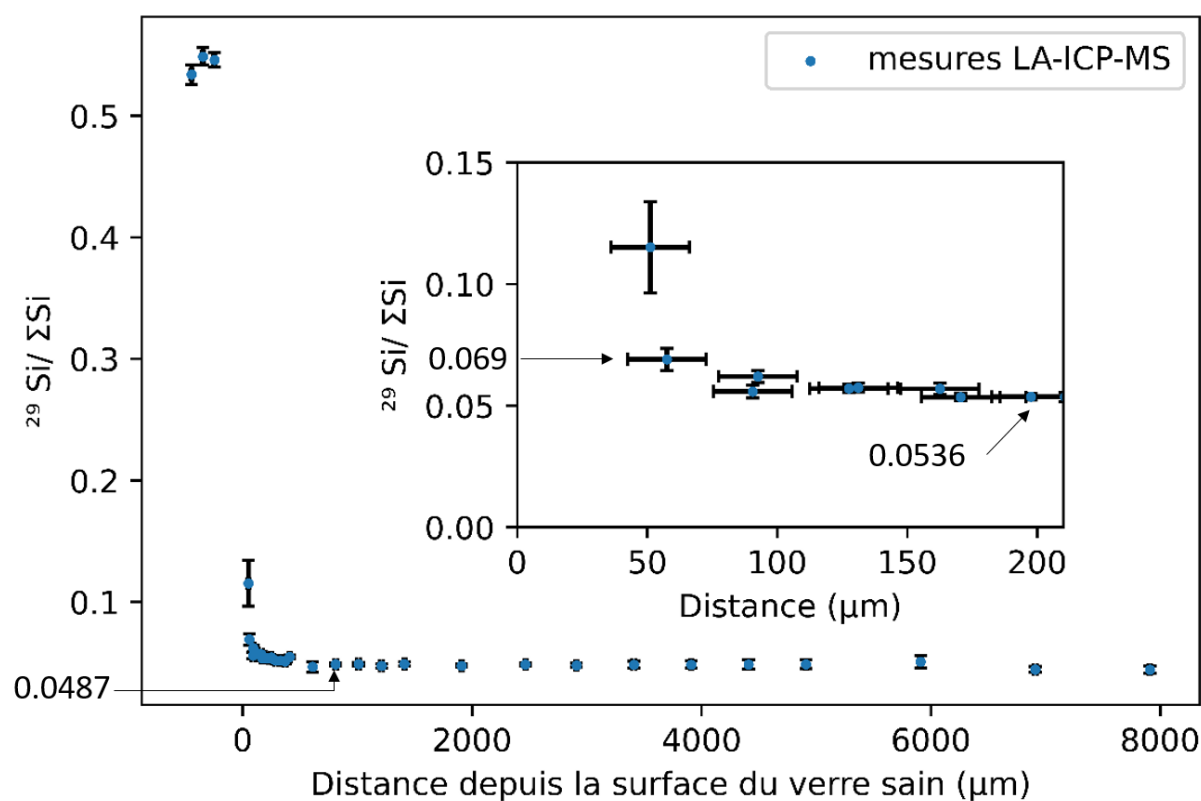


Figure 4-61 : Profil du ^{29}Si dans l'argilite à partir de la surface du verre sain, déterminée par AL-ICP-MS (distance = 6,1 mm). L'encadré est le graphique zoomé entre 0 et 200 µm de distance de la surface du verre sain. Spot d'analyse de 30 µm.

4.2.3.2.2 Analyses élémentaires à l'interface Verre/Argilite

Des analyses élémentaires par AL-ICP-MS ont été effectuées dans l'argilite. Ces analyses ont été effectuées dans l'argilite, à différentes distances du verre⁹⁰. Cette analyse a donc été réalisée à 5,5 mm de distance (soit 3,7 mm de la source de fer), d'après Figure 4-62, dans l'argilite aux abords du verre sain non dopé.

⁹⁰ Seule analyse à avoir été réalisée sur le verre sain non dopé.

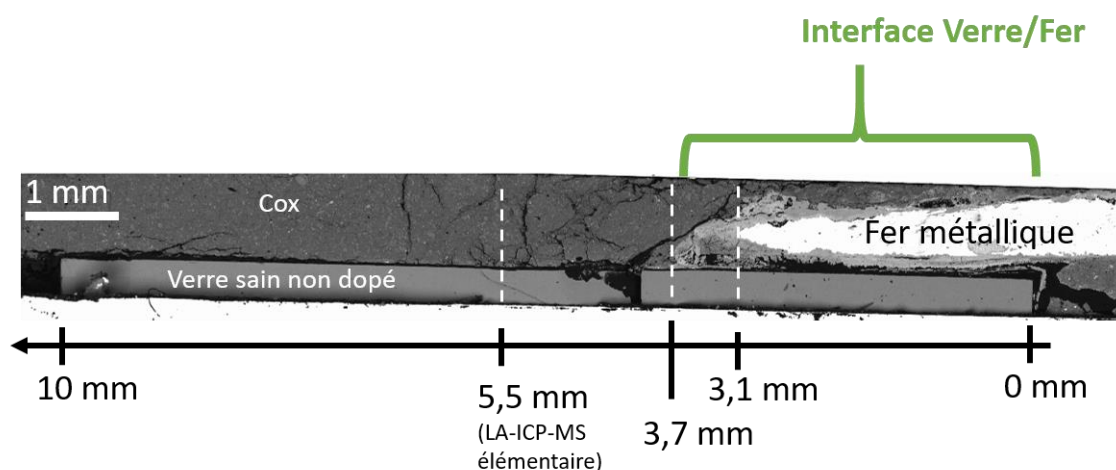


Figure 4-62 : Positionnement du profil AL-ICP-MS élémentaire effectué dans l'argilite aux abords du verre sain non dopé.

Les Figure 4-63, Figure 4-64 et Figure 4-65 présentent les profils élémentaires obtenus perpendiculairement à la surface du verre, des éléments principaux du verre (%massique en oxyde > 1%) : Si, B, Na, Al, Ca, Fe, Zr, Zn, Li, Mo, Nd et Cs. Les profils élémentaires des autres éléments (<1%) sont présentés en Annexe (Figure 8-5, Figure 8-6 et Figure 8-7). Sur ces trois figures, le point représenté avec une abscisse négative a été obtenu dans le verre sain. Sur chaque graphique, l'abscisse $x=0$ correspond à la surface du verre sain repéré par microscopie. Les points d'abscisses positives sont des mesures effectuées dans l'argilite. Il est important de noter que contrairement aux analyses isotopiques présentées précédemment, la zone d'analyse est une ligne parallèle au verre sain de $55 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$. Cela permet d'obtenir une concentration moyennée dans l'argilite du Cox en s'affranchissant d'éventuelles hétérogénéités de l'argilite.

La Figure 4-63 présente les profils élémentaires du Zn, Zr, Nd et Cs obtenus dans l'argilite. Ces éléments sont uniquement présents à l'état de traces dans l'argilite du Cox. En effet, leurs teneurs dans l'argilite sont faibles, avec quelques centaines de ppm dans l'argilite du Cox non altérée. Ces profils de diffusion indiquent que les trois premiers éléments (Zn, Zr, Nd) ont migré depuis le verre jusqu'à une distance d'environ $250 \mu\text{m}$. C'est un résultat étonnant pour le Zr, car il est généralement considéré comme insoluble lors de l'altération des verres (Brendebach et al., 2007; Curti & Degueldre, 2002; Gin, Ribet, et al., 2001; Vernaz & Dussossoy, 1992). Ceci étant dit, il corrobore les observations faites sur la CA externe de l'interface verre/argilite qui montraient que du Zr était présent au-delà de la surface originelle du verre (partie 4.2.3.1.3). Le profil du Cs est différent : la concentration en Cs est constante dans l'argilite vers 30 mg/kg et n'augmente pas aux abords de la surface du verre alors qu'elle est significativement plus

élevée dans le verre sain (9231 mg/kg). Il n'y a pas de profil de diffusion dans l'argilite, ce qui indique que le Cs n'a pas migré dans l'argilite du Cox après 6,1 ans.

La Figure 4-64 présente les résultats des analyses élémentaires en Mo, Li, Na et B, représentés en échelle logarithmique. Les profils en Na et en B, sont plutôt constants dans l'argilite avec des concentrations respectives aux environs de 3500 mg/kg et 17 mg/kg. Les concentrations dans le verre sain sont cependant élevées, aux environs de 70000 mg/kg et 47000 mg pour le Na et le B, respectivement. Ces profils ne permettent pas de mettre en évidence de profils de relâchement dans l'argilite, contrairement aux Zr, Zn, et Nd. Le B (et le Na) est cependant relâché par le verre lors des premiers stades de son altération. Quelques articles suggèrent que le B pourrait être sorbé sur certains minéraux présents dans les argiles, notamment la kaolinite (Su & Suarez, 1995), ou les carbonates de Ca (Goldberg, 1997), et que ce phénomène serait dépendant du pH avec une sorption maximale pour un pH entre 8 et 10. Cela pourrait potentiellement expliquer la non migration du B dans l'argilite. Cependant, les mécanismes de désorption du B ne sont pas très bien compris (Goldberg, 1997).

Les profils du Mo et Li (Figure 4-64) semblent mettre en évidence des enrichissements respectifs de l'argilite jusqu'à environ 400 μm et 200 μm de la surface du verre.

La Figure 4-65 présente les profils élémentaires du Si, du Fe, de l'Al et du Ca. L'argilite du Cox contient des quantités importantes de Ca (calcite) et d'Al (minéraux argileux). Ces profils ne permettent donc pas de différencier l'Al et le Ca provenant du verre sain de celui de l'argilite. Le même problème se pose pour le profil du Si, mais l'analyse isotopique présentée précédemment permet de pallier ce problème.

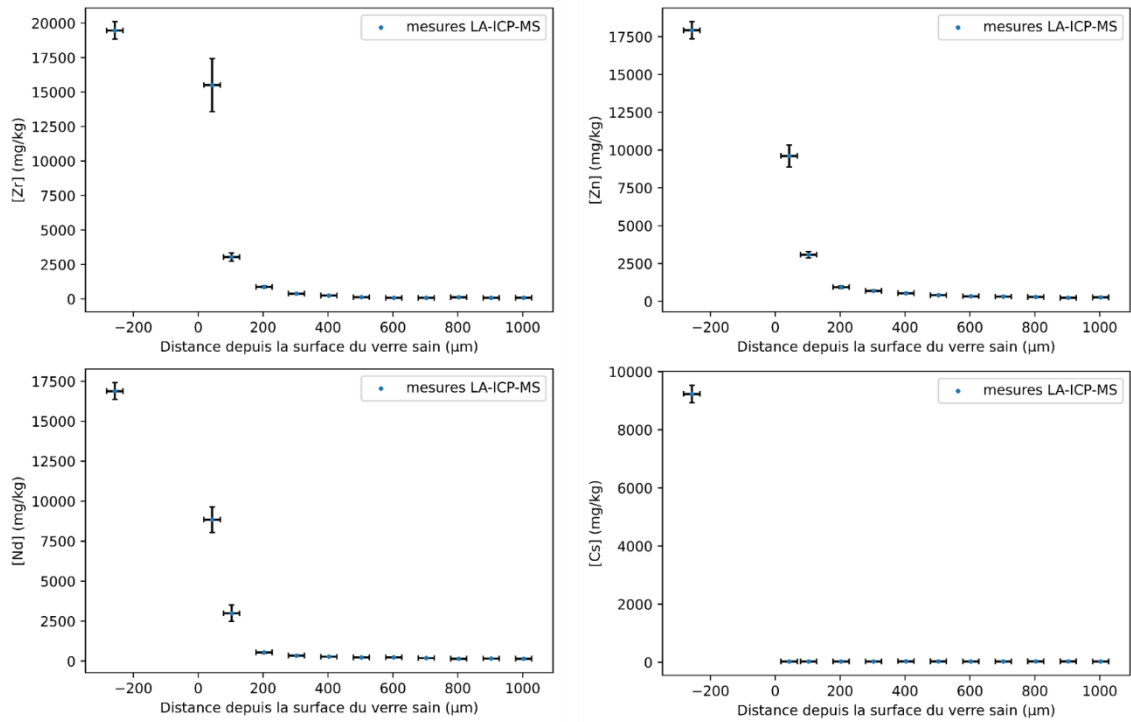


Figure 4-63 : Profils élémentaires de Zn, Zr, Nd et Cs obtenus dans l'argilite du Cox proche de la source de fer (coupon de verre non dopé à 5,5 mm de distance).

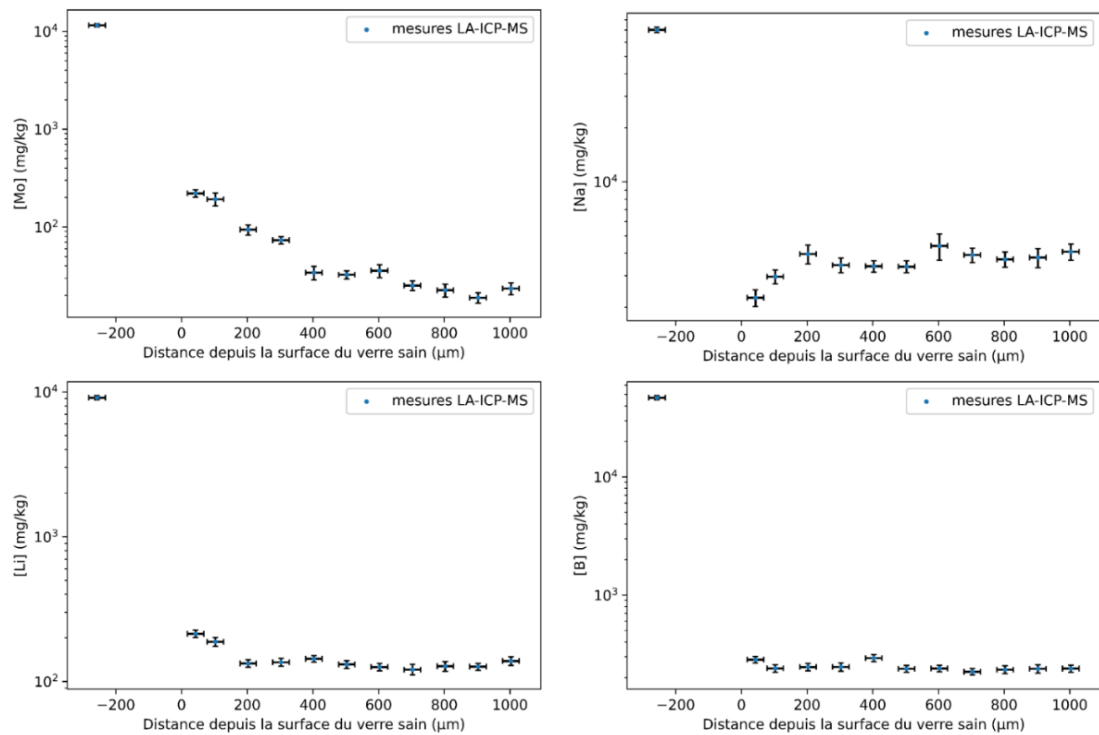


Figure 4-64 : Profils élémentaires de Mo, Na, Li et B obtenus dans l'argilite du Cox proche de la source de fer (coupon de verre non dopé à 5,5 mm de distance, échelle logarithmique).

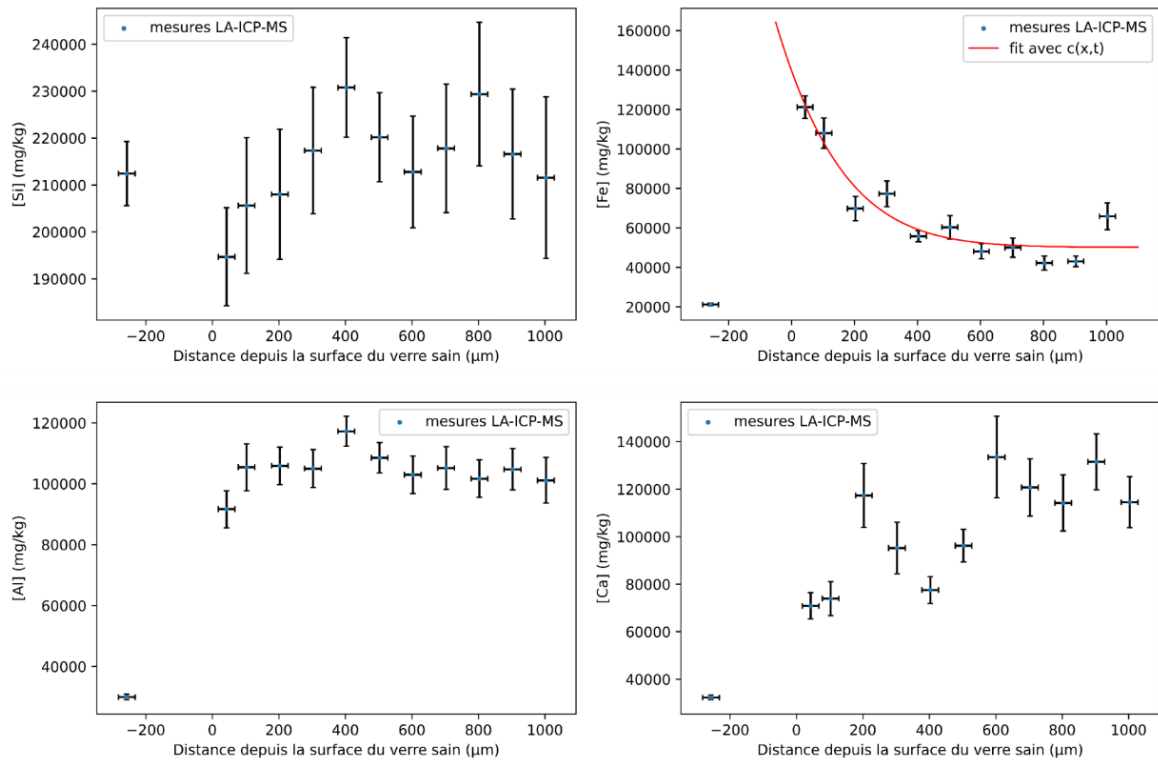


Figure 4-65 : Profils élémentaires de Si, Fe, Al et Ca obtenus dans l'argilite du Cox proche de la source de fer (coupon de verre non dopé à 5,5 mm de distance).

Le profil du Fe dans l'argilite est intéressant. Ce profil est décroissant depuis la surface du verre jusque dans l'argilite. Il est à noter que les valeurs maximales du profil sont bien supérieures à la quantité de fer initialement présente dans le verre (2% environ). Le verre sain ne peut pas être la source de fer. On peut supposer qu'un chemin préférentiel de transport (potentiellement l'espace interstitiel) existe à l'interface Verre/Argilite, permettant au Fe libéré par la corrosion du coupon de fer de diffuser dans l'eau jusqu'à l'interface Verre/Argilite. Le Fe pourrait ainsi diffuser dans l'argilite, perpendiculairement à la surface du verre sain. Pour rappel, cette analyse a été réalisée sur le verre non dopé à une distance de 5,5 mm, alors que le coupon de fer s'arrête à une distance de 3,7 mm (Figure 4-62). Il est probable que le Fe libéré par la corrosion a migré parallèlement à la surface de verre dans un premier temps, puis qu'il ait ensuite migré dans l'argilite dans un second temps, créant ainsi le profil observé.

Le profil du Fe dans l'argilite a été modélisé avec l'Équation 10, pour estimer le coefficient de diffusion du Fe dans l'argilite⁹¹. Cette équation est la solution de la

⁹¹ Les autres éléments n'ont pas pu être modélisés, ne permettant pas de déterminer leurs

seconde loi de Fick (Équation 9). Nous appliquons ici la loi de Fick en supposant en première approximation que le transport des éléments s'effectue par diffusion pure dans un milieu poreux semi-infini⁹².

Le profil modélisé du Fe est représenté en rouge sur la Figure 4-65. Le coefficient de diffusion apparent du fer dans l'argilite du COx est ainsi de $2,34 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ avec les paramètres suivants $c_0=1773894,7$, $c_{\text{infini}}=50112,4$ et $x_0=-928,68$, en supposant que la source de fer se trouvait à l'interface Verre/Argilite. Ce résultat est en accord avec les valeurs de coefficient de diffusion apparent estimée par De Combarieu dans sa thèse : $2,1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ (De Combarieu, 2007). A titre de comparaison, le coefficient de diffusion des anions dans l'argilite du Cox est compris entre 10^{-12} à $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, alors que celui des cations est supérieur, compris entre $2,5 \cdot 10^{-11}$ à $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (De Combarieu, 2007; Savoye et al., 2012, 2013).

$$\text{Équation 9 : } \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\text{Équation 10 : } c(x,t) = c_0 * \operatorname{erfc} \left(\frac{x-x_0}{\sqrt{D_{\text{app}}*t}} \right) + c_{\text{infini}}$$

Dans l'Équation 10 (De Combarieu, 2007), t est la durée en secondes (6,1 ans), c_{infini} est la concentration dans l'argilite du Cox loin du verre sain, D_{app} est le coefficient de diffusion apparent en m^2/s , x_0 est une constante permettant d'ajuster la courbe aux valeurs expérimentales selon l'axe des abscisses, et c_0 est la concentration théorique à la surface du verre sain ($x=x_0$).

coefficients de diffusions.

⁹² Dans un milieu semi-infini, on considère que les dimensions de l'échantillon sont suffisamment grandes pour que les bords de l'échantillon n'aient aucune influence sur le système, dans l'intervalle de temps considéré.

4.2.3.2.3 Bilan de la migration des éléments dans l'argilite

Des analyses élémentaires et isotopiques ont été réalisées par AL-ICP-MS à l'interface Verre/Argilite. Ces résultats mettent en évidence la migration d'éléments dans l'argilite, notamment pour le Si, le Fe ou le Zr.

Le profil de concentration du Fe dans l'argilite du Cox a été modélisé par une loi simple de diffusion pour estimer le coefficient de diffusion apparent du Fe ($2,34 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$) dans l'argilite du COx. Ce coefficient de diffusion apparent est néanmoins significativement inférieur au coefficient de diffusion efficaces de la littérature. En effet, les anions ont des coefficients de diffusion entre 10^{-12} à $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, alors que ceux des cations est compris entre $2,5 \cdot 10^{-11}$ à $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Cela indique que des mécanismes de sorption/précipitation sont mis en jeu lors des processus de diffusion, ralentissant le transport des éléments depuis le verre jusque dans l'argilite du Cox.

Le profil du Fe semble indiquer qu'une « source » de fer existe à l'interface Verre/Argilite. Cela peut s'expliquer par la migration rapide du Fe libéré par la corrosion du coupon de fer, par un chemin préférentiel saturé en eau, jusqu'à l'interface Verre/Argilite, permettant ainsi au Fe de migrer dans l'argilite perpendiculairement au verre sain. Ce chemin préférentiel serait un espace de taille importante et saturé en eau entre la couche d'altération et l'argilite.

4.2.3.3 L'interface Verre/Argilite : face opposée à la source de fer à 8 mm

4.2.3.3.1 Description générale de l'interface Verre/Argilite à 7 mm de distance (côté du verre opposé au coupon de fer)

Des investigations de l'altération du verre ont été effectuées sur le côté du verre opposé au coupon de fer, à une distance de 7 mm selon l'axe défini précédemment (Figure 4-66). Cependant, cette analyse se trouve à 8 mm de la source de fer étant donné qu'il faut prendre en compte le bord vertical de 1 mm. Cette analyse à une longue distance du coupon de fer permet d'étudier une éventuelle couche d'altération peu (ou pas) influencée par la source de fer.

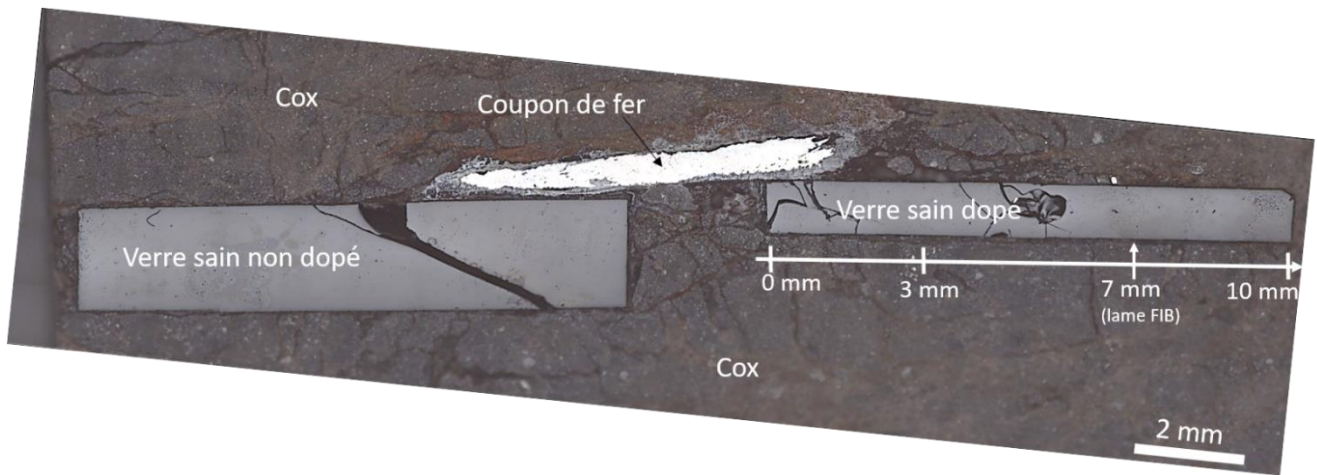


Figure 4-66 : Positionnement de la lame FIB réalisée à l'interface Verre/Argilite, côté opposé du coupon de fer (distance = 7 mm).

La lame FIB a donc été réalisée à une distance de 8 mm. À cet endroit, le verre était en contact direct avec l'argilite. Le contact direct permet de garantir que la couche ait été conservée lors de la préparation de l'échantillon. La Figure 4-67 (a) est une micrographie MEB qui présente le faciès à 8 mm. La position de la lame FIB prélevée à cet endroit est illustrée en rouge sur la figure. Sur cette zone aucune couche d'altération n'a pu être identifiée par MEB ⁹³.

La lame FIB obtenue est présentée sur l'image STEM Bright Field (STEM BF) de la Figure 4-67 (b). Une fenêtre affinée à 100 nm a été réalisée pour pouvoir effectuer

⁹³ Remarque : Les analyses MEB à faible distance (< 3 mm, côté opposé à la source de fer) ont mis en évidence une couche d'altération ayant les mêmes caractéristiques qu'à l'interface Verre/Argilite (plusieurs sous-couches, plus de fer en couche externe, etc). Ces résultats ne sont pas présentés.

des caractérisations MET et STEM-EDS à l'interface Verre/Argilite. Cette image permet de mettre en évidence une couche le long du verre sain (en noir sur la figure). La couche semble mesurer entre 100 nm et 250 nm d'épaisseur.

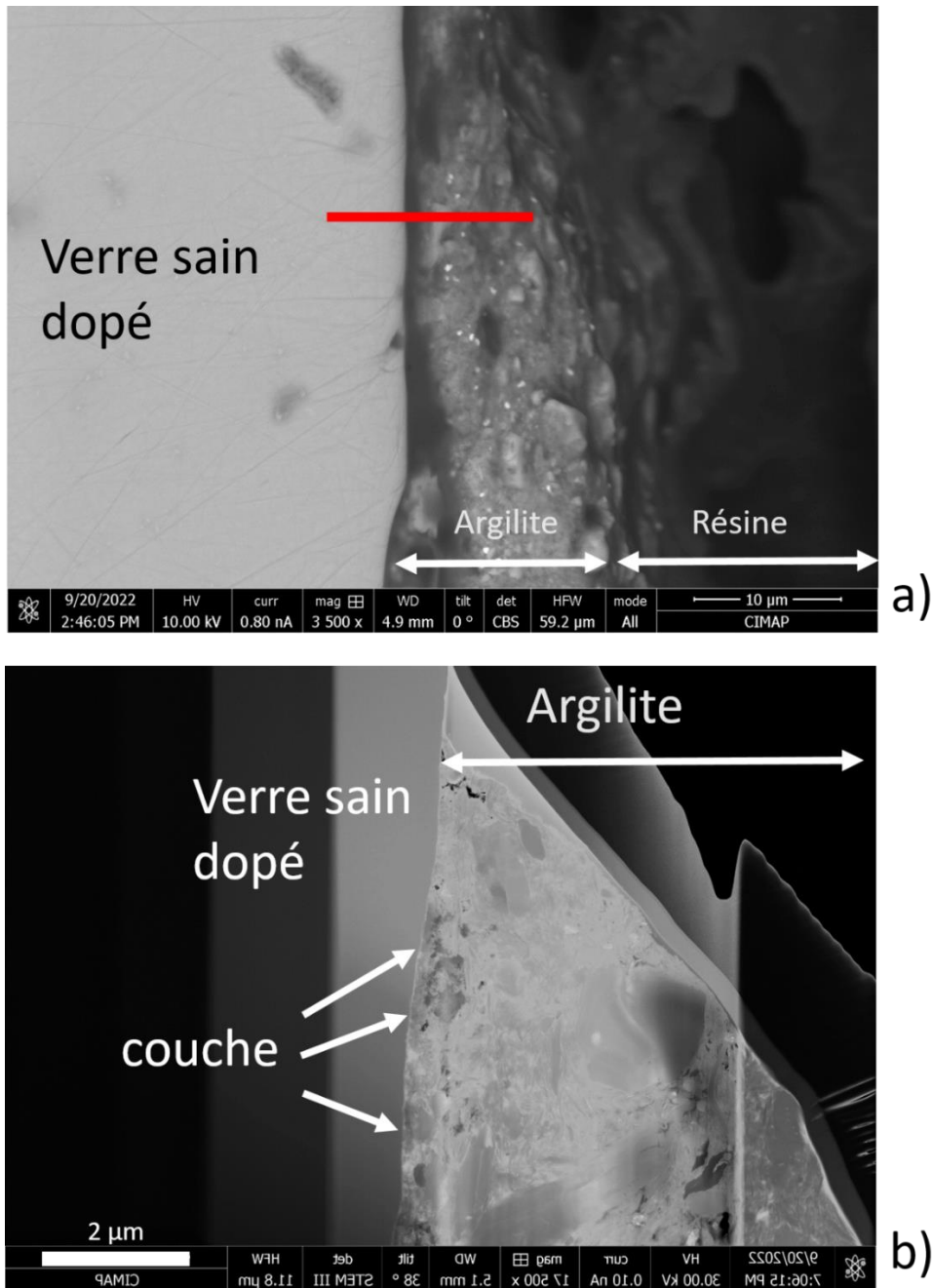


Figure 4-67 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface Verre/Argilite loin de la source de fer (a). Image STEM BF de la lame FIB obtenue à l'interface Verre/Argilite loin de la source de fer, affinée à 100 nm (b). La ligne rouge présente la position de la lame FIB (distance = 7 mm).

4.2.3.3.2 Analyses nanométriques de l'interface Verre/Argilite à 7 mm de distance (côté du verre opposé au coupon de fer)

- **Analyses nanométriques de la couche**

La Figure 4-68 est une image STEM Bright Field de la lame FIB présentée précédemment, à l'interface Verre/Argilite. On retrouve une couche très fine, qui mesure entre 60 et 207 nm d'épaisseur (moyenne = 124 nm, médiane = 124 nm, σ = 43 nm, 14 mesures). Cette estimation comporte des incertitudes, comme la faible statistique sur le nombre de mesures, et l'absence de contraste net entre la couche et l'argilite. Cependant, ces mesures sont du même ordre de grandeur que celle observée au MEB (entre 100 et 250 nm). De plus, les observations mettent en évidence des agrégats noirs de plusieurs centaines de nanomètres au sein et à la surface de la couche. La Figure 4-69 est une image à plus fort grossissement de la couche et des agrégats noirs (l'encadré rouge de la Figure 4-68). La composition chimique déterminée par STEM-EDS mesurée dans les zones repérées par les encadrés bleus est donnée dans le Tableau 4-12, ainsi qu'une analyse dans le verre sain dopé.

Premièrement, la composition chimique massique obtenue par STEM-EDS est très similaire à celles obtenues par MEB-EDS. Les ordres de grandeur des concentrations élémentaires sont les mêmes à l'exception du Na. La teneur en Na dans le verre sain est très faible (0,2% massique), comparée aux analyses MEB-EDS effectuées sur d'autres zones du verre sain (environ 8 ou 9%). Étant donné que l'analyse dans le verre sain a été effectuée à 44 nm de la surface du verre sain, il se pourrait que la déplétion en Na puisse être attribuée au front d'hydratation qui pénètre le verre sain et relâche le Na. La seconde hypothèse est l'instabilité du Na sous le faisceau MET. Par conséquent, lors d'analyses successives sur la même zone, la teneur en Na serait modifiée.

Deux analyses ont été réalisées dans la zone correspondant à la couche identifiée (Figure 4-69) à deux distances du verre sain (42 et 143 nm, respectivement pour les encadrés 004 et 005). Les deux zones ont des compositions chimiques similaires et sont composées majoritairement de O, Fe, Zr, Si, C avec des teneurs respectives de 32%, 22 %, 11%, 7% et 8% pour l'encadré 004, et 32%, 27%, 10%, 6% et 10% pour l'encadré 005 (Tableau 4-12). Ces teneurs en Zr (11% et 10%) sont proches de ce qui avait été mis en évidence précédemment dans la CA interne à l'interface Verre/Argilite (13%). Supposer le Zr comme un marqueur fiable du

verre (donc insoluble⁹⁴) permet de supposer que les deux analyses réalisées à 42 nm et 143 nm ont bien été réalisées dans une couche d'altération.

Cependant, la teneur en Na est une fois de plus inhabituelle dans les deux zones (42 nm et 143 nm). La zone à 42 nm de distance contient 8% de Na alors que la zone à 143 nm en contient 0,1%. Pour rappel, une couche d'altération est normalement dépourvue de Na.

De plus, la teneur en C, révèle la présence de résine, et donc la porosité, avec des teneurs de 8 et 10% pour la zone à 42 et 143 nm. Du C avait déjà été mis en évidence dans les couches d'altération à l'interface Verre/Argilite, avec des teneurs allant de 1,5% à 42% en fonction des lamelles de CAs étudiées.

Les ratios Si/Zr et Fe/Zr ont été calculés⁹⁴ dans les deux zones analysées (à 42 nm et 143 nm), considérant le Zr comme insoluble. Étant donné que les compositions chimiques sont très proches dans les deux zones, les ratios le sont aussi. Ainsi, les ratios à 42 nm et 143 nm les ratios valent respectivement 0,64 et 0,60 pour Si/Zr, et 2,00 et 2,70, pour Fe/Zr.

Les faibles ratios en Si/Zr, comparés à celui du verre sain (13,8), semblent indiquer que le Si n'est pas retenu dans ces zones. Les ratios Si/Zr sont du même ordre de grandeur que celui calculé dans la CA interne à l'interface Verre/Argilite (Si/Zr = 0,49). Inversement, les ratios Fe/Zr sont plus élevés que dans le verre sain (0,54), ce qui indique un enrichissement en Fe. Aucun phyllosilicate de fer bien cristallisé n'a été caractérisé dans ces deux zones.

- **Analyse d'un agrégat (côté opposé à la source de fer)**

Enfin, l'analyse effectuée dans un agrégat noir à 382 nm de la surface du verre sain (encadré bleu 006) révèle la présence de 50% de Zn, 28% de S, 5,4% de Fe, 4,8% d'O, ainsi que 7,2% de C (Tableau 4-12). Cette composition est très proche de celle mise en évidence dans le paragraphe 4.2.3.1.3, à l'interface Verre/Argilite. Notons que les 7,2% de C proviennent de la résine utilisée pour la préparation de l'échantillon. Notons également la faible teneur en Zr dans cet agrégat (1%).

⁹⁴ On pose l'hypothèse, comme à l'interface Verre/Argilite, que le Zr est insoluble dans la CA (ou les lamelles, et que si le Zr migre, il provient de CA totalement dissoutes.

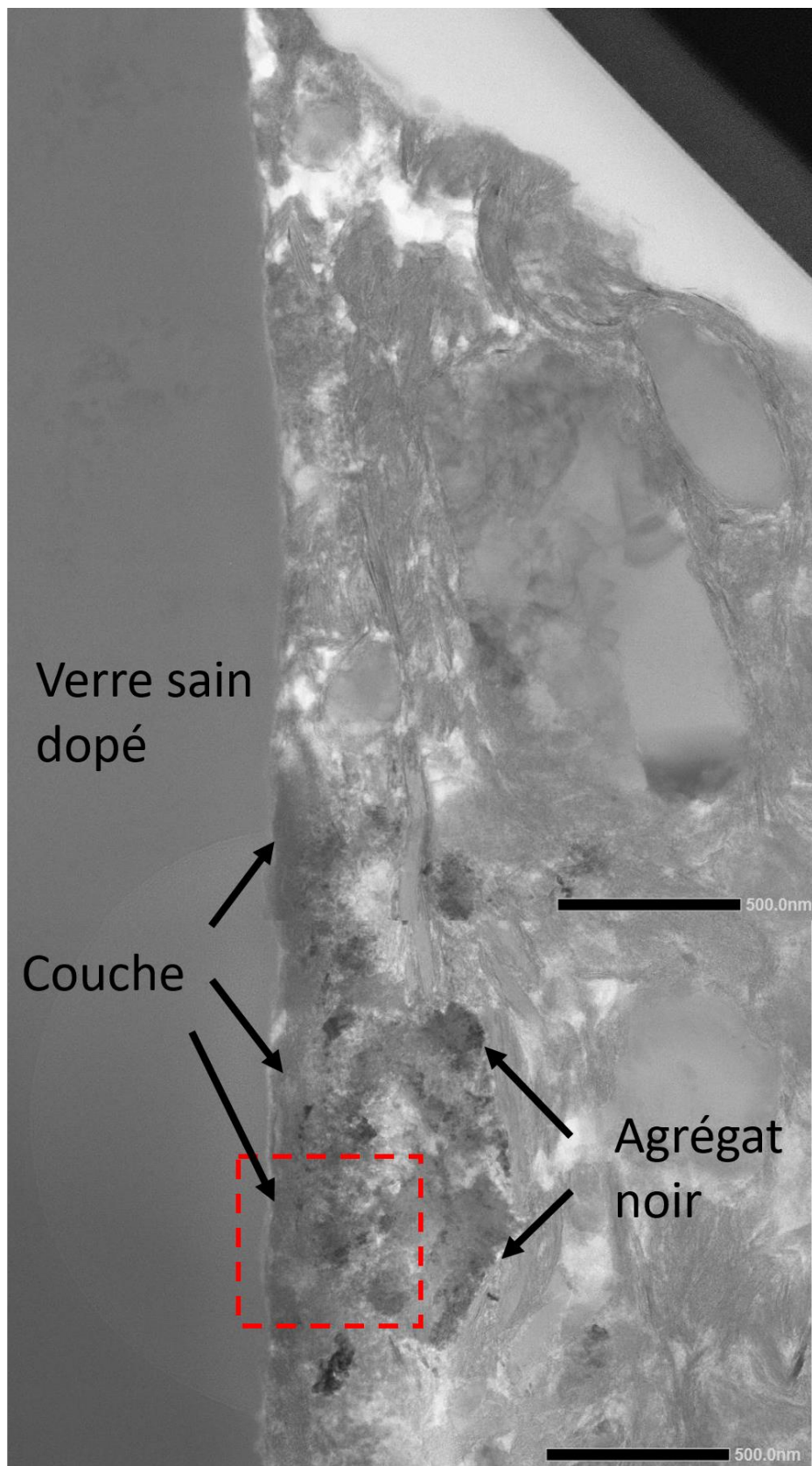


Figure 4-68 : Image STEM BF de la couche à l'interface Verre/Argilite à une distance de 7 mm. L'encadré rouge correspond à la Figure 4-69.

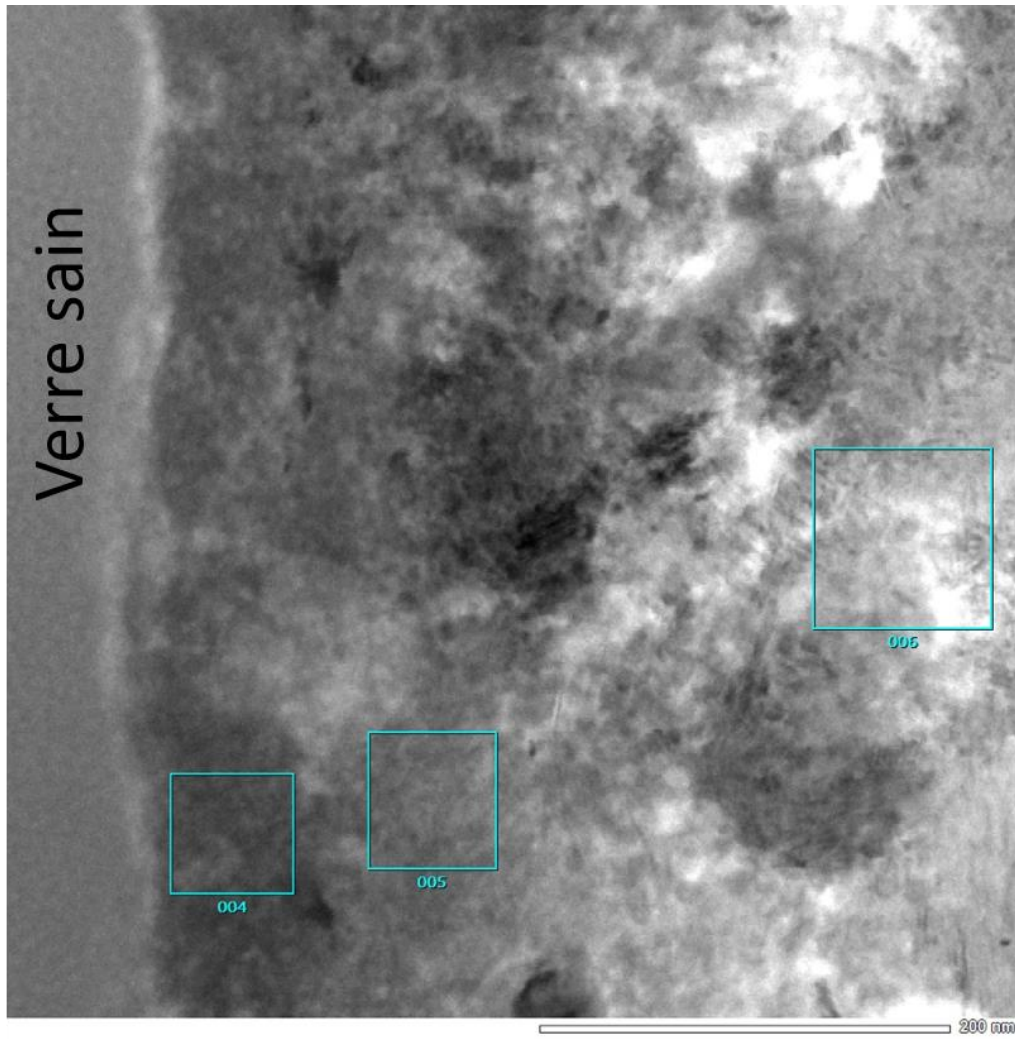


Figure 4-69 : Image STEM BF obtenue sur la lame FIB à 7 mm de distance. Les encadrés bleus correspondent aux analyses présentées dans le Tableau 4-12.

Tableau 4-12 : Composition chimique dans la couche de 100 nm et les agrégats à l'interface Verre/Argilite loin de la source de fer, déterminée par STEM-EDS (distance = 7 mm).

	VS	Couche (encadré 004)	Couche (encadré 005)	Agrégat noir (encadré 006)
Distance depuis la surface du VS	44 nm	42 nm	143 nm	382 nm
O	53	32	32	4,6
Si	33	7,0	6,0	0,3
Fe	1,3	22	27	5,4
Na	0,2	8,0	0,1	2,1
Al	1,3	1,0	1,2	0,2
Ca	2,0	2,2	3,2	0,4
Zr	2,4	11	10	1,0
Zn	1,2	1,6	3,3	50
C	n.d.	8	10	7,2
Mg	n.q.	0,7	0,8	n.q.
S	n.d.	0,9	1,7	28
Cl	n.d.	1,6	2,0	0,6
Mo+Cs+Ba+ La+Ce+Pr+Nd	4,8	3,5	2,5	n.d.
Autres éléments	0,8	0,5	0,2	0,2
Si/Zr	13,8	0,64	0,60	-
Fe/Zr	0,54	2,00	2,70	-
Fe/Si	0,04	3,14	4,50	-

4.2.3.3.3 Bilan de l'interface Verre/Argilite à 8 mm de distance (côté du verre opposé au coupon de fer)

Des investigations ont été réalisées sur le côté opposé au coupon de fer, pour pouvoir étudier l'altération du verre, dans une zone peu influencée par le fer. Une couche adhérente au verre mesurant 60 à 200 nm d'épaisseur a été identifiée.

Deux zones ont été caractérisées dans cette couche, et contiennent toutes les deux les mêmes éléments (O, Fe, Zr, Si, C) dans des proportions similaires. Cependant, l'analyse du Na est surprenante, une zone de la couche est dépourvue de Na, alors que la seconde zone en contient 8%. Généralement la déplétion en Na est un marqueur de l'altération du verre, qui couplée au Zr, permet de localiser la couche d'altération.

Le calcul des ratios Si/Zr et Fe/Zr suppose que l'hypothèse de l'insolubilité du Zr dans la CA est respectée. Les ratios Si/Zr et Fe/Zr mettent en évidence un départ du Si depuis la couche et un enrichissement en Fe. De plus, la présence de C indique que la couche est poreuse.

Un agrégat de plusieurs centaines de nanomètres a été identifié entre la couche et l'argilite. Il est composé de Zn, S et Fe comme à l'interface Verre/Argilite.

L'ensemble de ces caractérisations (à l'exception de la teneur en Na) sont similaires à la CA de l'interface Verre/Argilite caractérisée précédemment, malgré que le faciès en lamelle n'a pas été identifié. On peut cependant noter que cette couche est d'épaisseur significativement inférieure à celle de l'interface Verre/Argilite (plusieurs lamelles pour une épaisseur totale d'environ 10 μm). Cette faible épaisseur ne peut cependant pas être attribuée à ses propriétés protectrices (du fait de la très faible teneur en Si). On peut poser l'hypothèse que c'est l'accès à l'eau (i.e. le ratio S/V) qui pourrait être un facteur primordial ralentissant à cet endroit l'altération du verre.

4.2.4 Évolution de la couche d'altération le long de la surface du verre

Les deux parties précédentes ont mis en évidence deux interfaces d'intérêt : l'interface Verre/Fer et l'interface Verre/Argilite. Chaque interface possède une couche d'altération spécifique, avec ses propres caractéristiques.

Cette partie présente donc l'évolution de la CA en fonction de la distance, pour obtenir une vision globale de l'altération du coupon de verre en fonction de la localisation et de la complexité du système. L'étude présentée dans cette partie se focalise sur la surface du verre (encadré rouge, Figure 4-70). La Figure 4-70 rappelle également les caractérisations menées aux interfaces Verre/Fer et Verre/Argilite (cf. schéma).

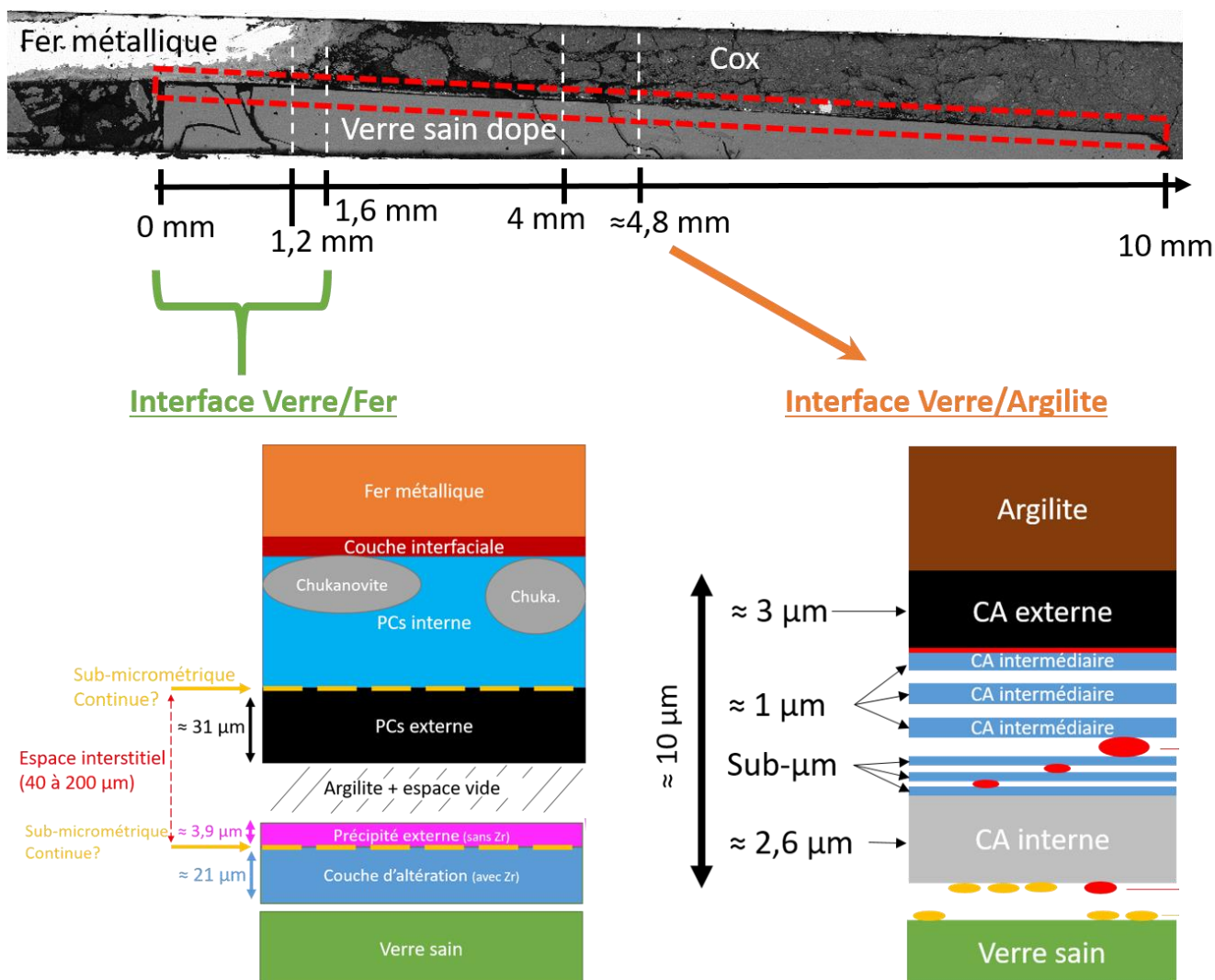


Figure 4-70 : Positionnement des analyses réalisées le long de la surface du verre. L'encadré rouge représente la zone d'intérêt détaillée dans cette partie.

4.2.4.1 *Évolution de la morphologie de la CA le long du verre*

La Figure 4-71 présente l'évolution de la morphologie de la couche d'altération du verre dopé. Les images mettent en évidence une différence de morphologie entre les CAs à faible distance (proche de la source de fer) et celles plus éloignées de la source de fer. Il semblerait que la distance séparant les deux morphologies stabilisées soit située à 3,8 mm.

En effet, les trois premières images (à 0,6 mm, 1,7 mm et 2,7 mm) présentent le même type de couches d'altération : i.e. des couches homogènes de 15 ou 20 μm d'épaisseur avec un liseré séparant le précipité externe de la CA. Quelques agrégats blancs d'environ 10 μm de diamètre sont visibles sur certaines de ces images, ce sont des agrégats de terres rares. Cette morphologie est similaire à la CA mise en évidence à précédemment à l'interface Verre/Fer.

Les autres images à 4,8 mm, 5,5 mm et 5,9 mm correspondent à ce qui a été présenté pour l'interface Verre/Argilite. Elles sont constituées de plusieurs sous-couches, avec une épaisseur totale d'environ 10 μm . Différents agrégats blancs sont présents entre les couches. Leur composition chimique a été mise en évidence précédemment : ils sont composés principalement de S, Fe, avec ou sans Zn. À partir de 6 mm de distance, il est plus difficile de visualiser la couche d'altération. La CA est fine et donc plus fragile. L'image à 7,1 mm présente de multiples couches d'altération micrométriques ou sub-micrométriques, avec un nombre plus important d'agrégats blancs.

L'image située à 3,8 mm de distance ne présente pas de morphologie spécifique ni de l'interface Verre/Fer, ni de l'interface Verre/Argilite. La CA présente un mélange des caractéristiques des deux interfaces. La partie externe de la CA (i.e. proche de l'argilite) est épaisse et homogène comme pour l'interface Verre/Fer, alors que la partie interne de la CA (i.e. proche du verre sain) possède des lamelles comme pour l'interface Verre/Argilite. Cette couche d'altération semble donc être sous l'influence du Fer et de l'argilite.

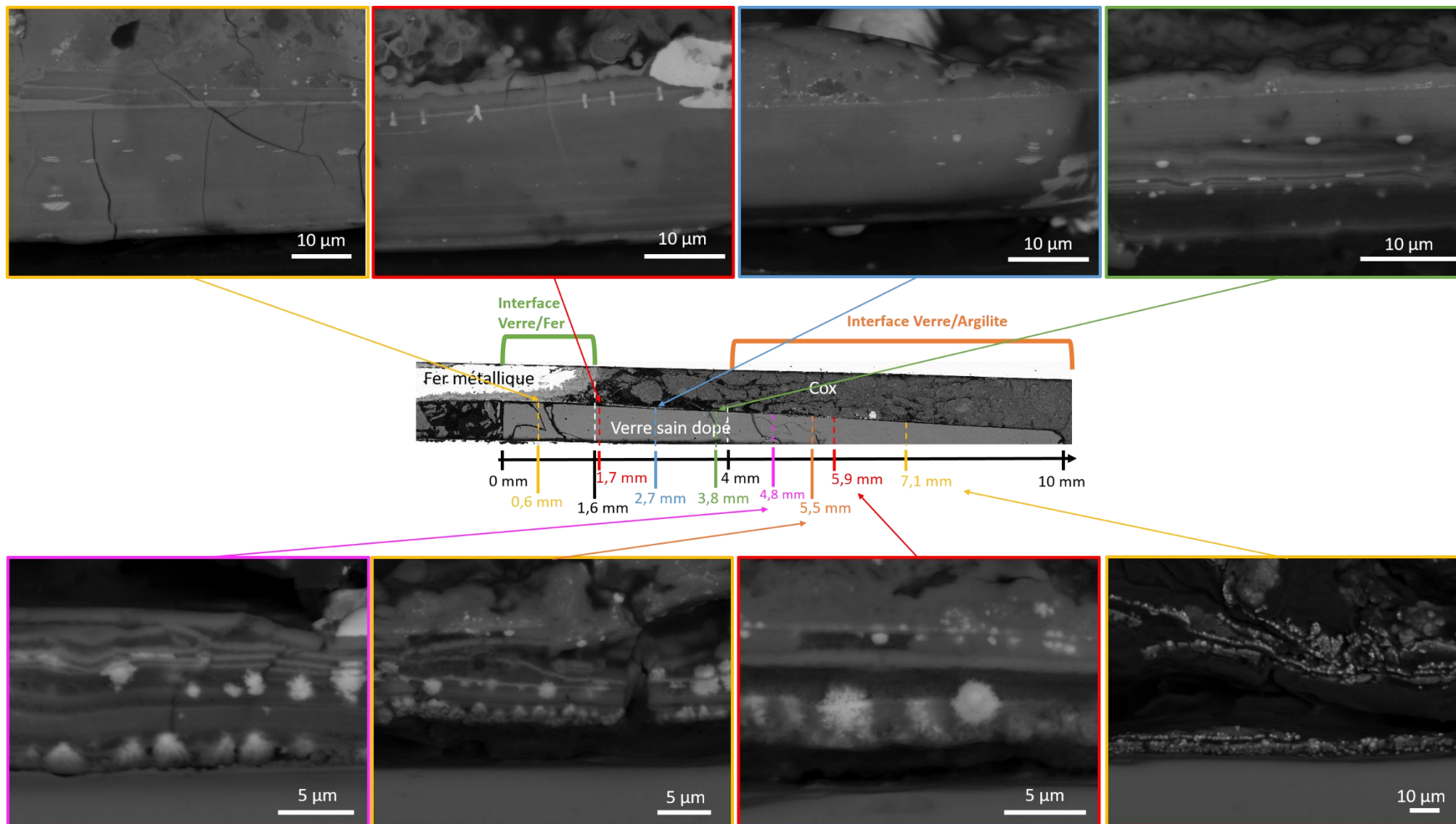


Figure 4-71 : Morphologie de la CA en fonction de la distance (images MEB en électrons rétrodiffusés).

4.2.4.2 *Évolution des ratios Si/Zr, Fe/Zr, et de l'épaisseur de la CA le long de la surface du verre*

- **Évolution de l'épaisseur de la CA le long du verre**

Le graphique de la Figure 4-72 présente les épaisseurs de couche d'altération et des précipités externes, mesurés par MEB en fonction de la distance au bord gauche du verre dopé ⁹⁵. Pour rappel, d'après les analyses morphologiques, l'interface Verre/Fer s'étend de 0 à 1,6 mm de distance, la zone de transition de 1,6 à 3,8 mm, et au-delà de 3,8 mm on retrouve l'interface Verre/Argilite (Figure 4-50).

Premièrement, l'épaisseur du précipité externe⁹⁶ est constante, quelle que soit la distance, et est comprise entre 2 et 4 μm d'épaisseur. Ce résultat indique que l'épaisseur du précipité n'est pas influencée par la distance à la source de fer.

Au contraire, les épaisseurs de couche d'altération varient avec la distance. La couche d'altération mesure entre 12 et 18 μm lorsque la distance est inférieure à 4 mm. Cette mesure a été réalisée en prenant le Zr et l'absence de Na comme marqueur de la CA.

À partir de 4 mm, c'est-à-dire lorsque la distance à la source de fer augmente, l'épaisseur de la couche d'altération chute à environ 8 μm . Cette valeur de 8 μm est surestimée, car la CA est constituée de différentes lamelles séparées par de la résine. L'estimation de la CA a été réalisée entre le liseré de Zn, S, Fe et la CA interne.

- **Évolution des ratios Si/Zr et Fe/Zr le long du verre**

Le second graphique présente les ratios Si/Zr (Figure 4-73 (a)) et les ratios Fe/Zr (Figure 4-73 (b)) en fonction de la distance. Les ratios Si/Zr sont compris entre 4 et 6 lorsque la distance est inférieure à 4 mm, et sont inférieurs (entre 0 et 2) lorsque la distance est supérieure à 4 mm. L'évolution de ce ratio en fonction de

⁹⁵ Note, aucune mesure (épaisseurs CA, épaisseurs du précipité externe, ratio Fe/Zr, ratio Si/Zr) n'a été effectuée à une distance supérieure à 6 mm, car la couche y est particulièrement fracturée, absente, et micrométrique ou sub-micrométrique.

⁹⁶ Dans cette partie « précipité externe » et « CA externe » sont désignées par le terme « précipité externe » sans distinctions. Ces deux phases sont séparées de la Ca un liseré de Zn, S, Fe. La première est cependant dépourvue de Zr alors que la seconde en contient.

la distance au fer métallique indique que les mécanismes d'altération ne sont pas les mêmes dans les deux zones. De la même manière, les ratios Fe/Zr sont compris entre 10 et 20 jusqu'à une distance de 4 mm, et sont plus faibles (entre 0 et 5) lorsque la distance est supérieure à 4 mm. En première approximation, on peut supposer que le Zr est un élément insoluble du verre (dans la CA, et dans chacune des lamelles) et donc s'en servir comme référence. Avec cette hypothèse, la couche d'altération est plus riche en Si et en Fe lorsque la distance est inférieure à 4 mm, qu'à plus grande distance (> 4 mm). En tout état de cause, on bascule dans un mécanisme différent d'altération au contact direct de l'argilite, et ce malgré une présence encore significative du fer.

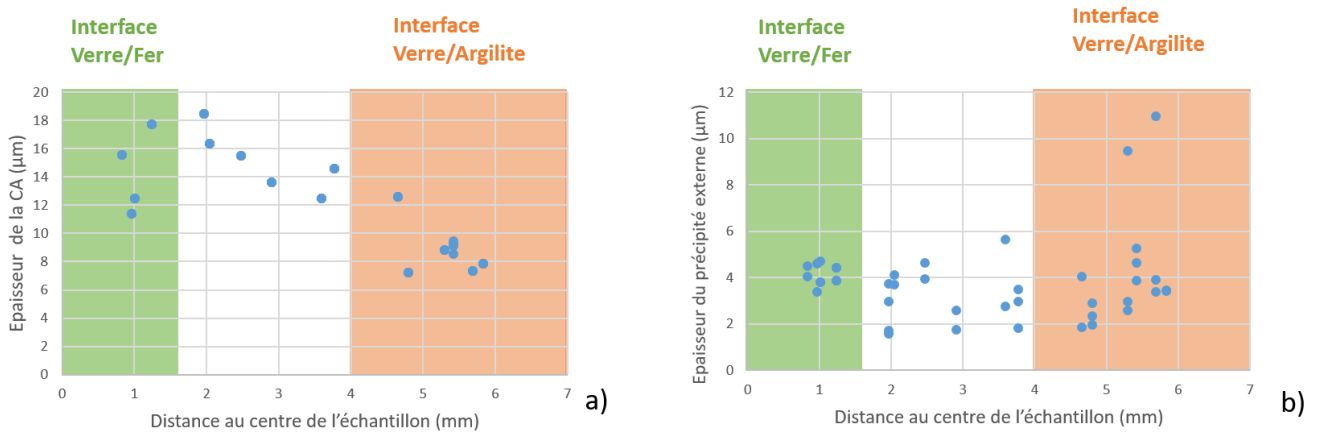


Figure 4-72 : Épaisseurs de la CA mesurées selon la distance (a) et épaisseurs du précipité externe (b). Mesures effectuées par MEB.

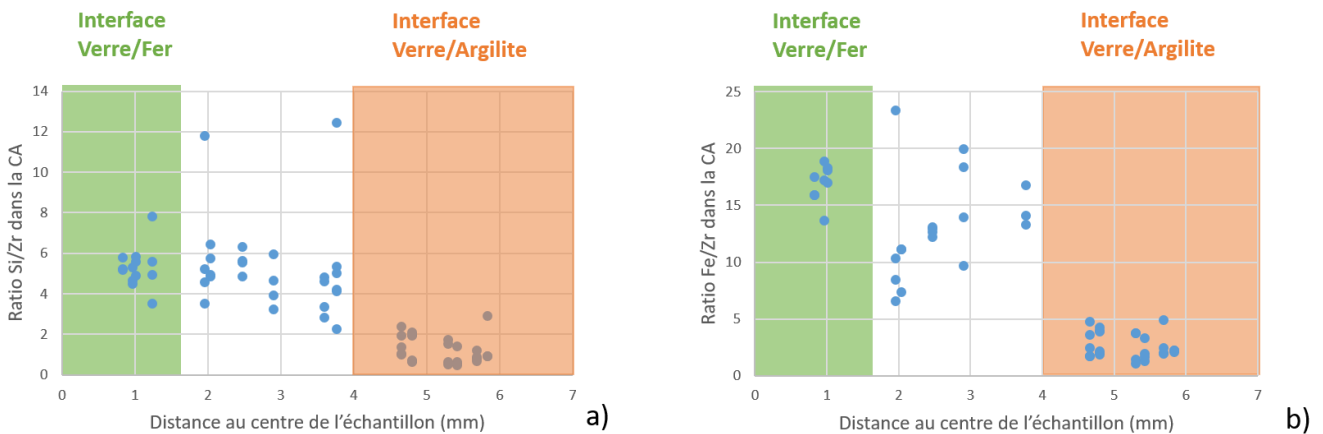


Figure 4-73 : Ratio Si/Zr (a) et Fe/Zr (b) en fonction de la distance par rapport à la distance, déterminés à partir des compositions massiques EDS.

4.2.4.3 Généralisation de l'évolution de la CA le long du verre

L'ensemble des éléments présentés précédemment (épaisseur de la CA, ratios Si/Zr et Fe/Zr, et morphologie de la CA) met en évidence deux zones nettement différentes, avec deux couches d'altération distinctes. La transition entre ces deux zones se situe vers 4 mm. Au-delà de cette distance, la CA est constituée de sous-couches d'une épaisseur totale d'environ 8 μm , avec peu de Si et de Fe, comme à l'interface Verre/Argilite. De plus, d'après la Figure 4-74, dans cette zone, la couche est en contact direct (ou très proche) avec l'argilite du Cox.

Dans la seconde zone (à une distance < 4 mm), la couche d'altération est similaire à celle mise en évidence à l'interface Verre/Fer. En effet, la CA est homogène de 12 à 18 μm d'épaisseur, et contient plus de Si et de Fe qu'à l'interface Verre/Argilite. Il faut cependant noter que deux interfaces se distinguent : l'interface Verre/Fer proprement dite et une zone de transition (Figure 4-74). À l'interface Verre/Fer, il y a recouvrement des coupons de verre et de fer (de 0 à 1,6 mm). La zone de transition pourrait s'apparenter à une interface Verre/Argilite, mais le contact n'est pas direct entre le verre et l'argilite (Figure 4-74).

La zone de transition est composée d'argilite et de vide saturés en eau lors du traitement, avec peu de contacts directs entre le verre et l'argilite. Ensuite, le fer relâché par la corrosion du coupon a diffusé dans l'eau, altérant le verre de la zone de transition de manière similaire à celui de l'interface Verre/Fer. Dans la zone de transition, l'impact diffusif de l'argilite est faible. Cela contraste avec l'argilite compacte présente à l'interface Verre/Argilite, où les phénomènes de diffusion sont à prendre en compte. De toute évidence, la chimie de la solution n'est pas identique lorsque la distance est inférieure à 4 mm, et lorsqu'elle est supérieure à 4 mm. Les concentrations en Si, en Fe, le pH sont autant de facteurs qui peuvent impacter l'argilite, la CA (composition, morphologie, épaisseur) ainsi que la formation, ou non, de phases secondaires telles que les phases de Zn, S, Fe. On bascule clairement dans un mécanisme différent d'altération.

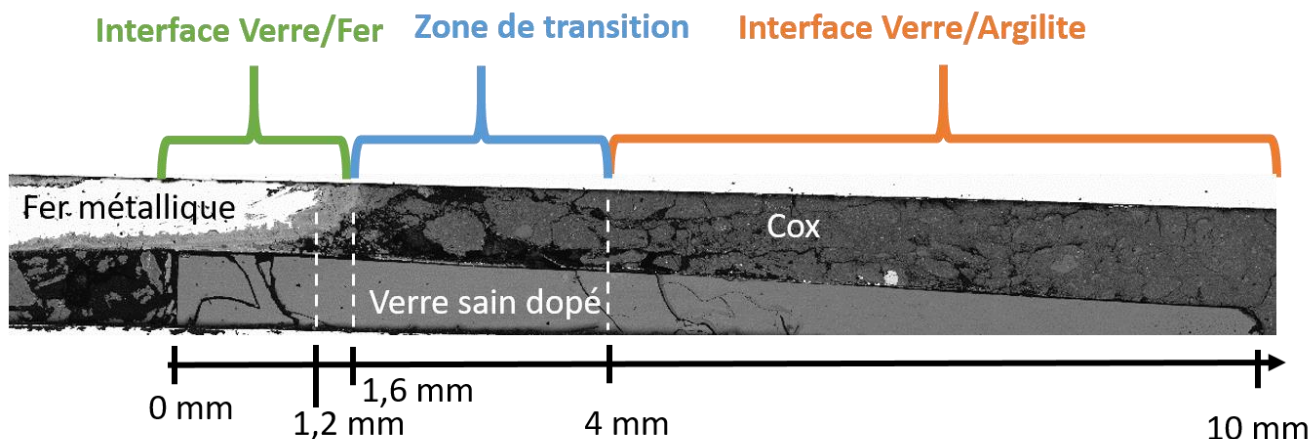


Figure 4-74 : Positionnement des interfaces Verre/Fer, Verre/Argilite et zone de transition en fonction de la distance depuis le bord du verre.

4.2.4.4 Bilan de l'évolution de la CA le long du verre

La Figure 4-75 est un schéma récapitulatif général de l'évolution de la CA le long du verre sain.

Premièrement, le liseré (ligne rouge) de Zn, S, Fe et O est présent tout le long de la CA. À faible distance (< 4 mm), il sépare la CA du précipité dépourvu de Zr, alors qu'à grande distance (> 4 mm) il sépare la CA lamellaire de la CA externe contenant du Zr. L'épaisseur du précipité et de la CA externe est constante vers $3 \mu\text{m}$.

La CA est plus épaisse à faible distance (< 4 mm), qu'à grande distance (> 4 mm), avec respectivement $15 \mu\text{m}$ et $8 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La morphologie de la CA est également différente : à faible distance, la CA est homogène, uniforme, alors qu'à grande distance, la CA est lamellaire avec des agrégats (de Zn, S, Fe et O). De plus, à faible distance, la CA contient plus de Si et de Fe qu'à grande distance d'après les ratios Si/Zr et Fe/Zr.

À faible distance (< 4 mm), deux zones peuvent être identifiées, malgré que la CA est sensiblement la même : (1) l'interface Verre/Fer, avec un recouvrement des coupons de verre et de fer, et (2) la zone de transition, la surface du verre est au regard d'argilite et de vide remplis d'eau.

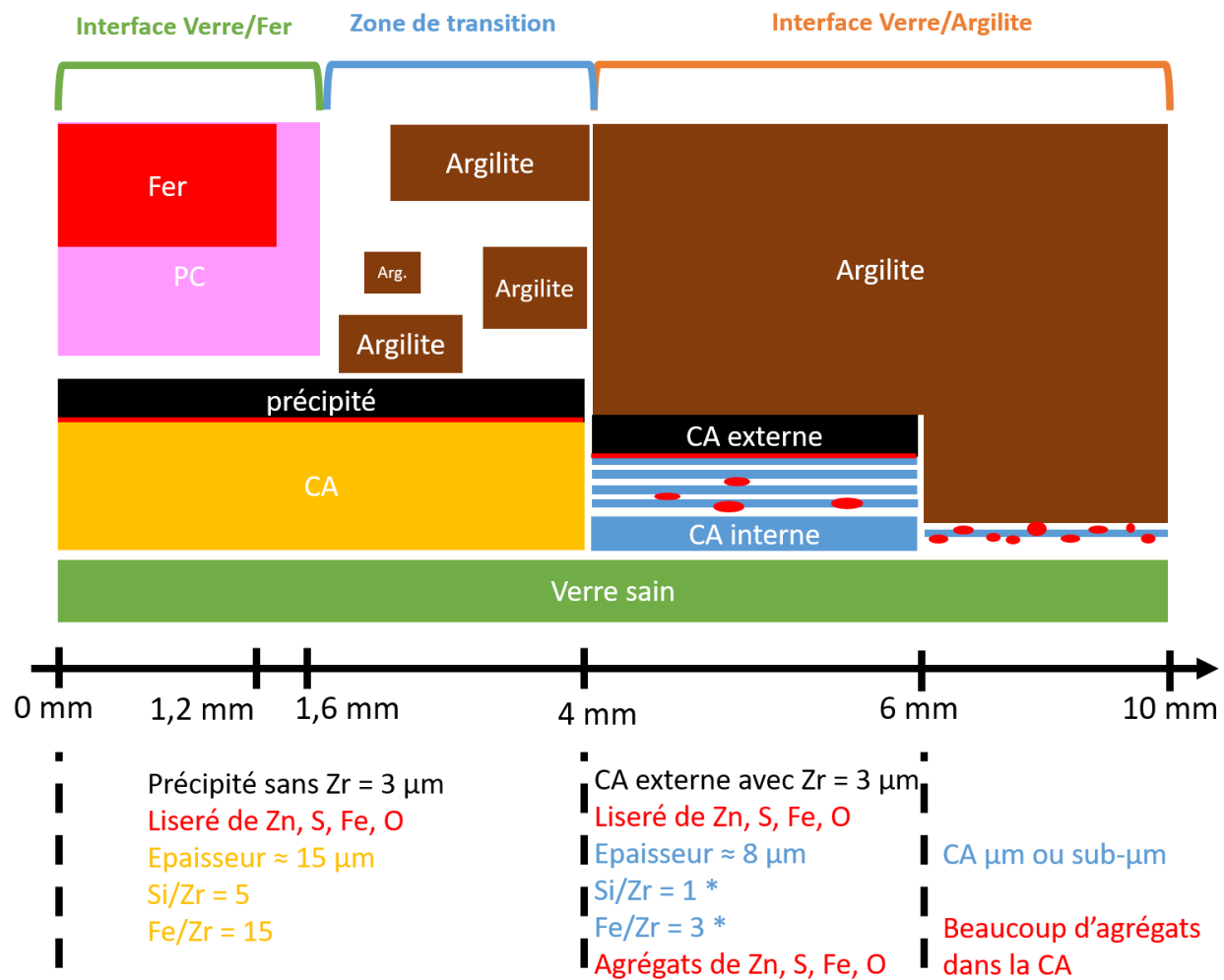


Figure 4-75 : Schéma bilan de l'évolution de la CA en fonction de la distance. (* : pour rappel, les ratios dans la CA à l'interface Verre/Argilite sont variables entre les différentes lamelles de la CA).

5 DISCUSSION

5.1 SYSTEMES A COURT TERME : EXPERIENCES PARAMETRIQUES

Les schémas des Figure 5-1 et Figure 5-2 résument les observations réalisées sur les systèmes V, VA, VF et VFA à 277 jours.

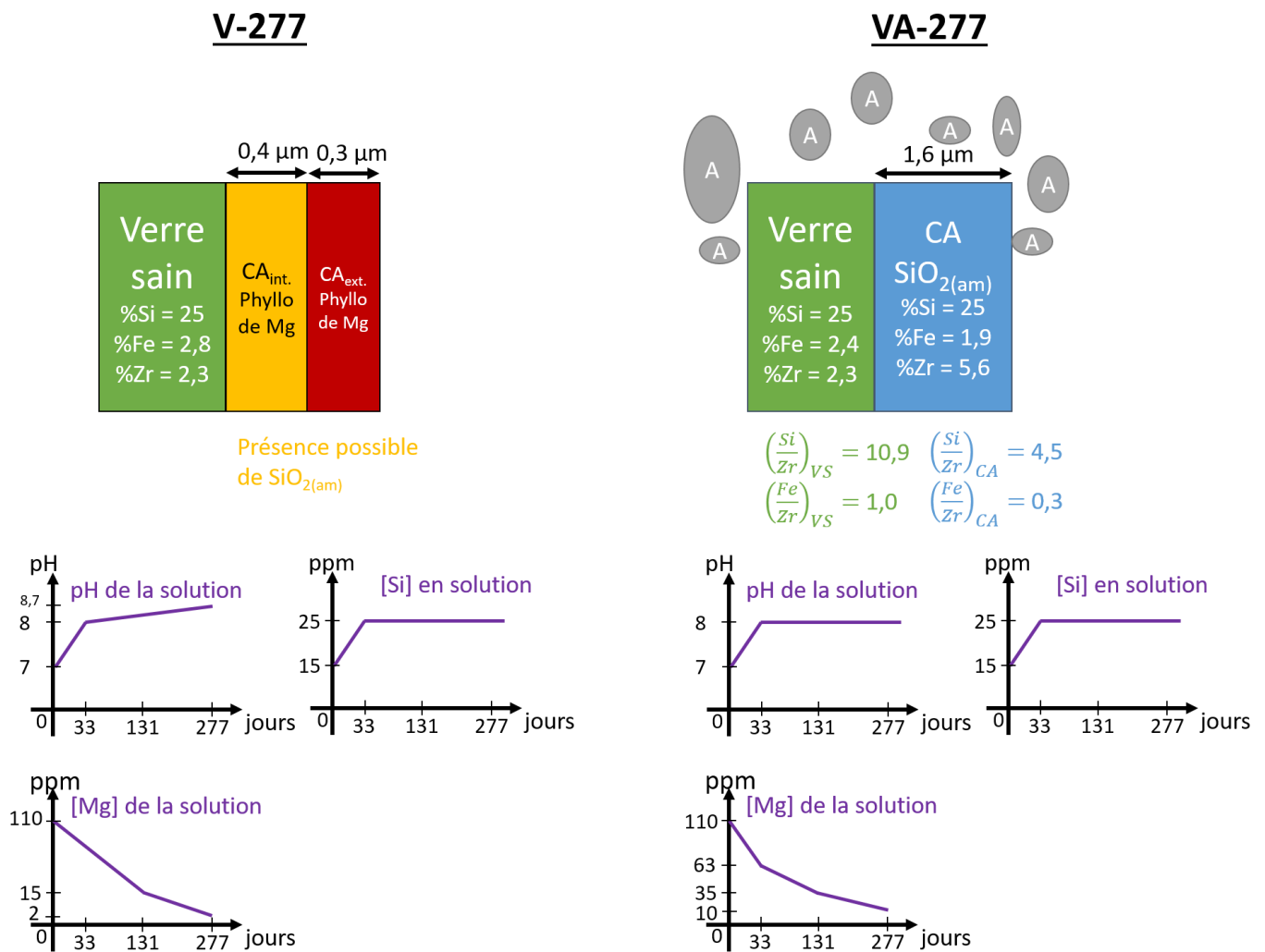
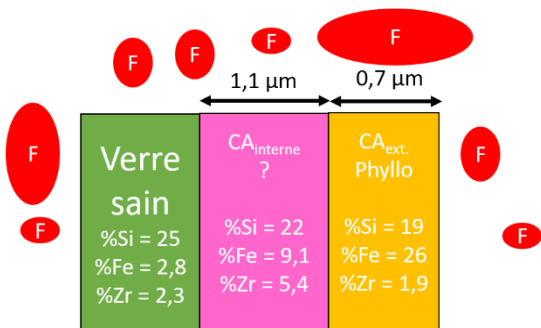


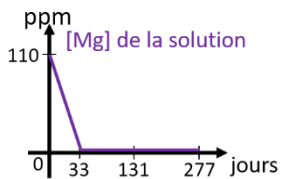
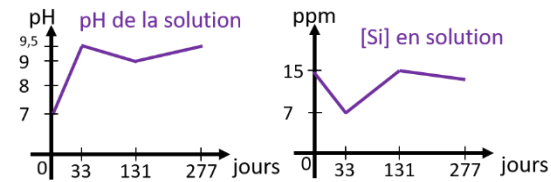
Figure 5-1 : Schémas récapitulatifs des expériences paramétriques (systèmes V et VA après 277 jours d'altération).

VF-277

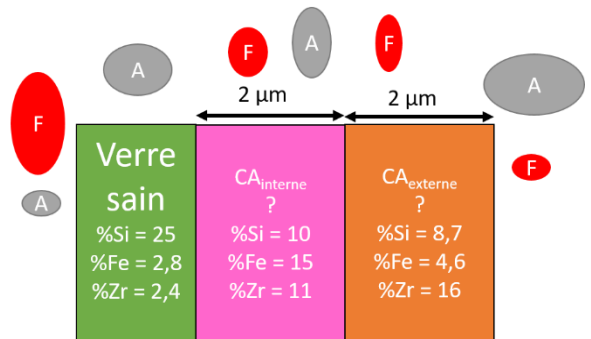


$$\left(\frac{Si}{Zr}\right)_{VS} = 10,9 \quad \left(\frac{Si}{Zr}\right)_{CA\ interne} = 4,1 \quad \left(\frac{Si}{Zr}\right)_{CA\ ext.} = 10$$

$$\left(\frac{Fe}{Zr}\right)_{VS} = 1,2 \quad \left(\frac{Fe}{Zr}\right)_{CA\ interne} = 1,7 \quad \left(\frac{Fe}{Zr}\right)_{CA\ ext.} = 13,7$$



VFA-277



$$\left(\frac{Si}{Zr}\right)_{VS} = 10,7 \quad \left(\frac{Si}{Zr}\right)_{CA\ interne} = 1,0 \quad \left(\frac{Si}{Zr}\right)_{CA\ ext.} = 0,5$$

$$\left(\frac{Fe}{Zr}\right)_{VS} = 1,2 \quad \left(\frac{Fe}{Zr}\right)_{CA\ interne} = 1,4 \quad \left(\frac{Fe}{Zr}\right)_{CA\ ext.} = 0,3$$

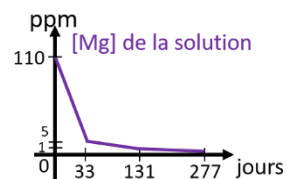
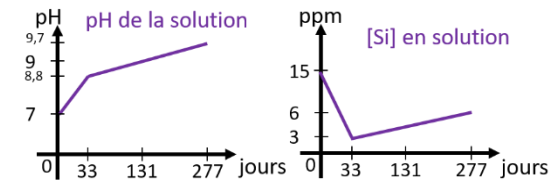


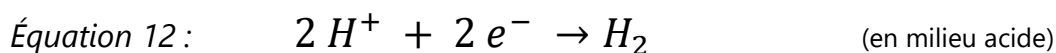
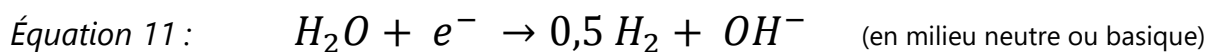
Figure 5-2 : Schémas récapitulatifs des expériences paramétriques (systèmes VF et VFA après 277 jours d'altération).

5.1.1 Évolution du pH selon les différents systèmes

Le pH des solutions des différents systèmes tend à se basifier. Trois mécanismes sont à même d'expliquer cette augmentation de pH : la corrosion des grains de fer quand ils sont présents dans le système, l'altération des grains de verre et le pouvoir tampon de l'argilite.

5.1.1.1 pH des systèmes simples : V, F et A

La corrosion anoxique des grains de fer consomme les protons de la solution ou produit des OH^- (réaction cathodique, Équation 11 et Équation 12) générant du dihydrogène, alors que le métal est oxydé en Fe^{2+} .



Dans le cas des systèmes F altérés jusqu'à 277 jours, le pH augmente légèrement, mais se stabilise proche de la neutralité vers 7. Cette faible augmentation tendrait à indiquer que les phénomènes de corrosion sont limités dans ce système, notamment par la formation d'une couche protectrice de magnétite en surface des grains de métal (comme suggéré par les résultats de DRX après 277 jours).

Concernant les systèmes V, lors de la réaction d'interdiffusion, les protons de la solution diffusent au sein du verre, contribuant au relâchement dans la solution des alcalins en position de modificateurs de réseau et créant des groupes hydroxyles dans le réseau du verre. De ce fait, dans les systèmes V, le pH augmente rapidement entre 0 et 33 jours jusqu'à 8, puis est légèrement croissant jusqu'à 8,7 après 277 jours (Figure 5-1). L'altération du verre dans cette expérience ne stabilise pas le pH. D'autres réactions ont une influence sur le pH comme la dissolution du B (effet tampon du couple $\text{B(OH)}_3/\text{B(OH)}_4^-$), celle du Si (acide faible), ou encore la précipitation de phyllosilicates magnésiens (pouvoir acide).

Pour les systèmes A, certains des minéraux présents dans l'argilite du Cox peuvent se déstabiliser en présence de protons. C'est le cas des carbonates tels que la calcite et la dolomite. Les carbonates représentent environ 25% en volume de l'argilite, et imposent le pH à la solution (ANDRA, 2005; Bildstein & Claret, 2015). Dans les systèmes A, le pH se stabilise dès 33 jours, aux alentours de 7,9, c'est le pH d'équilibre de l'argilite du Cox. Une valeur de pH similaire (8,2) avait été rapportée lors d'expériences Argilite/eau du Cox après 211 jours (anoxie, 25°C, 50°C ou 90°C) (Suzuki-Muresan et al., 2011).

5.1.1.2 pH des systèmes binaires : VF, VA et FA

Le pouvoir tampon de l'argilite sur le pH semble dominer la chimie des systèmes FA et VA (Figure 5-1). En effet, le pH des deux systèmes est stabilisé vers 8, alors que celui des systèmes F, uniquement influencé par le processus de corrosion du fer, est stabilisé autour de la neutralité, et que celui des systèmes V évolue de 8 à 8,7 au cours du temps. Cela suggère que l'argilite impose son pH à la solution, sans influence notable de la corrosion du fer métallique ni de l'altération du verre dans la géométrie testée.

Le ratio A/S (i.e. masse d'argilite / surface de verre) doit vraisemblablement avoir un rôle prépondérant sur le pH du système VA. On peut supposer qu'il existe un ratio A/S à partir duquel le verre impose le pH de la solution, et en dessous duquel c'est l'argilite qui contrôle le pH. À notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée pour étudier le rôle relatif de l'argilite et le verre sur le pH⁹⁷.

Il existe cependant des effets combinés conduisant à une basification du pH plus importante que dans les systèmes pré-cités. C'est notamment le cas des systèmes VF (Figure 5-2), le pH atteint 9,5 après 33 jours, diminue à 8,8 après 131 jours et remonte à 9,5 après 277 jours. La légère diminution transitoire du pH peut être provoquée par la précipitation de phyllosilicates de fer qui relâchent des protons en solution (Carriere et al., 2021)⁹⁸. Ces valeurs sont en accord avec la littérature qui rapporte des pH compris entre 9 et 10 (Bildstein & Claret, 2015). On remarque néanmoins, que ces pH sont supérieurs à ceux des systèmes V (augmente de 8 à 8,8), et des systèmes F (pH neutre), laissant supposer qu'un effet combiné du fer et du verre existe.

Cette basification accrue de la solution peut s'expliquer par un changement de vitesse d'altération du verre. En effet, en présence de fer, les vitesses d'altération sont plus élevées qu'en absence de fer (De Echave et al., 2019; McVay & Buckwalter, 1983; Michelin, Burger, Rebiscoul, et al., 2013), car le gel passivant de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ ne se forme pas. Le verre étant plus altéré, il consomme plus de protons et donc basifie davantage la solution. Cette différence de vitesse d'altération est d'ailleurs visible entre les systèmes V et les systèmes VF⁹⁹.

⁹⁷ Les seules études identifiées ont étudié l'impact du ratio A/S sur la vitesse d'altération du verre (Godon et al., 2004).

⁹⁸ Cependant, pour déstabiliser significativement le pH, la quantité de phyllosilicates précipitée devrait être suffisamment grande pour contrer l'effet basifiant du verre. Des variations locales de pH au sein de la solution sont également probables.

⁹⁹ Les vitesses d'altération font l'objet d'une partie spécifique (cf. partie 5.1.2). Cependant, brièvement, les vitesses des systèmes V sont comprises entre $v_0/9$ et $v_0/20$, alors qu'elles sont plus élevées (entre $v_0/2$ et $v_0/9$) pour les systèmes VF (partie 5.1.2, Tableau 5-1).

5.1.1.3 *pH des systèmes ternaires : VFA, VFA-Fe et VFA+Fe*

Dans les systèmes VFA, les pH atteints sont les plus basiques des expériences paramétriques. Dans ces systèmes, le pH augmente rapidement à 8,8 après 33 jours, puis augmente linéairement pour atteindre 9,7 après 277 jours (Figure 5-2). Il existe également un effet de la quantité de fer sur le pH. Après 277 jours, le pH du système VFA-Fe est de 9,2, alors que celui du système VFA+Fe est de 10,2. Par conséquent, plus la quantité de fer est élevée, plus le pH est basique.

Dans ces expériences, un effet combiné des trois matériaux semble être mis en jeu (fer, argilite et verre). Le premier phénomène est la corrosion qui consomme des protons (ou produit des OH^-), et basifie ainsi le pH. Notons que les grains de fer sont susceptibles de se passiver à des pH basiques, avec la formation de magnétite ou maghémite. Le second effet est l'altération du verre qui consomme également des protons. Les vitesses d'altération dans ces trois systèmes sont les plus élevées des expériences paramétriques (cela fait l'objet d'une discussion dans la partie 5.1.2.4). Dans ces configurations, l'effet tampon de l'argilite ne semble pas dominer.

Pour conclure, dans un système VFA, le pH semble principalement être contrôlé par la vitesse d'altération du verre, mais est largement influencé par la présence conjointe d'argilite et de fer. En présence d'argilite, le phénomène de pompe à Si capte le Si de la CA et maintient ainsi l'altération à un régime élevée (et donc la consommation de protons jusqu'à sa basification). De la même manière, la présence de fer retarde (dans les premiers temps de l'expérience) la saturation de l'argilite en Si en précipitant potentiellement des phyllosilicates de fer (hors de la CA), et accentuant l'altération du verre. On peut également supposer que le fer consomme des protons de la solution lors du mécanisme de corrosion, accentuant ainsi la basification de la solution.

Néanmoins, il faut tenir compte du fait qu'à pH très basique (>10), des phases secondaires de type zéolithe pourraient se former et avoir un effet néfaste sur l'altération du verre (Fournier et al., 2017). De telles phases sont généralement observées lors de la reprise d'altération des verres, après l'altération résiduelle. Les vitesses d'altération liées à la formation de ces phases augmentent l'altération des verres, tout en maintenant les vitesses en dessous de la vitesse d'altération initiale du verre.

5.1.2 *Vitesses d'altération des différents systèmes*

Les vitesses d'altération ont été estimées avec la concentration de bore en solution. L'ensemble des vitesses sont présentées dans le Tableau 5-1 et la Figure 5-3, les vitesses dans les systèmes VFA-Fe et VFA+Fe sont disponibles en Annexe 7.5 (Tableau

7-8). Dans ces tableaux, les vitesses sont présentées en $\text{g/m}^2/\text{j}$, mais aussi comparées à la vitesse initiale du SON68 dans l'eau du Cox ($v_0 = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{j}^{-1}$ à 50°C , (Jollivet, Frugier, et al., 2012)) pour mettre en évidence une éventuelle chute de vitesse.

Notons que la vitesse d'altération résiduelle dans l'eau du Cox est plus élevée que dans l'eau pure, d'un ordre de grandeur environ. Cette vitesse résiduelle, caractéristique du pouvoir passivant du gel, est de $5 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{j}$ ou $v_0/186$ dans l'eau du COx (Burger et al., 2013), alors qu'elle est comprise entre $v_0/1550$ à $v_0/2500$ soit $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{j}$ à $6 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{j}$ dans l'eau pure (Godon et al., 2004; I. Ribet & Godon, 2014).

5.1.2.1 Les systèmes V

Premièrement, les vitesses des systèmes V sont les vitesses les plus faibles de toutes les expériences paramétriques, et valent $v_0/20$ à 33 jours, $v_0/9$ à 131 jours et $v_0/17$ à 277 jours (Tableau 5-1, Figure 5-3). Ces vitesses d'altération indiquent cependant que le régime d'altération résiduel n'est pas atteint sur la durée de l'expérience.

Une chute de la vitesse a néanmoins été constatée entre le lancement de l'expérience et la première échéance à 33 jours, pour atteindre $v_0/20$. Ensuite, il semblerait que le Mg présent dans l'eau initialement ait eu un impact sur la vitesse de dissolution. En effet, la formation de phyllosilicates de Mg augmente la vitesse de dissolution du verre (Aréna et al., 2017; De Echave et al., 2018; Debure et al., 2012), jusqu'à $v_0/9$ dans nos expériences. Un pH proche de 8 est nécessaire à la formation de silicates de magnésium (Fleury et al., 2013), alors que le pH initial est de 6,9. C'est pourquoi il y a une chute de la vitesse jusqu'à $v_0/20$, puis une remontée jusqu'à $v_0/9$ à 131 jours lorsque le pH de 8 est atteint. La formation de phyllosilicates de magnésium expliquerait donc la chute rapide de la concentration en Mg entre 33 et 131 jours. Ensuite, avec la baisse de la concentration en Mg, le régime de dissolution remonte jusqu'à $v_0/17$ après 277 jours, car les phyllosilicates de magnésium ne sont plus formés.

Aucun gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ n'a été identifié de manière certaine par STXM sur le système V à 277 jours, mais sa présence ne peut être exclue¹⁰⁰. D'après la littérature, un tel gel semble se former dans les systèmes eau_du_Cox/Verre. Par exemple, dans ses travaux, De Echave met en évidence un gel poreux d'environ 200 nm d'épaisseur dans la CA après 224 jours (De Echave et al., 2018). Ces travaux ont été réalisés à 70°C avec un S/V de 100 cm^{-1} , soit une température et un S/V supérieurs à ceux menés dans nos expériences paramétriques, rendant le système plus réactif (Pederson et al., 1983). On peut également souligner que la vitesse d'altération est estimée à $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{j}^{-1}$ dans les expériences de De Echave, soit $v_0(70^\circ\text{C})/360$. Cette vitesse est inférieure aux 5,5

¹⁰⁰ Le STXM a mis en évidence la présence de phyllosilicates. Cependant, le spectre obtenu n'a pu être modélisé avec des phyllosilicates de références pour déterminer la part de phyllosilicates et la part de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$.

$10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{j}$ (ou $v_0/9$) estimés dans le système V-277, indiquant une chute de l'altération dans l'expérience de De Echave, confirmant la forte réactivité de ses expériences. De Echave a également mis en évidence la formation de phyllosilicates de Mg en zone externe, comme nous l'avons caractérisé sur le système V-277.

Après 277 jours, la concentration en Mg est de 2 ppm en solution (109 ppm initialement), ce qui indique que cet élément n'est plus disponible pour la formation des phyllosilicates. De plus, la concentration en Si est stabilisée à 25 ppm. Ces conditions sont favorables à la formation d'un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$. Une échéance plus longue, au-delà de 277 jours, permettrait vraisemblablement de former un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ dans la CA (sans phyllosilicates), conduisant à plus long terme à la densification de ses pores, mécanisme favorable à la passivation. En effet, Jollivet rapporte que la baisse de la concentration du Mg conduirait à la formation d'un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ et à une altération similaire à celle en eau pure, associée d'une chute de la vitesse d'altération (Jollivet, Frugier, et al., 2012). Il mentionne aussi qu'une chute de pH devrait être observée, chute que nous n'avons pas pu mesurer dans les systèmes V après 277 jours.

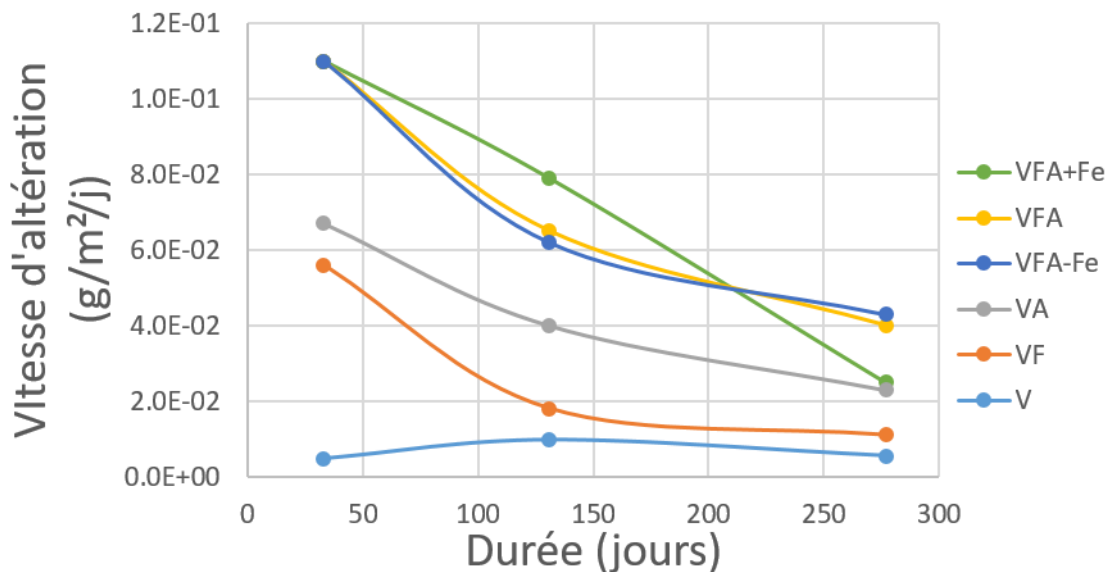


Figure 5-3 : Évolution de la vitesse d'altération des différents systèmes des expériences paramétriques au cours du temps (vitesses calculées d'après le bore en solution, données d'après le Tableau 2 1).

Tableau 5-1 : Estimations des vitesses d'altération dans chacun des systèmes (V, VA, VF et VFA) d'après la concentration de Bore en solution.¹⁰¹

	Épaisseur d'après [B] (µm)	Vitesse d'altération (g/m ² /j)	Comparaison à v ₀ dans l'eau Cox à 50°C
V-33	0,06	4,7 10 ⁻³	v ₀ /20
V-131	0,47	9,9 10 ⁻³	v ₀ /9
V-277	0,56	5,5 10 ⁻³	v ₀ /17

	Épaisseur d'après [B] (µm)	Vitesse d'altération (g/m ² /j)	Comparaison à v ₀ dans l'eau Cox à 50°C
VA-33	0,81	6,7 10 ⁻²	v ₀ /1
VA-131	1,92	4,0 10 ⁻²	v ₀ /2
VA-277	2,36	2,3 10 ⁻²	v ₀ /4

	Épaisseur d'après [B] (µm)	Vitesse d'altération (g/m ² /j)	Comparaison à v ₀ dans l'eau Cox à 50°C
VF-33	0,67	5,6 10 ⁻²	v ₀ /2
VF-131	0,87	1,8 10 ⁻²	v ₀ /5
VF-277	1,1	1,1 10 ⁻²	v ₀ /9

	Épaisseur d'après [B] (µm)	Vitesse d'altération (g/m ² /j)	Comparaison à v ₀ dans l'eau Cox à 50°C
VFA-33	1,3	1,1 10 ⁻¹	v ₀ /1
VFA-131	3,1	6,5 10 ⁻²	v ₀ /1
VFA-277	4,0	4 10 ⁻²	v ₀ /2

¹⁰¹ v₀ dans l'eau du Cox vaut 9,3 10⁻² g/m²/j (Jollivet, Frugier, et al., 2012)

5.1.2.2 Les systèmes VA

Dans le système VA, les vitesses sont élevées dans les premières échéances des expériences intégrales ($v_0/1$ jusqu'à 131 jours), mais ensuite une chute semble être amorcée ($v_0/4$ à 277 jours). Les vitesses (estimées avec le bore en solution) sont ainsi comprises entre $6,7 \cdot 10^{-2}$ et $2,3 \cdot 10^{-2}$ g/m²/j (Tableau 5-1, Figure 5-3).

La vitesse après 277 jours a également été estimée par une seconde méthode. La courbe réalisée à partir de différentes valeurs expérimentales publiées par Carrière¹⁰² (Carriere et al., 2021) relie le facteur de rétention du silicium¹⁰³ à la vitesse d'altération du verre. Cette courbe est reproduite sur la Figure 5-4. Pour la CA à 277 jours, le facteur de rétention est de 0,41 (i.e. 4,5/10,9), et permet d'estimer la vitesse d'altération à $2,2 \cdot 10^{-2}$ g/m²/j. Cette estimation est en accord avec la vitesse estimée à partir du bore en solution, après 277 jours.

Les caractérisations réalisées dans la CA à 277 jours ont permis de mettre en évidence la formation d'un gel de SiO_{2(am)}. La légère chute de vitesse sur les trois échéances suggère une densification progressive de la CA. Cependant, les vitesses mesurées sont encore trop élevées pour considérer ce gel comme passivant.

Les argilites captent le Si et retardent/empêchent ainsi la saturation de la solution en Si (Godon et al., 2004; Lartigue, 2008). Les vitesses d'altération sont ainsi maintenues proches de la vitesse de dissolution initiale du verre. Cependant, lorsque l'argilite est saturée en Si, ce phénomène est inhibé et le gel de silice amorphe peut se former.

Considérer l'argilite comme une pompe à Si est une première approche. Cependant, dans les systèmes VA et V, la solution est stabilisée dès 33 jours en Si à 25 ppm, alors que les vitesses d'altération sont différentes. L'argilite joue donc un rôle prépondérant dans les expériences paramétriques dans les premiers jours de l'expérience. Cependant, il ne permet pas d'expliquer la différence d'épaisseur de CA entre ces deux systèmes, pour les échéances à 131 et 277 jours. On peut cependant supposer que le pH joue un rôle sur les épaisseurs d'altération. En effet, l'argilite du système VA tamponne le pH à 8, alors que le pH du système V augmente jusqu'à 8,7. Dans le système VA, l'argilite maintient le pH plus acide et donc les vitesses d'altération plus élevées. Cela n'empêche cependant pas la

¹⁰² Données compilées par Stéphane Gin et publiées par Carrière (Carrière, 2017; Carriere et al., 2021) d'après les travaux suivants : (Delage, 1992; Fillet, 1987).

¹⁰³ Facteur de rétention du silicium : $(\text{Si}/\text{Zr})_{\text{couche d'altération}} / (\text{Si}/\text{Zr})_{\text{verre sain}}$.

formation d'un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$, qui a été identifié par STXM dans le système VA.

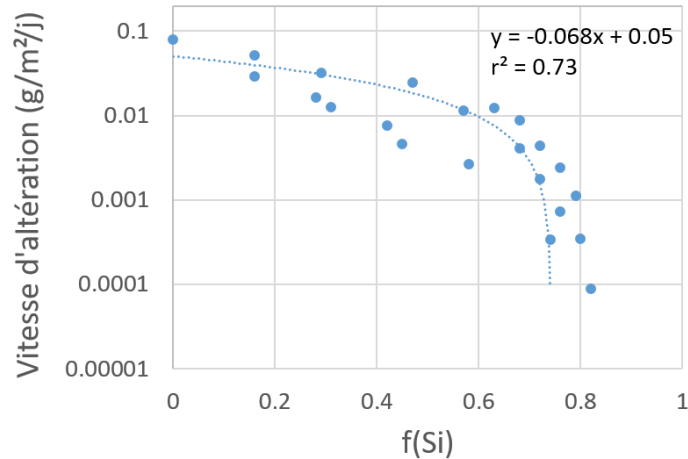


Figure 5-4 : Estimation de la vitesse d'altération d'après le facteur de rétention du Si, $f(\text{Si})$. Courbe d'après (Carriere et al., 2021).

5.1.2.3 Les systèmes VF

Les systèmes VF présentent des vitesses d'altération qui diminuent au cours du temps : $v_0/2$ à 33 jours, $v_0/5$ à 131 jours et $v_0/9$ à 277 jours (Tableau 5-1, Figure 5-3). La présence de fer est généralement associée à la formation de phyllosilicates de fer dans la CA qui augmentent l'altération du verre, en empêchant la saturation de la solution en Si. On peut relier ce mécanisme de pompe à Si (Figure 5-2) à la concentration en Si en solution. La concentration est plus faible dans les systèmes VF comparée aux systèmes dépourvus de fer (VA et V). Ce mécanisme semble opérer dans nos systèmes, car des phyllosilicates de fer ont été identifiés dans la $\text{CA}_{\text{externe}}$ des systèmes VF.

Étant donné que la concentration en Si est faible dans les premiers temps (33 jours) et que des phyllosilicates sont formés dans la CA, la vitesse d'altération à 33 jours est élevée de l'ordre de $5,6 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{j}$. Ensuite, la vitesse d'altération entame une légère chute à 131 jours qui est corrélée à la hausse de la concentration de Si en solution. Il semblerait également que les phyllosilicates ne se forment plus. En effet, les caractérisations montrent que les phyllosilicates n'occupent pas toute l'épaisseur de la CA, ils sont présents uniquement en zone externe. La couche interne bien qu'appauvrie en Si ($\text{Si}/\text{Zr}=4,1$), n'est pas enrichie en Fe, ce qui pourrait laisser supposer la formation d'un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$, certainement poreux du fait de la faible rétention du Si, en zone interne.

Un mécanisme en deux temps semblerait donc opérer dans les systèmes VF : tout d'abord la formation de phyllosilicates de fer. En effet, ils sont présents dans la CA_{externe} , en dessous de la surface originelle du verre, comme le montre la présence de Zr, marqueur du verre initial à cet endroit. Étant située entre le milieu externe et la couche de SiO_2 amorphe, on peut raisonnablement penser que la CA_{externe} s'est formée en premier. De ce fait, la formation d'une CA_{interne} sans fer (probablement un gel de $SiO_{2(am)}$) aura probablement eu lieu dans un second temps. Ensuite, l'arrêt de la formation de phyllosilicates de fer est potentiellement lié à une chute de la vitesse de corrosion, réduisant ainsi la quantité de Fe en solution. On peut supposer que le pH de la solution, atteignant des valeurs de 9 et 9,5, favorise la formation d'une couche passivante (magnétite, maghémite), sur le métal. On sait que la magnétite est thermodynamiquement favorisée à pH basique par rapport aux carbonates. Malheureusement, les analyses par DRX des poudres n'ont pas permis de mettre en évidence la formation d'une telle phase passivante après 277 jours de ce système. Ceci étant, il est attendu que cette phase passivante soit minoritaire dans des poudres (très faible épaisseur nécessaire), ce qui pourrait expliquer le fait qu'elle n'ait pas été détectée alors qu'elle a été identifiée sur le système F.

La décroissance de la quantité de fer en solution conduirait alors à la formation d'une CA_{interne} sans phyllosilicates. Les systèmes sont altérés « classiquement » en eau du Cox, s'accompagnant ainsi d'une baisse de la vitesse d'altération ($v_0/5$ et $v_0/9$ après 131 et 277 jours respectivement). De plus, l'ensemble du Mg de la solution a été consommé dans les premiers jours de l'expérience, empêchant la formation des phyllosilicates de Mg qui pourraient retarder la chute de vitesse. En effet, dès que le pH de la solution est supérieur ou égal à 8 (Fleury et al., 2013), des phyllosilicates de magnésium peuvent se former¹⁰⁴.

La quantité de fer disponible en solution semble être un paramètre important contrôlant l'altération du verre. Si la solution est dépourvue de Fe, le gel de $SiO_{2(am)}$ est favorisé (à quantité de Si suffisante), alors que les phyllosilicates sont favorisés en présence de Fe, quelle que soit la concentration de Si. Cette concurrence entre $SiO_{2(am)}$ et phyllosilicates de fer fait l'objet d'une partie dans la discussion sur l'expérience intégrale (partie 5.2.2.3).

Notons que les vitesses ont également été estimées à 277 jours, par comparaison

¹⁰⁴ On pourrait également supposer, dans l'hypothèse où les grains de fer ne soient pas passivés, que les phyllosilicates de fer formés en CA_{externe} soient suffisamment denses, empêchant la migration du Fe de la solution jusque dans la CA_{interne} , conduisant à la formation de $SiO_{2(am)}$ dans la CA_{interne} .

avec le facteur de rétention de la Figure 5-4. Les facteurs de rétentions du Si sont de 0,92 pour la CA_{externe} et de 0,38 pour la CA_{interne} . La courbe ne semble pas être représentative du comportement des CAs contenant des phyllosilicates de fer, un facteur de rétention de 0,92 est au-delà des valeurs représentées sur l'abaque. Cependant, la vitesse estimée pour la CA_{interne} (non enrichie en Fe) avec un facteur de rétention de 0,38 (de $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{j}$) est en bon accord avec les estimations du bore.

5.1.2.4 Les systèmes VFA

Les systèmes VFA présentent les vitesses d'altération les plus élevées de toutes les expériences paramétriques. Elles sont maintenues à $v_0/1$ jusqu'à 131 jours, et chutent légèrement à $v_0/2$ après 277 jours. Ces vitesses sont les mêmes dans les systèmes VFA-Fe et VFA+Fe¹⁰⁵.

Les vitesses ont également été estimées avec le facteur de rétention du silicium¹⁰⁶ (Figure 5-4). Après 277 jours, ils sont de 0,09 et de 0,05, respectivement dans la CA_{interne} et la CA_{externe} . Les vitesses associées après 277 jours sont $4,4 \cdot 10^{-2}$ à $4,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{j}$, en bon accord avec la vitesse estimée avec le relâchement du bore de $4 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{j}$ (Tableau 5-1, Figure 5-3).

La chute de vitesse semble être légèrement entamée à 277 jours. Comme indiqué plus haut, les argilites agissent sur le verre en empêchant la formation d'un gel passivant (Godon et al., 2004). Néanmoins, la pompe à Si de l'argilite ne permet pas d'expliquer à elle seule les vitesses d'altération élevées. En effet, les vitesses d'altération dans les systèmes VFA sont supérieures à celle des systèmes VA (Figure 5-3). Il semble donc que l'effet du fer dans les systèmes VFA s'ajoute à celui de l'argilite.

Contrairement aux caractérisations menées dans l'expérience intégrale et aux systèmes VF, les CAs des systèmes VFA ne contiennent pas de phyllosilicates de fer. Les ratios Fe/Zr n'ont pas en évidence d'enrichissement en fer au sein des CAs.

¹⁰⁵ L'unique différence est sur le système VFA+Fe-277, la vitesse est de $v_0/4$. La concentration de bore en solution chute, probablement à cause de la précipitation de phases secondaires de type zéolithe ou silicates de Ca hydratés (Fournier, Gin, et al., 2014; S. Ribet & Gin, 2004), à cause du pH très basique atteint par la solution (> 10).

¹⁰⁶ Les systèmes VFA ne contiennent pas de phyllosilicates de fer dans les CAs (pas d'enrichissement en fer). L'abaque semble donc être applicable.

Les phyllosilicates précipitent vraisemblablement ailleurs¹⁰⁷. En effet, le Si est présent dans tout le système à cause de l'effet de pompe de l'argilite. Le Fe présent en solution peut ainsi directement précipiter avec le Si. Il semble donc que la précipitation des phyllosilicates de fer pourrait renforcer l'effet pompe à Si de l'argilite, en consommant du Si pour précipiter sous la forme de phyllosilicates, retardant la saturation de la solution en Si, et donc augmentant l'altération du verre.

L'effet du pH dans les systèmes VFA est également très important. Le pH basique (>9) peut favoriser la passivation des grains de fer. À de tels pH, de la magnétite ou de la maghémite pourrait se former, limitant la vitesse de corrosion, et ainsi le flux de fer relâché en solution. Cependant, aucun élément ne permet de corroborer cette hypothèse, et les analyses DRX n'ont pas permis d'identifier la formation d'une nouvelle phase dans les systèmes VFA. Néanmoins, dans le cas échéant, l'absence de fer en solution favorisera la saturation de l'argilite et de la solution en Si, pouvant conduire à une baisse de la vitesse d'altération.

Les vitesses d'altération du verre sont plus élevées dans les systèmes VFA que dans les systèmes VA et VF¹⁰⁸. Cette forte vitesse est vraisemblablement liée à la présence conjointe de fer et d'argilite¹⁰⁹. Le fer avec la précipitation de phyllosilicates et les argilites sont des pompes à Si. Leurs impacts sont d'ailleurs visibles sur les ratios Si/Zr (de 0,5 à 1, contre 10,7 dans le verre sain). Ce mécanisme de pompe à Si empêche/retarde la formation d'un gel passivant de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$, et donc la chute de la vitesse d'altération. Cependant, contrairement aux systèmes VA, la concentration de Si en solution du système VFA, n'est pas stabilisée à 25 ppm après 277 jours (Figure 5-2), mais atteint seulement 6 ppm. On peut supposer que des phyllosilicates de fer se sont formés dans un premier temps dans les systèmes VFA, lorsque du Fe^{110} était présent en solution, conduisant à un retard de saturation du Si.

Le mécanisme apparait donc en deux temps. Durant la première phase, le verre est altéré en présence de Fe et d'argilite. La présence conjointe de ces deux matériaux forme la CA externe extrêmement dépourvue en Si d'après le ratio

¹⁰⁷ Aucune formation de phyllosilicates n'a été mise en évidence par DRX sur les systèmes VFA.

¹⁰⁸ Elle est de l'ordre de $v_0/2$, alors que dans le verre sain elle est de $v_0/9$ (VF) et de $v_0/5$ (VA), après 277 jours.

¹⁰⁹ A ce phénomène conjoint s'ajoute la consommation des protons par la corrosion et l'altération.

¹¹⁰ La $\text{CA}_{\text{externe}}$ est appauvrie en Fe, alors que la teneur de la $\text{CA}_{\text{interne}}$ est identique à celle du verre sain.

Si/Zr. Des phyllosilicates de fer se forment potentiellement, captant du Si, et maintenant la pompe à Si de l'argilite. Ensuite, dans un second temps, les grains de fer se passivent probablement. L'argilite est ainsi le seul matériau contrôlant l'altération du verre avec son mécanisme de pompe à Si.

5.1.3 Analyse comparée des différents systèmes

5.1.3.1 Impact du fer sur l'altération du verre

Les processus de corrosion du fer basifient la solution. On observe ce phénomène en comparant les systèmes V et VF qui ont des pH respectifs de 8,7 et 9,5 à 277 jours. Cependant, malgré un pH plus élevé (et donc moins de protons disponibles pour l'altération du verre), les vitesses d'altération sont plus faibles dans les systèmes V que dans les systèmes VF ($v_0/17$ contre $v_0/9$). Cette différence de vitesse peut s'expliquer par la concentration en Si de la solution. Dans les systèmes dépourvus de fer, la concentration en Si est stable à 25 ppm, alors qu'elle est de l'ordre de 15 ppm dans les systèmes VF, avec quelques variations. En effet, la formation de phyllosilicates de fer consomme du Si et empêche l'augmentation du Si en solution. Nos résultats sont en accord avec ce mécanisme de « pompe à Si » rapporté dans la littérature (Michelin, Burger, Leroy, et al., 2013; Michelin, Burger, Rebiscoul, et al., 2013; Rébiscoul et al., 2015). Ainsi le gel de la CA ne peut pas se densifier et agir comme une barrière diffusive efficace vis-à-vis des espèces du verre.

Les conditions de formation des phyllosilicates sont vraisemblablement influencées par la source de fer liée à la corrosion du métal. Dans ce processus, le rapport entre les surfaces réactives des solides pourrait jouer un rôle crucial. Les travaux réalisés récemment dans la thèse de Leila Galai (Galai, 2021) montrent que pour un verre borosilicaté à trois oxydes (verre CJ1)¹¹¹, un ratio $S_{\text{Fer}}/S_{\text{Verre}}$ élevé (4 à 16 dans ses expériences) conduit à une vitesse d'altération plus faible qu'un ratio de 1, car la corrosion des grains de fer basifie le pH, favorisant la formation de PCs protecteurs, impactant ainsi le flux de fer relâché en solution. Néanmoins si le pH tend à être trop basique (pH vers 10 pour un ratio $S_{\text{Fer}}/S_{\text{Verre}}$ de 16 dans ses expériences), l'altération du verre peut réaugmenter, probablement liée aux mécanismes d'hydrolyse du verre plus importants pour des pH supérieurs à 10. Un pH optimal semble exister.

¹¹¹ Verre CJ1 : verre composé de trois oxydes SiO_2 , B_2O_3 et Na_2O .

On peut s'interroger sur les propriétés protectrices¹¹² des phyllosilicates de fer dans la CA du verre. Les phyllosilicates pourraient éventuellement agir comme un frein à la diffusion de l'eau. Le coefficient de diffusion d'une molécule d'eau au sein de la nontronite NAu-1, est estimé à $9,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ à 300K (Sobolev et al., 2010). Cette valeur est en bon accord avec celle estimée dans les smectites par Nakashima, de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Nakashima et al., 1999). La diffusion de l'eau dans les smectites s'effectue principalement entre les feuillets TOT (Nakashima, 2003). Cependant, des mécanismes de sorption de l'eau sur les smectites permettraient d'immobiliser des molécules d'eau sur les feuillets agissant comme des freins diffusifs aux molécules d'eau libres (Nakashima, 2003). La diffusion des molécules d'eau libre au sein des pores pourrait être impactée. Ce phénomène semble cependant être dépendant de la smectite étudiée, par exemple, dans les smectites riches en eau comme les montmorillonites, la diffusion des molécules d'eau libres serait peu impactée par l'eau sorbée sur les feuillets (Nakashima, 2002). En comparaison, la diffusion de l'eau dans un réseau de silice nanoporeux est estimée vers $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, pour des diamètres de pores allant de 1 nm à 4 nm (Bourg & Steefel, 2012; Gin et al., 2018), mais que la réorganisation du réseau de silice permettait d'atteindre des vitesses de diffusion apparente de $10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ (Ferrand et al., 2006; Gin et al., 2018). Ainsi la vitesse de diffusion de l'eau dans les phyllosilicates même très dense (et non poreux) semble être significativement supérieure à celle d'un gel passivant.

5.1.3.2 Impact de l'argilite sur l'altération du verre

La comparaison des systèmes V et VA permet d'évaluer l'impact de la présence de l'argilite sur les processus d'altération du verre. Les vitesses d'altération sont supérieures dans les systèmes VA à celles des systèmes V. Le système VA contenant de l'argilite présente une CA de $1,6 \mu\text{m}$ d'épaisseur contre $0,7 \mu\text{m}$ pour le système V. Cette différence d'épaisseur de CA après 277 jours permet de mettre en évidence l'effet néfaste de la présence de l'argilite sur le verre, comparé à un système Verre/Eau_du_Cox. Comme mentionné précédemment l'argilite capte le Si ¹¹³ (Godon et al., 2004; Lartigue, 2008), formant une CA gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$

¹¹² Note sémantique : Dans cette thèse, le terme « protecteur » désigne une phase abaissant la vitesse d'altération du verre, alors que le terme « passivante » désigne une phase conduisant à la vitesse d'altération résiduelle du verre ($5 \cdot 10^{-4} \text{ g}/\text{m}^2/\text{j}$ ou $v_0/186$ dans l'eau du COx (Burger et al., 2013)).

¹¹³ Au vu des ratios Fe/Zr l'argilite semble aussi capter le Fe de la CA. Le ratio est de 0,3 dans la CA, contre 1,0 dans le verre sain.

appauvrie en Si, mais pas suffisamment dense après 277 jours pour être passivant. Cela conduit cependant à la stabilisation de la solution en Si, vers 25 ppm comme pour les systèmes V. Néanmoins, après 277 jours, l'effet de l'argilite semble s'atténuer, car une chute de la vitesse semble être amorcée. L'argilite dans cette expérience retarde la formation d'un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ dense en maintenant la vitesse d'altération proche de la vitesse de dissolution initiale du verre. L'altération semble cependant isovolumique en présence d'argilite, car les épaisseurs de CA mesurées par MEB concordent avec les épaisseurs estimées d'après les concentrations de bore (Figure 4-12).

Le ratio A/S (i.e. masse d'argilite / S_{verre}) est un paramètre clef permettant de quantifier l'effet de l'argilite et de comparer différentes expériences entre elles (Godon et al., 2004). Plus le ratio est élevé, plus l'argilite pourra capter du Si, et plus l'altération du verre sera grande (i.e. maintenue à des vitesses proches de la vitesse initiale). D'après Godon, les expériences ont principalement été réalisées à des ratios A/S compris entre 0 et 3,5 g/cm², certaines expériences ont été réalisées à ratio A/S infini. L'impact de l'argilite FoCa7 sur le verre R7T7 semble être significatif, en toutes proportions gardées, à partir de 0,02 g/cm². À titre de comparaison, dans les expériences paramétriques, ce ratio est de 0,47 g/cm² avec l'argilite du Cox.

Un second paramètre d'importance est la sphère d'influence de l'argilite, ou la zone de coupure, au-delà de laquelle l'argilite n'influence plus l'altération du verre. Cette distance n'a pas pu être estimée dans nos expériences¹¹⁴, car la position relative des grains de verre avec l'argilite n'a pas été conservée lors du démantèlement des expériences. De plus, les expériences paramétriques n'ont pas été agitées lors de l'altération. Les poudres ont cependant été brièvement mélangées manuellement au lancement de l'expérience. Néanmoins, on peut estimer que l'ensemble des grains de verre ont été altérés de manière homogène étant donné que la masse d'argilite est significativement supérieure à la masse de verre (10 g contre 0,5 g respectivement). Chacun des grains de verre avait vraisemblablement le même environnement (i.e. de l'argilite). L'ensemble des grains de verre analysés au MEB présentaient le même faciès d'altération.

¹¹⁴ Dans l'hypothèse où elle existe pour des expériences menées avec de l'argilite broyée. La zone de coupure a plutôt été mise en évidence avec des monolithes d'argilite.

5.1.3.3 Impact combiné de l'argilite et du fer sur l'altération du verre

Le système VFA après 277 jours présente une CA de 4 μm . Cette couche d'altération est supérieure à celle des systèmes VF et VA, respectivement de 1,8 et 1,6 μm , et est divisée en deux sous couches de 2 μm chacune. La morphologie de la CA est parfois lamellaire (comme dans l'expérience intégrale à l'interface Verre/Argilite). Cette morphologie a seulement été caractériser dans les systèmes VFA, elle ne semble pas être présente dans les systèmes V, VA et VF. On peut supposer que le mécanisme mis en jeu est le même que dans l'expérience intégrale, impliquant la formation de phyllosilicates, des variations locales de pH, faisant fluctuer la solubilité du Zr cycliquement. Le mécanisme est proposé et discuté en détail dans la partie 5.3.2.2.2.

Néanmoins, en dehors de ce mécanisme spécifique, un effet combiné du fer et de l'argilite semble être mis en jeu dans les systèmes VFA. Dans un premier temps, du Fe est relâché par la corrosion, formant des phyllosilicates de fer et consommant une partie du Si de la solution. Simultanément, l'argilite capte également du Si, rendant la présence conjointe du fer et de l'argilite agressive pour le verre ($\text{Si}/\text{Zr}=0,5$), et formant la CA externe. Ensuite, dans un second temps, le pH se basifie permettant potentiellement la passivation des grains de fer, limitant la formation de phyllosilicates et conduisant à la hausse du Si en solution. L'argilite seule est ainsi moins agressive que dans le premier temps. Cela se traduit au sein de la CA interne par un ratio Si/Zr légèrement supérieur (1). Cela se traduit par une légère chute de la vitesse de $v_0/1$ après 131 jours à $v_0/2$ après 277 jours. Tant que l'argilite ne sera pas saturée en Si, elle continuera de capter le Si du verre, appauvrissant ainsi les ratios Si/Zr .

Il a précédemment été évoqué que les ratios $S_{\text{Fe}}/S_{\text{verre}}$ et A/S jouaient des rôles importants sur les systèmes VF et VA, respectivement. Le ratio $S_{\text{Fe}}/S_{\text{verre}}$ influencerait le flux de fer en influençant la basification du pH, alors que le ratio A/S dirigeait la capacité de l'argilite à pomper le Si du verre. Il serait intéressant d'étudier un ratio A/S_{Fe} pour quantifier l'effet conjoint de l'argilite et le fer, qui empêche la saturation de la solution en Si.

5.2 ÉVOLUTION DE L'EXPERIENCE INTEGRALE ENTRE 2.5 ET 6.1 ANS

Cette partie s'intéresse à l'évolution entre les deux échéances de l'expérience intégrale (2,5 et 6,1 ans) en se focalisant sur l'interface Verre/Fer. Les caractérisations de l'échéance à 2,5 ans ont été réalisées par Charly Carrière durant sa thèse (Carrière, 2017; Carriere et al., 2021). Ces résultats sont mis en perspectives des caractérisations réalisées à l'interface Verre/Fer après 6,1 ans.

5.2.1 Mécanisme de maturation des phyllosilicates de fer

5.2.1.1 Rappel des caractérisations

Dans la première échéance, après 2,5 ans d'altération, Carrière a identifié des phyllosilicates de fer dans la CA et les PCs (Carrière, 2017; Carriere et al., 2021). La phase caractérisée est une smectite riche en Fe(III) (90% de Fe(III) et 10% Fe(II)), assimilée à de la nontronite.

Dans la seconde échéance (CA et PCs), des phyllosilicates de fer avec une distance interréticulaire de 7,8 Å ont été identifiés par HRTEM, indiquant la présence de serpentines. Le degré d'oxydation du Fe dans les phyllosilicates, déterminé par STXM est de 80% Fe(III) et 20% Fe(II). Aucune smectite n'a été caractérisée dans la seconde échéance.

On peut donc supposer que les smectites évoluent en serpentines entre 2,5 et 6,1 ans, car les conditions expérimentales sont identiques (même coupon de fer, même carotte d'argilite, même eau du Cox de synthèse, etc). Le mécanisme de transformation est discuté dans les paragraphes suivants.

5.2.1.2 Transformation des phyllosilicates de fer

Des phyllosilicates de types smectites ou serpentines sont généralement observés dans les expériences de vieillissement des systèmes Verre/Fer (Brossel et al., 2022; Dillmann et al., 2016), Fer-Argilite (Schlegel et al., 2008) et Verre-Fer-Argilite (Carriere et al., 2021; Carrière, Dillmann, et al., 2019; De Combarieu et al., 2011). Les conditions géochimiques favorisent généralement l'une des deux phases.

Certains auteurs proposent que les serpentines (ou phases à 7,1 Å) pourraient se former à partir des smectites (Lantenois et al., 2005; Mosser-Ruck et al., 2010; Perronnet et al., 2008). Dans ces études, différentes smectites ont été mises en contact de fer pour déterminer les conditions favorables à cette transformation.

Les résultats présentés ici se focalisent sur les expériences réalisées à basse température (80°C pour Lantenois, et $T < 150^\circ\text{C}$ pour Mosser-Ruck) avec des conditions expérimentales proches à celles utilisées dans l'expérience intégrale.

Ces deux études permettent de dégager des conditions empiriques nécessaires à la transformation de smectites en serpentines. Tout d'abord, la réaction s'effectue uniquement en présence des smectites dioctaédriques. Les proportions d'eau, de smectites, et de fer mises en jeu sont des paramètres importants. D'après les travaux de Mosser-Ruck, il faut respecter les ratios $L/C > 5$ et $\text{Fe}/C > 0,5$ ¹¹⁵ pour que la réaction puisse avoir lieu. Ces conditions sont respectées dans les expériences de Lantenois ($L/C=50$ et $\text{Fe}/C=1$).

Le pH est également un paramètre important. À pH acide, aucune transformation n'a été mise en évidence. Le pH de départ doit être neutre¹¹⁶ ou basique. Dans de telles conditions, la transformation des smectites en serpentines est systématique, mais elle est dépendante de la smectite de départ. Par exemple, le taux de transformation d'une montmorillonite SWy-2 est de 50%, alors que celui d'une nontronite Garfield est de 95% (Lantenois et al., 2005). Lantenois mentionne que le taux de transformation augmente avec la quantité de Fe^{3+} dans les couches octaédriques de la smectite, ainsi qu'avec la présence de Na^+ en cation interfoliaire.

Lantenois propose un mécanisme en plusieurs étapes pour décrire la transformation (Lantenois et al., 2005):

1. Déprotonation de la smectite.
2. Oxydation du Fe métallique par les H^+ relâchant du Fe^{2+} en solution.
3. Sorption du Fe^{2+} sur les bords de la smectite.
4. Transfert d'électron entre Fe^{2+} de la surface et un Fe^{3+} de la smectite, donc réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} .
5. Migration du Fe^{2+} de la solution dans la smectite pour compenser le déficit de charge. Donc coexistence de domaines dioctaédriques et trioctaédriques dans les couches octaédriques déstabilisant la smectite.

Des résultats similaires de transformation de smectites en serpentines ont également été mis en évidence dans une atmosphère de N_2 par Osacky à 75°C , pH basique, $L/C \approx 47$ et $\text{Fe}/C=1$ (Osacky et al., 2010). Cependant lorsque toutes les

¹¹⁵ L/C : masse de liquide divisée par la masse de smectites. Fe/C : ratio des masses de fer et de smectites.

¹¹⁶ À pH neutre, la présence de magnétite a été mise en évidence (Lantenois et al., 2005)

conditions ne sont pas respectées (smectite dioctaédrique, pH neutre ou basique, $L/C > 5$ et $Fe/C > 0,5$), la transformation des smectites en serpentines ne semble pas se produire. Par exemple, dans l'étude de Guillaume (Guillaume et al., 2004), la bentonite du Wyoming (montmorillonite) ne se déstabilise pas après 9 mois de réaction à 80°C, malgré un ratio L/C de 10 et un pH de 7,6. Il semblerait que le ratio Fe/C de 0,1 soit trop faible pour que la transformation ait lieu.

Dans notre expérience intégrale, les conditions nécessaires à la transformation smectites/serpentines semblent avoir été réunies. Il est possible que la corrosion ait libéré suffisamment de Fe en solution pour déstabiliser la smectite dioctaédrique observée à 2,5 ans. De plus, le pH initial est neutre au lancement de l'expérience, et devient certainement basique au cours du temps, comme le supposent les pH des expériences paramétriques (cf. partie 5.1.1).

5.2.1.3 *Présence de Fe(III)-phyllosilicates en milieu réducteur*

La présence de Fe(III) a majoritairement été identifiée dans les phyllosilicates de l'expérience intégrale, alors que l'expérience a été réalisée en conditions réductrices. Sa présence est mal comprise. Des smectites riches en Fe(III) avaient également été identifiées dans un système Verre/Fer/Argilite après 4,5 ans à 50°C (Carrière, Dillmann, et al., 2019). De plus, des nontronites ont pu être synthétisées en conditions réductrices (Decarreau & Bonnin, 1986; Farmer et al., 1994; Harder, 1976, 1978; Petit et al., 2017), confortant l'idée que de smectites riches en Fe(III) ont pu se former dans les expériences Verre/Fer/Argilite. Ces éléments rendent peu probable l'hypothèse d'une oxydation par l'air causée par une rupture d'étanchéité du réacteur, ou lors du démantèlement de l'expérience, ou par la présence d'oxygène résiduel.

Notons que des valences mixtes ont également été identifiées dans d'autres systèmes, en conditions réductrices. C'est le cas d'analogues archéologiques (scories) comportant des phyllosilicates dans les produits de corrosion et les couches d'altération (Michelin et al., 2015), de même que dans les PCs et la CA lors d'une expérience Verre/Fer/Eau_du_Cox (Dillmann et al., 2016). De la même manière, une valence mixte légèrement enrichie en Fe(III) a été identifiée dans une expérience Verre/Fer/Argilite, notamment dans la CA du verre (Burger et al., 2013; Michelin, Burger, Rebiscoul, et al., 2013). La connaissance sur le degré d'oxydo-réduction du Fe dans les phyllosilicates des expériences Verre/Fer/Argilite nécessite d'être approfondie, pour comprendre parfaitement les phénomènes mis en jeu.

Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer la présence de Fe(III) dans les

phyllosilicates en conditions anoxiques. La première est la réduction de l'eau¹¹⁷ (Michelin, Burger, Rebiscoul, et al., 2013) qui pourrait transformer le Fe²⁺ de la solution en Fe³⁺.

Une autre hypothèse pourrait être de considérer le verre comme un oxydant (Carriere et al., 2021). Il faut cependant souligner que les synthèses de nontronites mentionnées précédemment ne contenaient pas de verre, cette hypothèse est donc peu probable dans l'expérience intégrale.

Il se pourrait également que le Fe²⁺ de la solution soit sorbé sur la surface de l'argile puis oxydé. L'oxydant pourrait être les protons H⁺ sorbés dans l'argilite, conduisant à la formation de H₂ par un transfert d'électrons (Van Groeningen et al., 2020). Des conditions de pH basiques semblent favoriser cette réaction : la sorption du Fe²⁺, ainsi que le taux d'oxydation du Fe(II) en Fe(III), sont favorisés à pH basique. Il semblerait que ce mécanisme s'effectue principalement avec des argiles à faible teneur en Fe, ces travaux ont été réalisés sur des montmorillonites (Géhin et al., 2007; Van Groeningen et al., 2020). Ce mécanisme est cependant totalement réversible, c'est-à-dire, si le pH de la solution est abaissé, le Fe(III) se réduit et repasse en solution sous forme de Fe²⁺. Les résultats d'autres travaux réalisés sur de la nontronite NAu-1 vont également dans le sens de la sorption du Fe(II) sur la surface basale des minéraux argileux, suivi d'un échange d'électrons avec les groupements OH (Neumann et al., 2013). Les caractérisations effectuées durant cette thèse ne permettent cependant pas de trancher entre ces différents scénarios.

¹¹⁷ D'après la réaction : $2 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ (Chevrier et al., 2007).

5.2.2 Corrosion du coupon de fer

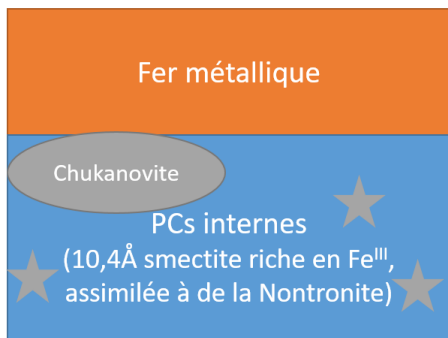
5.2.2.1 Rappel des caractérisations dans les PCs

Les caractérisations réalisées sur le coupon de fer après 2,5 ans d'altération ont mis en évidence une corrosion hétérogène. Deux faciès de corrosion ont été identifiés (Figure 5-5). Le premier est faiblement corrodé (5 μm d'épaisseur en moyenne) et est composé de sidérite calcifiée, contrairement au second faciès qui présente des produits de corrosion beaucoup plus épais (100 μm d'épaisseur en moyenne). Deux phases constituent les produits de corrosion épais du second faciès: (1) des phyllosilicates de fer riches en Fe(III), des smectites mal cristallisées assimilées à de la nontronite, et (2) un carbonate de fer, la chukanovite, mis en évidence entre le fer métallique et les phyllosilicates. On retrouve également de la chukanovite au sein de la matrice de phyllosilicates.

Après 6,1 ans d'altération, un seul faciès a été identifié dans les PCs (Figure 5-5). Les PCs internes forment une couche d'environ 92 μm d'épaisseur. Ils sont principalement composés de phyllosilicates appartenant au groupe des serpentines, mais majoritairement en Fe(III) (84%). On retrouve également de la chukanovite en zone interne (proche du fer métallique) comme dans la première échéance. De plus, une couche interfaciale de 1 μm d'épaisseur a été identifiée entre la chukanovite et le fer métallique. Cette couche interfaciale, majoritairement composée de Fe(III) (98%), semble être de la maghémite. Ce faciès de corrosion est similaire à celui caractérisé par Schlegel dans une expérience Verre/Fer/Argilite après 2 ans, à l'exception que la couche interfaciale est composée de magnétite (Schlegel et al., 2014).

Un précipité externe d'environ 31 μm d'épaisseur est également présent en dehors des PCs internes après 6,1 ans. Il est également composé de phyllosilicates de fer de type serpentine. Le précipité externe est séparé des PCs internes par un liseré sub-micrométrique de Zn, S et Fe marquant la surface d'origine du coupon de fer.

2,5 ans (Zone A)



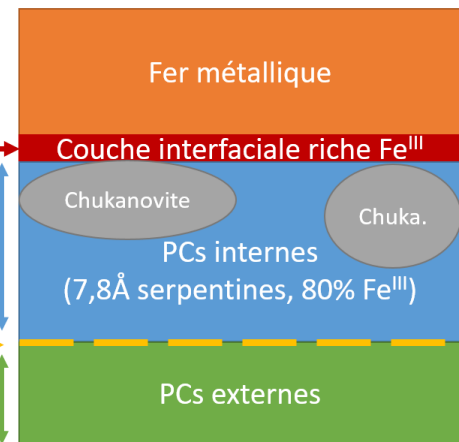
6,1 ans

1 µm
Continue? →

≈ 92 µm

Sub-micrométrique
Zn, S, Fe. Continue? →

≈ 31 µm



2,5 ans (Zone B)



Figure 5-5 : Schéma récapitulatif des faciès des PCs à 2,5 ans et 6,1 ans. (À 2,5 ans, deux faciès ont été mis en évidence (Carrière, 2017; Carrière et al., 2021)).

5.2.2.2 Évolution de la vitesse de corrosion du coupon de fer métallique

La différence d'épaisseur des PCs entre les deux faciès à 2,5 ans interroge sur l'impact de la nature du faciès sur les vitesses de corrosion. Ces dernières ont donc été estimées pour étudier la cinétique au cours du temps.

Les vitesses de corrosion ont été estimées par un bilan de matière du fer. La quantité de fer a été estimée dans les PCs ainsi que dans la CA, ensuite un volume de fer métallique équivalent corrodé a été déterminé, permettant le calcul de la vitesse de corrosion moyenne avec la durée de l'expérience. Néanmoins, les vitesses estimées par cette méthode sous-estiment la vitesse réelle de corrosion, étant donné que le bilan de matière du fer ne prend pas en compte le fer ayant migré dans le milieu environnant (argilite, solution).

Pour l'échéance à 2,5 ans, dans le faciès B présentant de la sidérite, la vitesse est de 1,1 µm/an (Tableau 5-2). Cette vitesse de corrosion est significativement inférieure à la vitesse de corrosion du faciès A, présentant des phyllosilicates (8

$\mu\text{m}/\text{an}$ après 2,5 ans). La présence de phyllosilicates est donc associée à une vitesse de corrosion plus élevée, comparée au faciès contenant de la sidérite. Il se pourrait que la sidérite, moins poreuse, empêche la migration des éléments de la solution jusqu'à la surface du fer métallique (Lotz et al., 2021; Matthiesen et al., 2003) ralentissant ainsi la vitesse de corrosion du fer (Jasinski, 1987; Martin et al., 2008; Schlegel, Necib, et al., 2016).

On peut également comparer la vitesse moyenne de corrosion en présence de phyllosilicates au cours du temps. Celle-ci diminue de $8 \mu\text{m}/\text{an}$ après 2,5 ans, à $4,1 \mu\text{m}/\text{an}$ après 6,1 ans. Néanmoins, ces vitesses moyennes masquent d'éventuelles variations de vitesses instantanées de corrosion au cours du temps. Ainsi la vitesse de corrosion entre 2,5 ans et 6,1 ans a été estimée à $1,5 \mu\text{m}/\text{an}$ (Tableau 5-2). Par conséquent, la vitesse de corrosion chute au cours du temps.

La chute de la vitesse de corrosion en présence de phyllosilicates a déjà été observée par Schlegel dans une expérience Fer/Argilite (Schlegel et al., 2018). Après 2 ans, la vitesse de corrosion est estimée à $0,3 \mu\text{m}/\text{an}$ d'après des mesures d'impédance, alors qu'au lancement de l'expérience, la vitesse de corrosion est de l'ordre de $90 \mu\text{m}/\text{an}$. Le faciès caractérisé dans cette expérience Fer/Argilite est similaire à celui observé ici, composé de phyllosilicates de fer, de chukanovite et d'une couche discontinue de magnétite en contact avec le métal.

La chute de vitesse pourrait s'expliquer par la formation d'une couche interfaciale adhérente au métal, riche en Fe^{III} ($\approx 1 \mu\text{m}$ d'épaisseur, de type maghémite ou magnétite). Elle n'a cependant pas été rapportée dans la première échéance de l'expérience intégrale. D'autres travaux ont également permis d'identifier une couche interfaciale de $\text{Fe}(\text{III})$ ou $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ (Leon et al., 2014, 2017; Martin et al., 2008; Michelin, Drouet, et al., 2013), et laissent supposer que cette couche interfaciale pourrait avoir des propriétés passivantes (Veluchamy et al., 2017). Les vitesses observées dans l'expérience intégrale ($1,5 \mu\text{m}/\text{an}$ entre 2,5 et 6,1 ans) restent cependant encore assez importantes par rapport à un phénomène de passivation.

La diminution de la vitesse entre les deux échéances pourrait également être expliquée par une densification des produits de corrosion, diminuant le diamètre d'accès de pores, et gênant ainsi le transport des espèces ioniques dans ces pores. Le passage smectite vers serpentine pourrait accentuer ce phénomène. La question est donc de savoir si les phyllosilicates agissent comme frein diffusif, et si oui, dans quelles mesures cela pourrait impacter la vitesse de corrosion.

Il est cependant frappant de noter que la vitesse de corrosion (même si elles sont sous-évaluées par l'estimation) semble significativement plus élevée dès que le système contient une part importante de phyllosilicates, comparée au faciès

comportant de la sidérite. Le mécanisme à l'œuvre reste encore à élucider ¹¹⁸. La présence de Si dans le système pourrait-elle jouer le rôle de « pompe à fer » qui empêcherait la formation de produits de corrosion peu poreux et protecteurs ?

Tableau 5-2 : Estimation des vitesses de corrosion du coupon de fer ¹¹⁹.

Durée	Épaisseur des PCs	Épaisseur de fer métallique équivalent	Vitesse de corrosion
2,5 ans (zone A, sidérite)	5 µm	2,7 µm	1,1 µm/an
2,5 ans (zone A, nontronite)	100 µm	19,9 µm	8,0 µm/an
6,1 ans (PCs interne + PCs externe, serpentine)	92+31 = 123 µm	25,2 µm	4,1 µm/an
Entre 2,5 et 6,1 ans	Non mesurée	5,3 µm ¹²⁰	1,5 µm/an

¹¹⁸ Le mécanisme et son impact sur la corrosion sont encore débattus. Cependant, une étude récente (Galai et al., 2022) rapporte que la vitesse de corrosion ne serait pas augmentée en présence de phyllosilicates (smectite trioctaédrique), et que leur présence n'aurait pas d'impact sur la vitesse de corrosion.

¹¹⁹ Paramètres considérés pour les estimations : À 2,5 ans (100 µm de nontronite dans les PCs, 47% de Fe dans les PCs d'après MEB. 10 µm de CA et 35% de Fe dans la CA d'après le MEB. Nontronite ≈ 3,1 g/cm³). À 2,5 ans (5 µm de sidérite dans les PCs, 54% de Fe dans les PCs d'après MEB. 10 µm de CA et 35% de Fe dans la CA d'après le MEB. Nontronite ≈ 3,1 g/cm³, Sidérite ≈ 3,96 g/cm³). À 6,1 ans (123 µm de berthierine dans les PCs, 43% de Fe dans les PCs d'après MEB. 20 µm de CA et 36% de Fe dans la CA d'après le MEB. Berthierine ≈ 3,3 g/cm³).

¹²⁰ L'épaisseur de fer corrodé entre 2,5 et 6,1 ans a été estimée à partir de l'épaisseur de fer équivalente à 6,1 ans et celle à 2,5 ans (25,2 µm - 19,9 µm = 5,3 µm).

5.2.2.3 Concurrence carbonates/silicates dans les PCs

Le diagramme de Pourbaix réalisé avec la composition de l'eau du Cox initiale peut justifier la présence de sidérite à 2,5 ans dans le faciès faiblement corrodé (Figure 5-6, $a(\text{Fe}) = 5 \cdot 10^{-5}$). Au lancement de l'expérience, les conditions de pH et le potentiel Eh se situent à la limite du domaine de la sidérite¹²¹ et de la nontronite (à 25°C : $\text{pH}_{\text{théorique}} = 6,9$ et $\text{Eh}_{\text{théorique}} = -190$ mV).

Des variations de la composition de la solution pourraient expliquer la présence de deux faciès : l'un carbonaté avec de la sidérite et le second, silicaté, avec des smectites. L'augmentation de la concentration en carbonates en solution agrandit le domaine de formation de la sidérite (Figure 5-7 (a)), alors que le domaine des silicates diminue légèrement (ici la nontronite). Par conséquent, il se pourrait que la solution soit hétérogène, avec des zones probablement plus carbonatées à cause de la dissolution des carbonates du Cox, favorisant ainsi la formation de sidérite. En revanche, les zones moins carbonatées favoriseraient la formation de phyllosilicates. Il faut aussi prendre en compte l'évolution des pH au cours du temps, la corrosion du fer, l'altération du verre et la dissolution des carbonates semblent basifier le pH favorisant la formation de phyllosilicates.

Il existe également une concurrence entre les différents carbonates (sidérite ou chukanovite). En l'absence de Si, la chukanovite se forme plutôt à pH basique, alors que la sidérite se forme plutôt à pH légèrement acide (Figure 5-7 (b)). Notons que l'augmentation de l'activité en carbonate favorise la sidérite, en réduisant le domaine de stabilité de la chukanovite (Figure 5-7). Cela est corroboré par des travaux publiés dans la littérature (S. Kim et al., 2017; Koo & Kim, 2020). Dans l'expérience intégrale, en accord avec la littérature, uniquement la chukanovite est présente au sein des silicates, au contact de la couche interfaciale de maghémite adhérente au métal. On peut supposer que les silicates agissent comme une barrière diffusive aux carbonates, favorisant ainsi la formation de chukanovite. Notons cependant qu'en présence de Si et de Fe en solution, à pH basique et $\text{Eh} = -190$ mV, ce sont les phyllosilicates qui sont favorisés, empêchant la formation de chukanovite (Figure 5-6). On peut également supposer que les phyllosilicates suffisamment denses agissent comme une barrière diffusive au Si, favorisant la formation de chukanovite proche du fer métallique.

¹²¹ La sidérite est un carbonate de fer fréquemment identifié comme produit de corrosion en conditions anoxiques carbonatées (Michelin, Drouet, et al., 2013; Saheb et al., 2008; Schlegel et al., 2018).

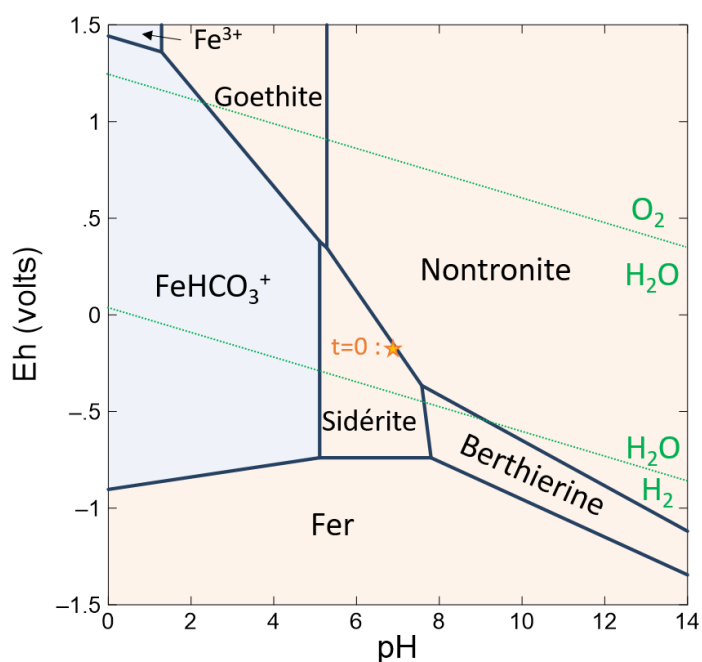


Figure 5-6 : Diagramme de Pourbaix avec l'eau porale du Cox. L'étoile indique les conditions initiales théoriques au lancement de l'expérience intégrale ($Eh = -190$ mV et $pH = 6,9$). Minéraux inclus : Nontronite, berthierine, sidérite, chukanovite, goethite, magnétite, maghémite. $a(Fe) = 5,0 \cdot 10^{-5}$ et $a(Al) = 2,4 \cdot 10^{-7}$.

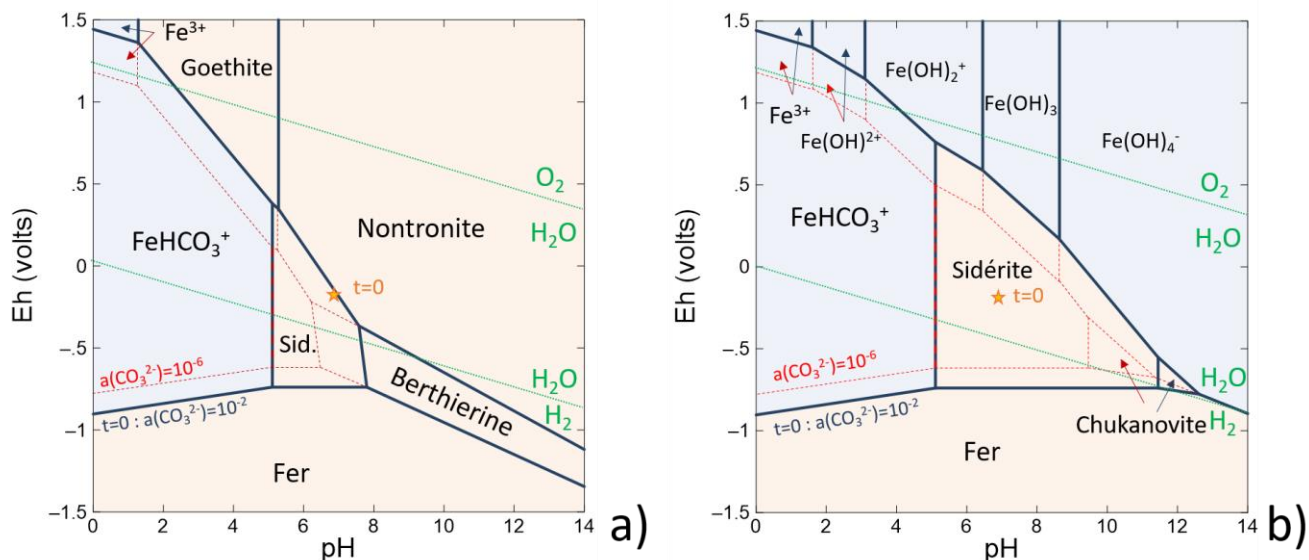


Figure 5-7 : Évolution du diagramme de Pourbaix dans l'eau du Cox en fonction de la concentration en carbonates. Diagrammes permettant la précipitation de silicates (a) et concurrence sidérite-chukanovite en l'absence de Si (b). Les activités sont : $a(Fe) = 5,0 \cdot 10^{-5}$ et $a(Al) = 2,4 \cdot 10^{-7}$. Minéraux inclus pour le diagramme (a) : Nontronite, berthierine, sidérite, chukanovite, goethite, magnétite, maghémite. Minéraux inclus pour le diagramme (b) : sidérite, chukanovite, maghémite.

5.2.2.4 Évolution du faciès des PCs entre les deux échéances

Dans la seconde échéance, un seul faciès homogène est présent. Il est composé de phyllosilicates et de chukanovite. Ce faciès est très similaire à celui contenant des phyllosilicates identifiés dans la première échéance. On retrouve des épaisseurs de corrosion similaires, c'est-à-dire 100 µm après 2,5 ans et 123 µm après 6,1 ans. De plus, du point de vue de l'isotopie, les teneurs en ^{29}Si sont comparables (19% après 2,5 ans et 21% après 6,1 ans). Cela suggère que le Si des phyllosilicates provient de l'altération du verre dans les mêmes proportions entre les deux échéances (respectivement 33% et 25%). Le Si restant provient, soit de l'eau porale synthétique initiale, soit de la dissolution de minéraux silicatés contenus dans l'argilite du Cox.

On peut cependant noter deux changements concernant les phyllosilicates des PCs. Premièrement, ceux-ci ne sont pas les mêmes : des smectites de 10Å sont présentes après 2,5 ans, alors que des serpentines de 7,8Å existent dans la seconde échéance. Ce changement de phase semble s'accorder avec le mécanisme de maturation des smectites présenté dans la partie 5.2.1. Deuxièmement, dans la seconde échéance, des PCs externes se sont formés sur la surface d'origine du fer (de part et d'autre du liseré de sulfures), dans l'espace interstitiel. Ces PCs externes sont également des phyllosilicates « 7,8 Å » de type serpentine.

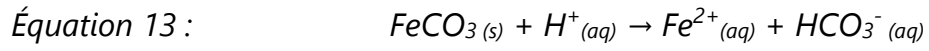
Cela n'avait pas été observé dans la première échéance. Cette précipitation en externe de phyllosilicates suggère que le volume disponible dans les PCs internes n'était pas suffisant. Étant donné que les smectites et serpentines ont des densités similaires¹²², les serpentines se densifient dans les PCs en comblant les vides/porosités, puis précipitent en externe de la surface originelle.

On note également, l'absence de sidérite¹²³ dans la seconde échéance, alors qu'elle a été caractérisée sur la première échéance. Cela interroge sur la stabilité de cette phase. Cependant, d'après le diagramme thermodynamique de la Figure 5-6, dès que le pH se basifie, on sort du domaine de prédominance de la sidérite. Cette dernière peut se dissoudre à pH acide selon l'Équation 13 avec un $K_s = 10^{-10,8 \pm 0,2}$ à 25°C (Golubev et al., 2009; Jensen et al., 2002; Matthiesen et al., 2003).

¹²² D'après *Thermochimie v10 electron* : 3,1 pour une smectite (nontronite) et 3,3 pour une serpentine (berthierine)

¹²³ La présence de sidérite pourrait capter du Si relâché par le verre, empêchant la saturation en H_4SiO_4 . Cependant, ce mécanisme semble être limité comparé à la précipitation de phyllosilicates dans les PCs (Michelin, Burger, Leroy, et al., 2013)

Un pH acide est nécessaire pour effectuer cette réaction, alors qu'un pH neutre ou basique est attendu dans l'expérience intégrale. L'étape de déprotonation du mécanisme de maturation des smectites en serpentines pourrait être à l'origine d'une acidification locale de la solution.



5.2.3 La couche d'altération du verre

5.2.3.1 Rappel des résultats des caractérisations

Dans la première échéance, sur le faciès B, une couche d'altération à l'interface Verre/Fer de 10 μm d'épaisseur a été identifiée. Cette couche est principalement composée de smectites (10 \AA de distance interréticulaire). Les caractérisations STXM au seuil du Si suggèrent que cette couche est composée à 80% de nontronite et 20% de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ (Carriere et al., 2021). Cette couche d'altération est composée à 90% de Fe(III).

Une couche d'altération a également été mise en évidence à l'interface Verre/Fer dans la seconde échéance, mesurant environ 21 μm d'épaisseur. Cette couche est également composée de phyllosilicates, mais semble plutôt être sous la forme de serpentine à 7,8 \AA de distance interréticulaire (phyllosilicates 1:1, i.e. une couche tétraédrique pour une couche octaédrique). La présence de SiO_2 amorphe n'a pas pu être mise en évidence lors des modélisations des spectres STXM au seuil du Si. Cependant, les analyses STXM au seuil du Fe indiquent que cette serpentine est composée à 80% de Fe(III). Un précipité externe mesurant 3,9 μm a également été identifié sur la surface d'origine du verre.

Un schéma récapitulatif des caractérisations est présenté sur la Figure 5-8.

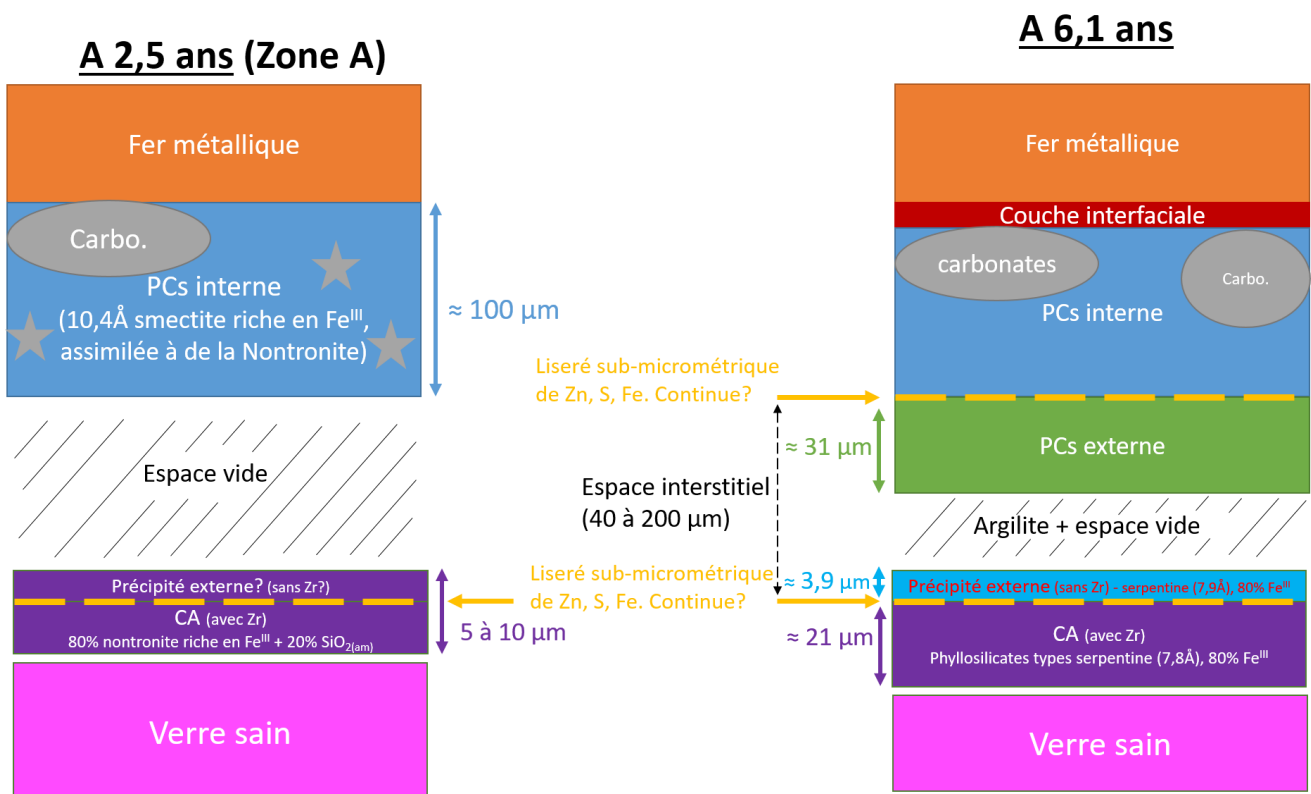


Figure 5-8 : Schéma récapitulatif du faciès de la CA après 2,5 ans et 6,1 ans.

5.2.3.2 Isovolumicité de la CA à l'interface Verre/Fer

L'isovolumicité, hypothèse selon laquelle le volume de la CA équivaut au volume de verre altéré, est fréquemment utilisée pour estimer les vitesses d'altération à partir de la mesure de l'épaisseur de la CA (De Echave et al., 2019; Gin et al., 2022; Jollivet et al., 1997). Donzel a mis en évidence que l'altération du verre SON68 en eau pure pouvait être considérée comme isovolumique (Donzel et al., 2003), mais précise que la CA du verre SON68 passe par un état de gonflement transitoire (jusqu'à 40%) lié à la formation de phyllosilicates, avant de tendre vers l'isovolumicité lorsque le gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ est formé. Pour expliquer ce phénomène, Donzel propose que la cinétique de formation d'un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ soit 10 fois plus rapide que celle de phyllosilicates (Donzel et al., 2003), favorisant la passivation et l'isovolumicité. Ceci étant, le gel de silice ne se forme que lorsque la solution est saturée. En démarrant l'altération dans une solution dépourvue de silice, les phyllosilicates se forment en premier, entraînant le gonflement évoqué précédemment.

Reiser, dans son étude sur les verres ISG (verre à 6 oxydes présentant les mêmes rapports molaires élémentaires que le verre SON68), distingue deux cas d'altération (présence ou absence de Fe) (Reiser et al., 2017). L'auteure considère l'altération du verre ISG comme isovolumique en eau pure, et émet l'hypothèse que la CA ne serait pas isovolumique en présence de fer, à cause de l'incorporation d'atome de Fe dans la CA. Il semblerait également que l'altération du verre ne soit pas systématiquement isovolumique en présence de PCs mais les données existantes sur le sujet (Gin, 1997; Godon et al., 2004) sont trop peu nombreuses pour conclure.

On peut donc supposer que la transformation du verre en CA n'est pas isovolumique dans l'expérience intégrale à l'interface Verre/Fer à cause de la présence de smectites et de serpentines. D'après les travaux de Donzel, le gonflement de la CA est lié à la présence de phyllosilicates, et pourrait atteindre plusieurs dizaines de pourcents.

5.2.3.3 Évolution des ratios Si/Zr et Fe/Zr

Tout d'abord à l'interface Verre/Fer, on peut considérer le Zr comme un marqueur fiable de la couche d'altération. En effet, cet élément est considéré dans la littérature comme insoluble lors de l'altération du verre (Brendebach et al., 2007; Curti & Degueldre, 2002; Gin, Ribet, et al., 2001; Vernaz & Dussossoy, 1992). Aucun de nos résultats expérimentaux ne permet de mettre en doute cette hypothèse, du moins à l'interface Verre/Fer : on retrouve le Zr uniquement dans

la CA (i.e. sous la surface d'origine du verre marqué par le liseré de Zn, S, Fe), et le précipité externe est dépourvu de Zr. Rappelons que le fait de s'assurer que le Zr est immobile à l'interface Verre/Fer est nécessaire pour pouvoir normaliser les teneurs en Si et Fe dans la CA, déterminer leur mobilité (enrichissement/appauvrissement). Il s'agit cependant d'un exercice rendu difficile par la probable non-isovolumicité de l'altération. Postulons toutefois pour les calculs qui suivent que la concentration en Zr dans la CA reste constante.

Premièrement, les ratios Fe/Zr dans la CA à 2,5 et 6,1 sont supérieurs à celui du verre sain (Tableau 5-3 : $(\text{Fe}/\text{Zr})_{\text{VS}}=1,2$, $(\text{Fe}/\text{Zr})_{2,5\text{ans}}=9,4$, $(\text{Fe}/\text{Zr})_{6,1\text{ans}}=18$). Cette différence significative met en évidence l'incorporation de Fe dans la CA. Ces atomes de Fe proviennent de la corrosion du coupon métallique qui relâche du Fe en solution¹²⁴. Celui-ci est ainsi disponible pour former les octaèdres des phyllosilicates. Il faut également noter que les ratios Fe/Zr augmentent entre les deux échéances, suggérant que l'incorporation de Fe se poursuit après 2,5 ans. Ce résultat est en bon accord avec le mécanisme de maturation des smectites en serpentines évoqué précédemment (c.f. partie 5.2.1) : cette maturation nécessite l'incorporation de Fe dans la smectite pour la déstabiliser et former des serpentines. Qualitativement, on retrouve cette tendance : une nontronite avec un ratio Fe/Si de 0,9, alors que celui des serpentines est de l'ordre de 3 ou 4 (Tableau 5-4). Il y a moins de Fe dans une smectite que dans une serpentine.

Les ratios Si/Zr mettent en évidence un appauvrissement du Si dans la CA, comparé au verre sain (Tableau 5-3 : $(\text{Si}/\text{Zr})_{\text{VS}}=9,6$, $(\text{Si}/\text{Zr})_{2,5\text{ans}}=5,0$, $(\text{Si}/\text{Zr})_{6,1\text{ans}}=7,5$). Cela indique que, dans un premier temps, au maximum jusqu'à 2,5 ans, du Si est relâché dans la solution lors de l'altération du verre. En solution, le Si est sous la forme de monomères de H_4SiO_4 , qui peuvent se recombinaer entre eux et s'associer avec les octaèdres de Fe pour former des phyllosilicates dans la CA (et le précipité externe). L'isotopie du ^{29}Si dans la CA confirme le départ du Si du verre sain vers la solution (la CA contient seulement 20% de ^{29}Si , alors que le verre sain en contient 52% (Carriere et al., 2021)). Cela indique que le Si relâché par le verre s'est dilué avec celui de la solution, en équilibre avec l'argilite. Ces deux indices laissent donc supposer qu'un mécanisme de dissolution/reprécipitation est à l'origine de la formation de la CA (Gin, Mir, et al.,

¹²⁴ Pour rappel, l'isotopie du Fe déterminée par Tof-SIMS n'a pas permis de mettre en évidence d'enrichissement en ^{57}Fe dans la CA (ni le précipité externe), malgré que le verre sain était enrichi à 100% en ^{57}Fe . Cela s'explique par les ordres de grandeur de Fe mis en jeu : les PCs (majoritairement en ^{56}Fe) mesurent jusqu'à 120 μm d'épaisseur, alors que le verre sain (2,91% de $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$) est altéré au maximum sur 20 μm d'épaisseur.

2020).

Néanmoins, entre 2,5 et 6,1 ans, le ratio Si/Zr réaugmente de 5,0 jusqu'à 7,5 dans la CA, indiquant que du Si a été incorporé dans la couche entre les deux échéances¹²⁵. Le Fe est également incorporé ($Fe/Zr_{2,5 \text{ ans}} = 9,4$, contre $Fe/Zr_{6,1 \text{ ans}} = 18$). Les autres éléments de la CA restent constants entre les deux échéances¹²⁶. Par conséquent, le changement de phase entre les deux échéances, smectites en serpentines, est associé à une incorporation de Fe et de Si. On peut donc supposer que la CA se densifie, en comblant ses porosités/vides, car les smectites et les serpentines ont des masses volumiques similaires (Tableau 5-4), proche de 3,2. L'autre hypothèse est le gonflement de la CA causée par l'incorporation de Si et de Fe, à masse volumique constante, suggérant que l'altération du verre ne serait pas isovolumique. Ces deux hypothèses ne sont pas antagonistes, il se pourrait que la CA comble ses vides tout en gonflant. La question sous-jacente est la même que celle évoquée dans les PCs. Est-ce qu'une densification suffisante pourrait agir comme un frein diffusif (à l'eau notamment) et ainsi ralentir l'altération du verre ?

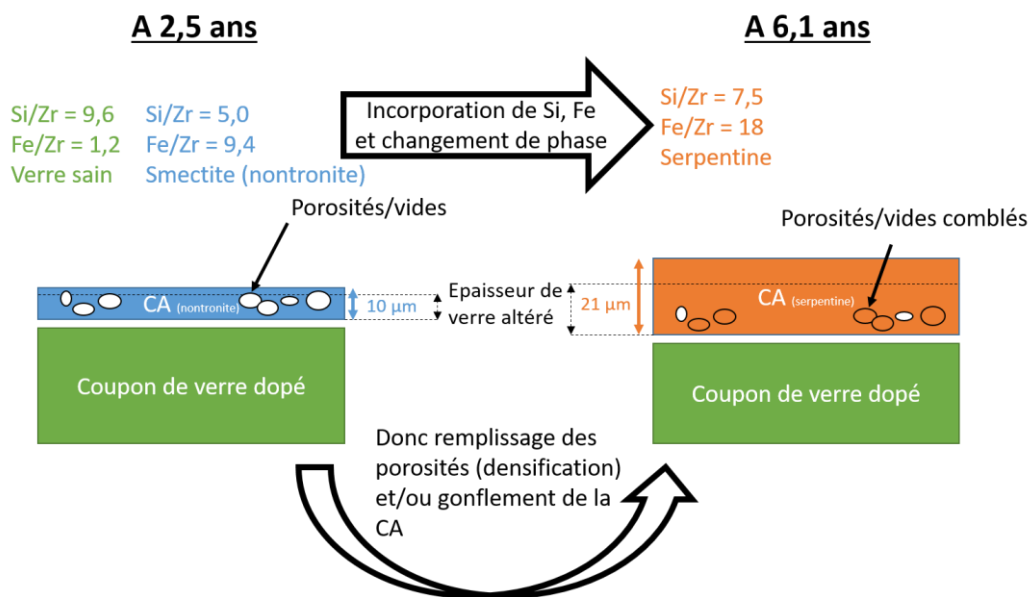


Figure 5-9 : Schéma récapitulatif de l'évolution de la CA.

¹²⁵ Aucune variation de la teneur en ²⁹Si a été identifiée entre les deux échéances (i.e. 25% de ²⁹Si). Le Si provenant du verre sain est « dilué » avec le Si de la solution dans les mêmes proportions au cours du temps. Cela signifie qu'un équilibre stationnaire est mis en jeu entre le Si apporté par la dissolution du verre et la dissolution de minéraux argileux fournissant également du Si à la solution.

¹²⁶ Départ potentiel du Ca, de 1,2% à 2,5 ans à < 1% après 6,1 ans.

Tableau 5-3 : Ratios Si/Zr et Fe/Zr dans la CA après 2,5 ans et après 6,1 ans (à l'interface Verre Fer). Les données à 2,5 ans proviennent de (Carriere et al., 2021).

	VS	2,5 ans		6,1 ans	
		CA	Précipité sans Zr	CA	Précipité sans Zr
Si/Zr	9,6	5,0	-	7,5	-
Fe/Zr	1,2	9,4	-	18	-
Fe/Si	0,125	1,88	-	2,4	-

Tableau 5-4 : Ratios Fe/Si théoriques et masses volumiques de la nontronite, berthierine et greenalite.¹²⁷

Groupe	Phase	Fe/Si	Masse volumique (g/cm ³)
Smectite	Nontronite	0,9	3,1
Serpentine	Berthierine	4	3,3
	Greenalite	3	3,2
Gel passivant	SiO_{2(am)}	-	2,1

5.2.3.4 Estimation des vitesses d'altération

Cette partie s'intéresse aux vitesses d'altération du verre à l'interface Verre/Fer. Les vitesses présentées ici ont été estimées d'après les épaisseurs de CA mesurées par MEB en supposant l'altération comme isovolumique¹²⁸.

¹²⁷ Données adaptées d'après la base de donnée *Thermochimie v10a oxygen* (<https://www.thermochimie-tdb.com/>). Ratios calculés en pourcentages massiques. Les densités sont des moyennes.

¹²⁸ Les vitesses ont également été calculées en supposant l'altération comme non isovolumique, en corrigeant les épaisseurs d'un facteur de 40% (comme suggéré par les travaux de Donzel (Donzel et al., 2003)). Les régimes de vitesses ainsi estimées sont du même ordre de grandeur que

Après 2,5 ans, en considérant une épaisseur de CA de 6 à 10 μm , Carrière a estimé les vitesses d'altération entre $1,8 \cdot 10^{-2}$ et $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{j}$. Si on considère la vitesse d'altération initiale du SON68 dans l'eau du Cox à 50°C : $v_0(\text{Cox}, 50^\circ\text{C})=9,3 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{j}$ (Jollivet, Gin, et al., 2012), celles mesurées sur l'expérience intégrale sont de l'ordre de $v_0/5$ à $v_0/3$. La même estimation a été réalisée sur la seconde échéance à 6,1 ans. Les épaisseurs mesurées de CA à l'interface Verre/Fer sont comprises entre 18 et 25 μm (Figure 4-40), ce qui correspond à un régime de l'ordre de $v_0/4$ à $v_0/3$, soit des vitesses de $2,2 \cdot 10^{-2}$ à $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{j}$.

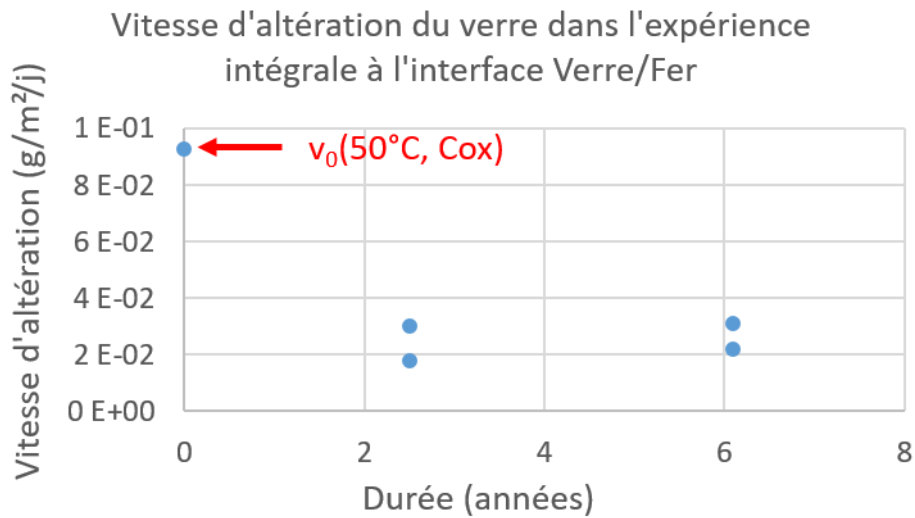


Figure 5-10 : Évolution de la vitesse d'altération au cours du temps dans l'expérience intégrale à l'interface Verre/Fer

Les valeurs de vitesse d'altération estimées sont plutôt en accord avec les expériences verre/fer/argilite publiées dans la littérature (Tableau 5-5). Deux expériences mesurent cependant des vitesses d'altération plus faibles. Premièrement, dans son expérience Carrière (Carrière et al., 2017) met en évidence une vitesse de l'ordre de $v_0/31$ après 4,5 ans d'altération. Dans cette expérience, le verre est sous forme de poudre, ce qui augmente le ratio S/V ¹²⁹,

les vitesses calculées en supposant l'altération isovolumique. Les vitesses estimées sont de $v_0/4$ à $v_0/7$ dans le cas de l'hypothèse de non-isovolumicité, contre $v_0/3$ à $v_0/5$ lorsque la CA est considérée isovolumique.

¹²⁹ Ratio S/V : ratio de la surface de verre / volume de solution

rendant le système plus réactif, et permettant d'atteindre la saturation en Si plus rapidement. Dans la seconde expérience de Schlegel (Schlegel, Martin, et al., 2016), la vitesse d'altération est beaucoup plus faible après 2 ans à 90°C ($v_0/113$). Au sein des PCs du fer, Schlegel a mis en évidence la présence d'oxyde de Fe (probablement $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), phase à laquelle certains auteurs attribuent des propriétés passivantes vis-à-vis de la corrosion du fer, et qui pourraient donc expliquer la diminution de la vitesse d'altération jusqu'à $v_0/113$ en réduisant la quantité de Fe relâchée en solution. Dans notre cas, on voit donc que les vitesses d'altération sont encore relativement élevées malgré des durées d'altération de plusieurs années. Il semblerait que la présence de fer en solution maintienne les vitesses d'altération élevées, proche de la vitesse d'altération initiale v_0 (Michelin, Burger, Leroy, et al., 2013). Le Fe agit comme une « pompe à Si », empêchant la formation du gel passivant, et donc la chute de la vitesse d'altération (Aréna et al., 2017; Dillmann et al., 2016; Godon et al., 2013; S. S. Kim et al., 1997; McVay & Buckwalter, 1983; Michelin, Burger, Rebiscoul, et al., 2013; Werme et al., 1990).

Il est intéressant de comparer ces vitesses d'altération estimées dans l'expérience intégrale avec la vitesse d'altération résiduelle du verre en eau pure pour évaluer les propriétés passivantes de la CA. En effet, dans un système dépourvu de fer, la CA d'un verre est considérée comme passivante lorsque cette vitesse d'altération résiduelle est atteinte. Elle est de l'ordre de 5 nm/an (soit $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{j}$ (Advocat et al., 2008)), ou de $6 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{j}$ (I. Ribet & Godon, 2014), pour le SON68 à 50°C dans l'eau pure. Cela correspond à des régimes de vitesses de l'ordre de $v_0/1550$ à $v_0/2500$. Il faut cependant noter que les vitesses d'altération résiduelles sont plus élevées dans l'eau du Cox qu'en eau pure, ceci étant potentiellement lié à la présence de Mg (De Echave et al., 2018), et devraient être de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{j}$ (Burger et al., 2013), soit $v_0/186$.

De telles vitesses résiduelles ne sont pas atteintes dans l'expérience intégrale après 6,1 ans. Si la vitesse chute légèrement entre 0 et 2,5 ans, elle semble être constante entre 2,5 et 6,1 ans. Cela suggère donc que la CA composée de phyllosilicates n'est pas passivante après 6,1 ans. En effet, on sait que la formation de phyllosilicates agit comme une « pompe à Si » (Carrière, Dillmann, et al., 2019; Rébiscoul et al., 2015), empêchant la solution d'atteindre la saturation en Si, et ainsi la formation d'un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ passivant. Cependant, la corrosion du coupon semble s'uniformiser (et s'atténuer) au cours du temps, mais cette atténuation ne semble pas avoir d'effet observable sur la vitesse d'altération du verre.

À terme, si le fer était passivé (très faibles vitesses de corrosion), les quantités de Fe relâchées en solution devraient significativement diminuer. Lorsque tout le Fe disponible en solution aura été consommé par les phyllosilicates, la poursuite de

l'altération pourrait aller vers la saturation de la solution en Si, favorisant la formation du gel de SiO_{2(am)} passivant. Cependant, dans ce scénario, la réactivité de l'argilite n'est pas prise en compte. L'impact de l'argilite du Cox sur le verre SON68 est discuté dans la partie 5.3.2.3. Il se pourrait que l'argilite agisse également comme une pompe à Si, et que ce phénomène soit dépendant de la distance Verre/Argilite.

Tableau 5-5 : Vitesses d'altération du verre SON68 d'après la littérature (conditions : anoxie, argilite du Cox, saturation avec eau du Cox de synthèse).

Temp.	Réf.	Durée	Vitesse ¹³⁰ (g/m ² /j)	Montage expérimental
50°C	(Burger et al., 2013)	2 ans	2 10 ⁻² (i.e. v ₀ /5)	Fer (poudre et disque) contenu en « sandwich » entre de la poudre de verre et l'argilite.
	(Carrière et al., 2017)	2 ans	3 10 ⁻³ (i.e. v ₀ /31)	Poudre de verre, dans un cylindre percé en acier carbone, entouré par l'argilite. L'ensemble a été vieilli à Bure dans un forage saturé avec de l'eau porale de Bure de synthèse.
	(Carrière, Dillmann, et al., 2019)	4,5 ans	1,2 10 ⁻² i.e. v ₀ /8	Monolithe de verre, entouré par un mélange de poudre de verre et poudre de fer. L'ensemble a été vieilli à Bure dans un forage saturé avec de l'eau porale de Bure de synthèse.
90°C	(De Combarieu et al., 2007)	18 mois	1 (i.e. v ₀ /2)	Cylindre de verre, recouvert d'une feuille de fer de 10 µm, encapsulé dans l'argilite.
	(Schlegel, Martin, et al., 2016)	2 ans	1,5 10 ⁻² (i.e. v ₀ /113)	Cylindre de verre dans un tube de fer, l'ensemble étant entouré par l'argilite. ¹³¹

¹³⁰ Vitesses initiales v₀ considérées à pH=7 : V₀(50°C) = 9,3 10⁻² g/m²/j et V₀(90°C) = 1,7 g/m²/j (Jollivet, Gin, et al., 2012).

¹³¹ Note : Le cylindre est partiellement recouvert par le tube fer. Cela permet d'étudier l'interface Verre/Fer ainsi l'interface Verre/Argilite.

D'autres méthodes peuvent être utilisées pour estimer les vitesses d'altération des verres. L'une d'entre elles considère qu'elle est dépendante du pH et de l'activité en H_4SiO_4 de la solution. Cependant, il est difficile d'appliquer cette méthode à notre système étant donné que nous ignorons la composition chimique de la solution. Néanmoins, Carrière a publié des données (c.f. Figure 5-11) permettant d'estimer la vitesse d'altération d'après le facteur de rétention du Si dans la CA (Carriere et al., 2021). Le facteur de rétention est défini dans l'Équation 14, et permet d'estimer par le rapport Si/Zr la capacité d'une couche d'altération à retenir le Si. Dans l'expérience intégrale à 6,1 ans, $f(Si)$ est de 0,78. D'après la courbe Figure 5-11, un tel facteur de rétention est associé à une vitesse de $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{j}$, donc à un régime de vitesse de $v_0/30$. Cette estimation ne n'est pas cohérente avec la vitesse d'altération estimée d'après les épaisseurs de CA ($v_0/5$ à $v_0/3$). Précisons que les données compilées par Carrière ainsi que la courbe qui en découle (Figure 5-11) ont été obtenues avec des expériences menées en eau pure (expériences statiques ou en débit, 50°C , SON68). Cela indique donc que la rétention du Si dans la CA ne permet pas d'expliquer les mécanismes d'altération et de passivation des verres en présence de phyllosilicates de fer. Cela soulève la question de la capacité de passivation d'une CA contenant des phyllosilicates. Celle-ci semble assez limitée. Jusqu'à ce jour, toutes les expériences ayant mis en évidence la présence de phyllosilicates dans la CA ont rapporté des vitesses d'altération élevées.

Équation 14 :

$$f(Si) = \frac{\left(\frac{\%Si}{\%Zr}\right)_{CA}}{\left(\frac{\%Si}{\%Zr}\right)_{VS}}$$

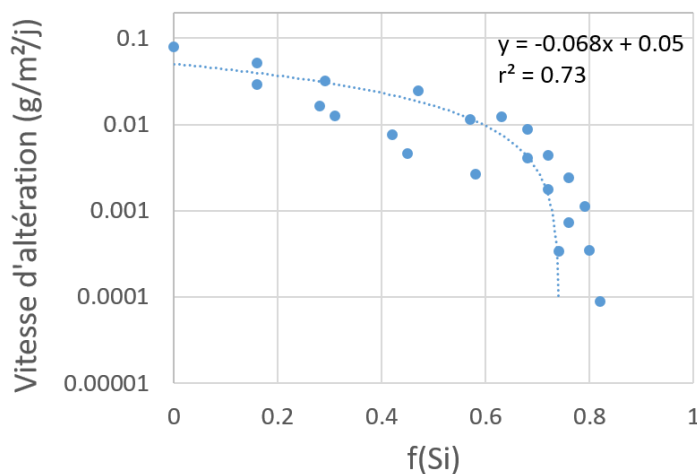


Figure 5-11 : Estimation de la vitesse d'altération d'après le facteur de rétention du Si, $f(Si)$. Courbe d'après (Carriere et al., 2021).

Pour résumer, la CA contenant des phyllosilicates de fer ne semble pas être passivante pour le verre SON68. Tout d'abord les vitesses d'altération sont trop élevées et ne semblent pas chuter entre les deux échéances observées. De plus, la formation de phyllosilicates consomme le Si de la solution empêchant sa saturation et donc la formation du gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ qui doit se former pour permettre à la vitesse de diminuer. De surcroît, en appliquant le modèle de la rétention du Si (ou facteur de rétention), après 6,1 ans, la CA devrait être passivante, ce qui n'est pas en accord avec les vitesses estimées. Ce modèle fonctionne bien dans des systèmes dépourvus de Fe, mais ne semble pas s'appliquer en présence de Fe.

5.2.3.5 Concurrence phyllosilicates/ $\text{SiO}_{2(\text{am})}$

Les expériences d'altération de verre SON68 en présence de fer mettent systématiquement en évidence la précipitation de phyllosilicates de fer au détriment d'un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ (Brossel et al., 2022; Burger et al., 2013; De Combarieu et al., 2007; Galai et al., 2022). Cependant dans la première échéance, Carrière émet l'hypothèse que des variations locales de pH (et un appauvrissement local en Fe) permettraient de former cycliquement de la $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ et de la nontronite (Carrière et al., 2021). Il propose ce raisonnement en s'appuyant notamment sur des spectres STXM au seuil du Si, qui suggèrent que la CA serait composée à 20% de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ et 80% de nontronite.

Les considérations thermodynamiques présentées ci-dessous ont pour objectif de discuter cette concurrence phyllosilicates/ $\text{SiO}_{2(\text{am})}$. Le diagramme de la Figure 5-12 (a) a été réalisé avec la composition de l'eau du Cox de synthèse, à pH 6,9. La concentration en H_4SiO_4 au lancement de l'expérience est de $3,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L ($[\text{Si}] = 9,8$ ppm). La concentration en Fe est nulle dans cette expérience à $t=0$. Dans de telles conditions, le gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ ne peut pas se former. Cependant, dès que la corrosion du métal commence, des phyllosilicates peuvent se former avec le Fe relâché en solution. Le diagramme indique que la formation de la nontronite (smectite) ou de la berthierine (serpentine) est dépendant de la concentration en Fe en solution. Cependant, la $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ se forme uniquement en l'absence de Fe, c'est-à-dire avec une activité de Fe inférieure à 10^{-10} environ. Il faut également une activité de Si suffisante ($>5 \cdot 10^{-3}$) en solution pour la former. L'absence de Fe dans la solution de l'expérience intégrale est peu probable étant donné que la corrosion est un processus continu, relâchant constamment du Fe en solution. Cependant, la passivation du fer métallique, diminuerait fortement le relargage du Fe en solution, permettant ainsi l'augmentation du Si en solution et la formation de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ (en considérant l'argilite comme non réactive).

La concurrence phyllosilicates/SiO_{2(am)} est dépendante d'autres facteurs comme le pH ou la distance verre/Fer. Plus la solution est basique, plus le domaine de formation des phyllosilicates augmente au détriment de celui de la SiO_{2(am)} (Figure 5-12 (b)). Des pH basiques sont plutôt attendus dans des expériences mettant en jeu du fer et du verre, favorisant ainsi la formation des phyllosilicates. Cependant, des variations de pH pourraient être avoir lieu : basification par l'altération et la corrosion, et acidification par la précipitation de phyllosilicates (Aréna et al., 2018; Brossel et al., 2022).

Cette considération thermodynamique ne prend pas en compte la géométrie ni le transport des espèces. Dans certaines expériences avec des poudres, malgré la présence de fer, les phyllosilicates ne se forment pas dans la CA (Burger et al., 2013). Le concept de « sphère d'influence » du fer peut expliquer ces résultats : au-delà d'une certaine distance, en fonction du transport dans le système, le Fe n'influence plus l'altération du verre. À titre indicatif, dans les travaux de Burger, cette distance serait de 5 mm. Cette valeur ne semble pas s'appliquer à l'expérience intégrale, étant donné que du Fe semble avoir migré dans toute l'expérience intégrale, et en tout cas au-delà des 5 mm proposés par Burger et al. Le transport du Fe est discuté dans la partie 5.3.1.

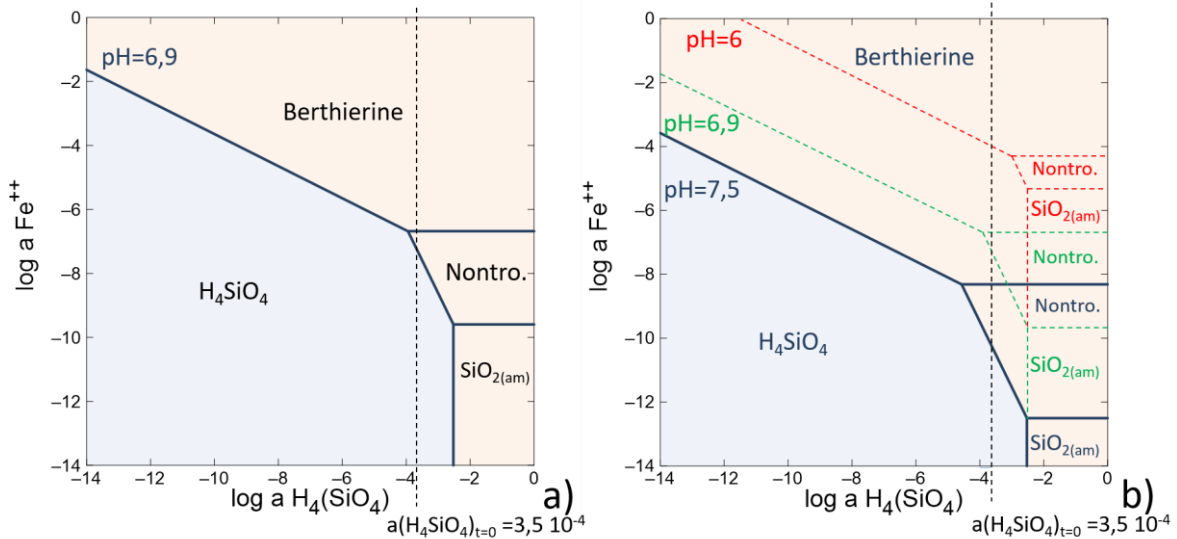


Figure 5-12 : Diagrammes thermodynamiques dans l'eau du Cox de synthèse. La concentration en Fe au lancement de l'expérience est nulle. L'abréviation « Nontro. » désigne une nontronite ¹³². Diagramme à $\text{pH}=6,9$ (a) et évolution du diagramme en fonction du pH (b). Phases incluses : Berthierine, Nontronite et SiO_{2(am)}.

¹³² C'est la Berthierine(FeIII) et la Nontronite_Nau⁻ qui ont été utilisées d'après *Thermochimie-v10a-electron*. Une activité d'Al de 10^{-5} a été ajoutée à la composition théorique de l'eau du Cox de synthèse, pour permettre la formation de nontronite.

5.3 ÉVOLUTIONS LE LONG DE L'INTERFACE VERRE/ARGILITE

5.3.1 Transport dans le milieu

5.3.1.1 *Transport du Fe dans l'expérience intégrale*

Dans l'expérience intégrale, la principale source de Fe est la corrosion du coupon de fer métallique. Les autres sources (altération du verre¹³³, déstabilisation de minéraux de l'argilite) sont considérées comme négligeables. Or, on retrouve du Fe dans la CA quelle que soit la distance¹³⁴ par rapport au coupon de fer métallique. C'est notamment le cas dans la CA opposée à la source de fer, malgré les 8 mm de distance par rapport à la source de fer, la couche adhérente au verre contient au minimum 22% de Fe (Fe/Zr=2,0) et les agrégats de Zn, S, Fe contiennent 6% de Fe¹³⁵. Ces résultats indiquent que le Fe migre fortement au sein de l'environnement.

De plus, les analyses AL-ICP-MS ont mis en évidence au niveau de l'interface Verre/Argilite, à une distance de 6,1 mm de la source de fer, un gradient de diffusion du Fe dans l'argilite, perpendiculaire à la surface du verre. Or la teneur en Fe du verre est inférieure aux valeurs du gradient mesuré à l'interface Verre/Argilite, suggérant que du Fe migre entre le verre et l'argilite. Il existe un espace interstitiel entre le verre et l'argilite, rempli d'eau porale permettant une migration rapide du Fe par diffusion aqueuse. Le Fe ainsi apporté pourrait précipiter avec du Si pour former des phyllosilicates, participer à la formation des agrégats de Zn, S Fe, mais aussi migrer dans l'argilite perpendiculairement à la surface du verre (Figure 5-13), et ce de manière significativement plus lente comme l'indique le coefficient de diffusion apparent du Fe estimé par les profils de concentration du verre vers le Cox (2×10^{-15} m²/s). La force motrice du transport du Fe dans le système est vraisemblablement la différence de concentrations entre la solution riche en Fe (i.e. proche du coupon de fer métallique) et la solution appauvrie en Fe (i.e. éloignée du Fe, proche de l'argilite).

¹³³ Dans la CA, l'isotopie du Fe est à l'abondance naturelle, malgré que le coupon de verre contient 100% de ⁵⁷Fe. La part du verre est négligeable comparée à la corrosion du coupon de fer métallique.

¹³⁴ Distance mesurée le long de la CA, cf schéma Figure 4-50.

¹³⁵ Les analyses isotopiques (Tof-SIMS) n'ont pas permis de déterminer la provenance du Fe. Il semble cependant peu probable qu'avec des teneurs de 22%, le Fe provienne uniquement de l'altération du verre.

Cependant, il faut noter que la $CA_{interne}$ formée à l'interface Verre/Argilite à 6,1 ans contient peu de Fe. Cette CA étant la plus récente, la quantité de Fe disponible à cet endroit n'est pas suffisante pour favoriser la précipitation des phyllosilicates. Cela semble s'accorder avec la chute de la vitesse de corrosion : les concentrations de Fe à l'interface Verre/Fer diminuent au cours du temps. Donc le Fe précipite directement avec le Si à l'interface Verre/Fer, ne laissant plus beaucoup de Fe disponible pour migrer jusqu'à l'interface Verre/Argilite. Par conséquent, il n'y a plus assez de Fe présent à l'interface Verre/Argilite pour s'associer avec le Si et former des phyllosilicates.

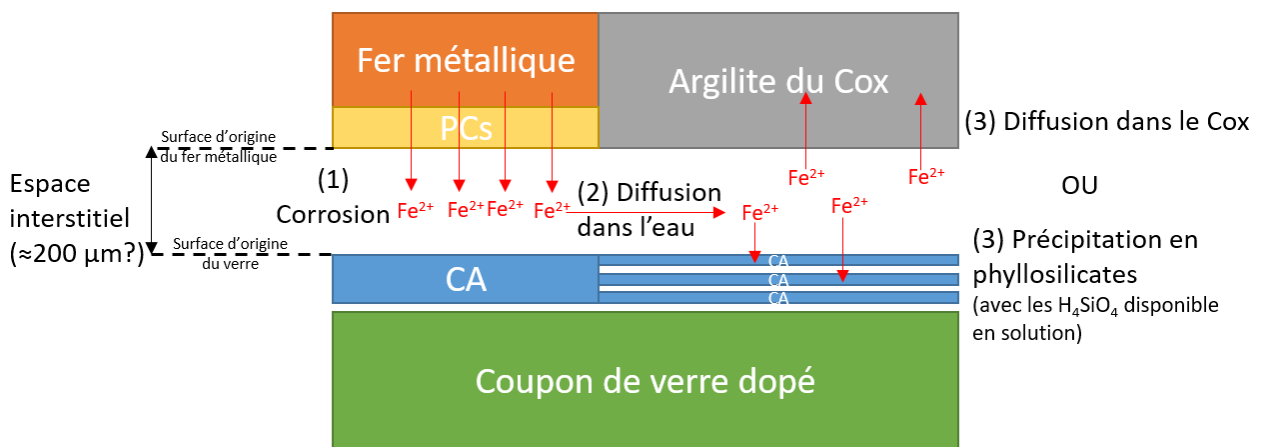


Figure 5-13 : Schéma présentant le transport du Fe dans l'expérience intégrale.

5.3.1.2 Transport du Si et des autres éléments au sein du système

L'analyse isotopique a permis de mettre en évidence à l'interface Verre/Argilite la migration du ^{29}Si depuis le verre dopé jusqu'à une distance d'environ de 200 μm . Aucun coefficient de diffusion du Si n'a pu être estimé à partir du profil de concentration du Si obtenu par AL-ICP-MS. Aucune donnée de diffusion du Si sont disponible dans la littérature pour l'argilite du COx. Cependant, le coefficient de diffusion est estimé à $5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ (Aertsens et al., 2003) dans l'argile de Boom. Le Si semble pouvoir diffuser, se sorber, et même précipiter dans l'argilite. Il semblerait que les mécanismes de transport et de précipitation soient en compétition. Le mécanisme le plus rapide contrôlerait ainsi le comportement du Si dans l'argilite (Lartigue, 2008). Ces deux mécanismes en parallèle contrôlent la saturation en Si de l'argilite et donc la capacité de l'argilite à agir comme une « pompe à Si ».

Le verre s'altère vraisemblablement par un mécanisme de dissolution/reprécipitation. Du Si est relâché à l'interface Verre/Argilite. Ce Si reprécipite préférentiellement à pH basique (d'après les diagrammes

thermodynamiques, Figure 5-12) en phyllosilicates en s'associant avec le Fe disponible en solution. Cependant, s'il n'y a pas suffisamment de Fe disponible en solution, le Si de la solution est capté par l'argilite.

D'autres éléments du verre ont été détectés dans l'argilite, jusqu'à une distance de 200 à 400 μm perpendiculairement à l'interface après 6,1 ans. C'est le cas des éléments ¹³⁶ suivants : Zn, Zr, Nd, Pr, Ce, La, Sr, Y. La migration du Zr est intéressante. Cet élément est généralement considéré comme insoluble lors des processus d'altération du verre. Or, à l'interface Verre/Argilite, il semble avoir migré jusqu'à 400 μm (Figure 4-63) de l'interface. Sa présence dans l'argilite est donc surprenante. Sa solubilité fait l'objet d'une discussion spécifique dans le paragraphe 5.3.2.2.

¹³⁶ D'autres éléments tels que le Mo et le Li ont été détectés jusqu'à environ 300 μm , mais leurs profils n'ont pas pu être modélisés en diffusion avec la fonction erfc.

5.3.2 Phénoménologie de l'altération Verre/Argilite

5.3.2.1 Rappel des caractérisations Verre/Argilite

Dans la seconde échéance (6,1 ans), à l'interface Verre/Argilite, la couche d'altération présente une structure lamellaire. La CA_{externe} (≈3 μm d'épaisseur) et les CA_{intermédiaires} (quelques centaines de nanomètres à 1 μm d'épaisseur) sont composées de phyllosilicates de fer, qui sont particulièrement bien cristallisés dans la CA_{externe}. La CA_{externe} est séparée des CA_{intermédiaires} par un liseré de Zn, S marqueur de la surface d'origine du verre sain (d'après les analyses à l'interface Verre/Fer). La CA_{interne} est poreuse avec une faible teneur en Fe et en Si, et mesure environ 2,6 μm d'épaisseur. Des agrégats (composés de Zn, S, Fe) de quelques centaines de nanomètres sont présents entre les différentes lamelles de CA.

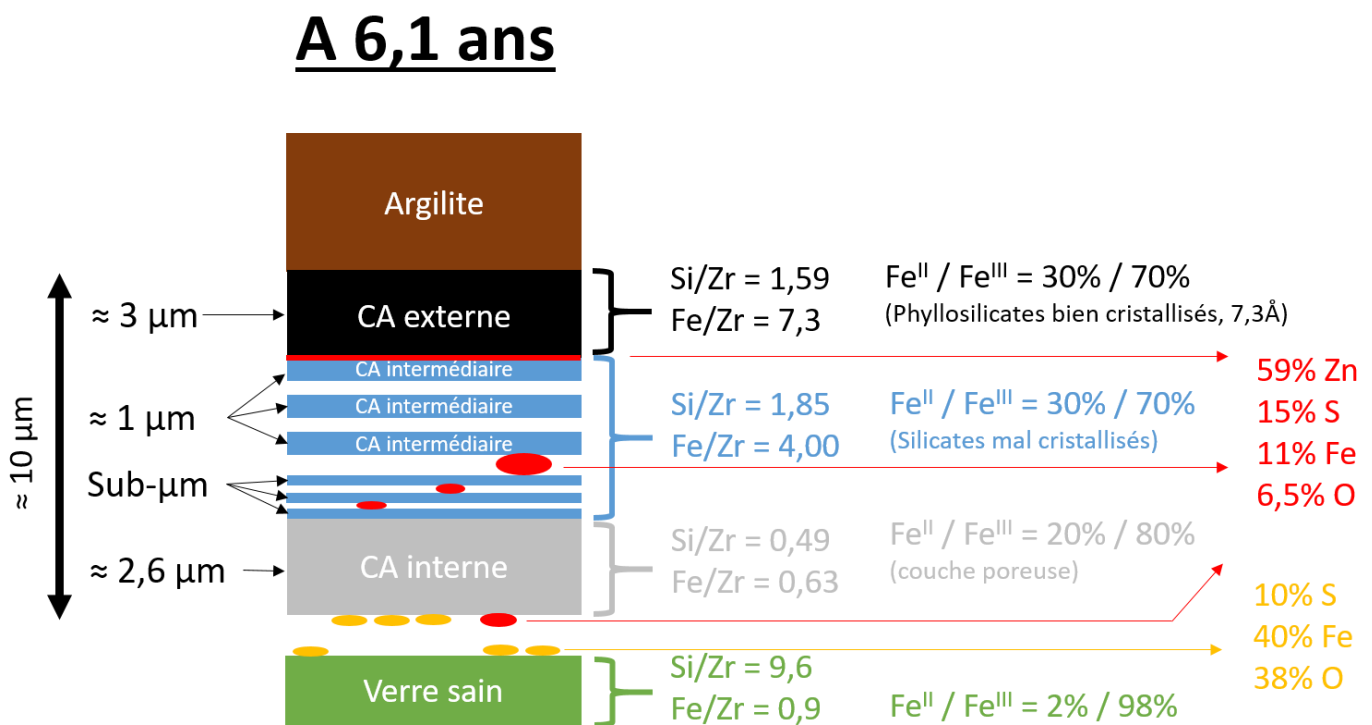


Figure 5-14 : Schéma récapitulatif de l'interface Verre/Argilite à 6,1 ans.

5.3.2.2 Rétention du Zr à l'interface Verre/Argilite

Lors de l'altération du verre, l'environnement du Zr peut subir des modifications, car le départ du Si, du B et des alcalins désorganisent le réseau. Cela se traduit pour le Zr par un changement de coordination dépendant de l'état de saturation de la solution en Si (Pèlerin et al., 2010). Néanmoins, malgré ces changements,

le Zr est considéré comme insoluble, car cet élément n'est généralement pas détecté en solution (Gin, Ribet, et al., 2001; Vernaz & Dussossoy, 1992). Cependant, les caractérisations effectuées à l'interface Verre/Argilite remettent en cause cette hypothèse dans les conditions de l'expérience intégrale. Une augmentation de la teneur en Zr a été mise en évidence par AL-ICP-MS dans l'argilite après 6,1 ans, jusqu'à environ 300 µm de distance environ du verre sain, alors que cet élément n'est pas détectable dans l'argile du Cox. Le Zr provient donc de l'altération du coupon de SON68 dans lequel ZrO₂ représente 2,65% de la masse du verre (cf Méthodologie, Tableau 3-1). Le Zr a également été localisé de part et d'autre du liseré de Zn, S, Fe, liseré marquant la surface d'origine du coupon de verre, contrairement à ce qui a été observé à l'interface Verre/Fer où le précipité externe est dépourvu de Zr. Ces caractérisations suggèrent donc que du Zr est relâché par le verre, à l'interface Verre/Argilite, contrairement à ce qui a été observé à l'interface verre/fer.

Aucune étude rapportant la migration du Zr relâché par le verre n'a pu être identifiée par nos soins dans la littérature. Une seule étude (Schlegel, Martin, et al., 2016) a été identifiée avec un contact entre le verre SON68 et l'argilite du Cox à 90°C. Elle rapporte cependant une CA uniforme d'environ 140 µm après 2 ans. Elle ne rapporte pas de morphologie en lamelle comme ce qui a été observé dans l'expérience intégrale. Au vu du montage expérimental (coupon de verre de 12 mm d'épaisseur, avec de chaque côté de deux sources de fer métallique), on peut supposer que l'interface Verre/Argilite caractérisée par Schlegel¹³⁷ est sous l'influence de la corrosion du fer. On retrouve le même phénomène dans l'expérience intégrale dans la « zone de transition » après 6,1 ans. La « zone de transition » est une interface Verre/Argilite avec une CA unique et homogène. Dans la « zone de transition », le fer issu de la corrosion influence les processus d'altération du verre jusqu'à 2,4 mm de distance de cette source de fer.

Les recherches bibliographiques concernant la solubilité du Zr ont permis d'identifier deux paramètres qui pourraient être à l'origine du départ du Zr : (1) le pH, et (2) la concentration en carbonates en solution. Nous allons les discuter dans la suite.

¹³⁷ À l'interface Verre/Argilite : $4,4 < \text{Si/Zr} < 7,5$ et $1,3 < \text{Fe/Zr} < 2,1$ (ratio de pourcentages massiques d'après (Schlegel, Martin, et al., 2016)). Le ratio Si/Zr de Schlegel est similaire à ceux de l'interface Verre/Fer dans l'expérience intégrale. Le ratio Fe/Zr est inférieur à ceux de l'expérience intégrale.

5.3.2.2.1 Impact du pH sur la rétention du Zr

Compte tenu des réactions en jeu (chimique et oxydo-réduction) et du transport diffusif en phase liquide relativement lent (1 à 3h pour 1 mm), il est vraisemblable qu'il existe des variations locales de pH au sein du montage expérimental.

- **pH attendu dans des systèmes Verre/Fer/Argilite**

Il est souvent difficile, voire impossible, de mesurer le(s) pH dans des expériences intégrales. Il semblerait cependant que le pH moyen soit plutôt basique. Dans son expérience Verre/Fer/Argilite, Burger (Burger et al., 2013) rapporte un pH compris entre 8 et 8,5. Des simulations réalisées par Bildstein sur un système verre/fer/argilite pour des durées allant jusqu'à 100 000 ans estiment que le pH est proche de 9 au contact du verre, mais qu'il vaut 6,8 dans l'argilite (Bildstein et al., 2007). De la même manière, dans les expériences paramétriques verre/fer/argilite présentées dans ce manuscrit, des pH globaux alcalins sont atteints (Figure 5-2), et sont compris entre 9 et 10,2.

Il est important de souligner que le parallèle entre les expériences intégrales et paramétriques est délicat. Il dépend de nombreux facteurs tels que : S/V, A/S, durée, transport, etc. Dans les expériences paramétriques, le système est beaucoup plus réactif, car la surface de verre mise en jeu est beaucoup plus élevée (S/V). Dans ces expériences, les quantités d'argilite rapportées à la quantité de solution sont plus faibles (A/S), réduisant l'impact de l'argilite sur le verre. De même, une certaine hétérogénéité de l'altération peut être présente à cause de la géométrie : chaque grain de verre a son propre environnement spécifique composé de grain de fer et d'argilite. Par conséquent, certains grains de verre peuvent être plus altérés que d'autres. Enfin, le transport est différent. Dans les expériences paramétriques, les quantités d'eau mise en jeu sont plus importantes permettant une diffusion plus rapide que dans un système compact mettant en jeu des monolithes. Ces expériences permettent cependant d'identifier des tendances, comme la basification de la solution d'altération.

- **Mécanismes influençant le pH**

Au sein de l'expérience intégrale, le pH est influencé par plusieurs mécanismes. Premièrement, les H^+ peuvent être consommés par la corrosion du fer, ainsi que par l'étape d'interdiffusion (Gin et al., 2016) lors de l'altération du verre. De plus, les carbonates de l'argilite du Cox (calcite, dolomite) tamponnent le pH du système en se déstabilisant à pH acide (Bildstein & Claret, 2015; Rivard et al.,

2015). Ces deux phénomènes ont tendance à basifier le pH. En revanche, la précipitation de phyllosilicates relâche des protons, acidifiant donc localement la solution. Il faut également noter que la transformation des smectites en serpentines¹³⁸ pourrait abaisser le pH en consommant des OH⁻ et relâchant des H⁺. Carrière propose ainsi que le pH pourrait varier cycliquement dans l'expérience intégrale (Carrière et al., 2021), en alternant une basification par la corrosion et l'altération, et une acidification par la formation phyllosilicates.

- **Impact du pH sur la rétention du Zr**

D'après les courbes de solubilités présentées dans la littérature, le Zr est insoluble lorsque le pH est compris entre 2 et 10 (Brendebach et al., 2007; Curti & Degueldre, 2002). Il est peu probable que pH atteigne une acidité inférieure à 2, étant donné les réactions en jeu.

Par ailleurs un pH très basique (> 10), favorisant la solubilité du Zr, est également peu probable. De tels pH sont généralement associés à une reprise de l'altération suite à la passivation du verre, accompagnés par la formation de phases secondaires telles que des zéolithes (Fournier et al., 2017; Gin, Jollivet, Fournier, Berthon, et al., 2015; S. Ribet & Gin, 2004) dans des systèmes dépourvus de fer. De telles phases n'ont pas été caractérisées dans l'expérience intégrale.

On peut donc supposer que le pH n'influence pas directement le départ du Zr de la CA, en changeant sa solubilité.

5.3.2.2.2 Impact des carbonates sur la rétention du Zr

La seconde hypothèse pour expliquer le départ du Zr est associée à la concentration en carbonates. Quelques études ont mis en évidence que la solubilité de la zirconite (ZrO₂) augmente avec la concentration de carbonates en solution. L'étude conduite par Pouchon (Pouchon et al., 2001) à température ambiante et pH=9, indique que la solubilité de la zirconite est constante et très faible (comprise entre 10⁻¹⁰ et 10⁻⁸ mol/L) lorsque la concentration en HCO₃⁻ inférieure à 0,05 mol/L. Cependant, pour des concentrations en carbonates supérieures à 0,05 mol/L, la solubilité de la zirconite augmenterait jusqu'à 10⁻⁵

¹³⁸ La maturation des smectites en serpentines semble également acidifier le pH, car la première étape du mécanisme est une étape de déprotonation (Lantenois et al., 2005)

mol/l permettant à cette dernière de se dissoudre. Ce phénomène serait associé à la formation de complexes de Zr-carbonates (Brown et al., 2005; Curti & Hummel, 1999; Kobayashi & Sasaki, 2017).

Au lancement de l'expérience, après la saturation du système avec l'eau porale de synthèse, la concentration en HCO_3^- est théoriquement de 232 ppm, soit $3,8 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Dans de telles conditions, d'après Pouchon, le Zr est insoluble, car sa solubilité est comprise entre 10^{-10} et 10^{-8} mol/L. Cependant, l'argilite du Cox contient près de 25%_{volumique} de carbonates tels que la calcite et la dolomite (ANDRA, 2005). On peut donc supposer que des variations cycliques de pH provoquées par la formation des phyllosilicates (ou la maturation en serpentine) pourraient déstabiliser les carbonates du Cox, relâchant du Ca, du Mg et des carbonates en solution, augmentant la solubilité du Zr. Le Zr ainsi relâché pourrait ainsi migrer dans le système. Les analyses EDS (Figure 4-52, Tableau 4-11) corroborent cette hypothèse : on retrouve du Mg et du Ca sur la surface de la $\text{CA}_{\text{externe}}$ (Interface Verre/Argilite).

Ensuite, après la dissolution des carbonates, le pH serait basifié, stoppant ainsi la dissolution de la calcite (ou la dolomite), et l'augmentation de la concentration des carbonates en solution. Des carbonates de fer pourraient se former, abaissant la concentration en carbonates de la solution, et rendant ainsi le Zr du verre insoluble, formant une nouvelle lamelle de CA. Ensuite le cycle pourrait recommencer avec une chute du pH causée par la précipitation de phyllosilicates. La Figure 5-15 résume ce mécanisme cyclique.

Ce mécanisme n'intervient pas à l'interface Verre/Fer, car la distance avec l'argilite est trop élevée. L'argilite a une sphère d'influence au-delà de laquelle elle ne joue plus de rôle dans l'altération du verre. Par conséquent, la dissolution de la calcite et de la dolomite a peu d'impact sur l'interface Verre/Fer, formant principalement des carbonates (sidérite ou chukanovite). Étant donné que les concentrations en carbonates en solution sont faibles, le Zr du verre reste insoluble à l'interface Verre/Argilite.

On peut supposer que ce mécanisme cyclique dans lequel les carbonates jouent un rôle a lieu à l'interface Verre/Argilite dans les premières années de l'expérience, formant ainsi des CA ayant une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres au micromètre (comme mis en évidence par les caractérisations). Cependant, la $\text{CA}_{\text{interne}}$ poreuse contient moins de Fe que les CA en lamelles ($\text{CA}_{\text{intermédiaires}}$ et $\text{CA}_{\text{externe}}$). La $\text{CA}_{\text{interne}}$ est également plus épaisse (environ 3 μm d'épaisseur). On peut donc supposer qu'avec la chute de la vitesse de corrosion, moins de Fe migre jusqu'à l'interface Verre/Argilite, réduisant/empêchant la formation de phyllosilicates de fer dans la $\text{CA}_{\text{interne}}$. Par conséquent le pH n'est plus influencé par la précipitation de phyllosilicates de fer, et reste constant. Le Zr est donc

insoluble formant une unique CA_{interne} poreuse de 3 µm d'épaisseur. La porosité de la CA_{interne} est liée à l'argilite, par un mécanisme de « pompe à Si ». Ce mécanisme est discuté dans la partie suivante.

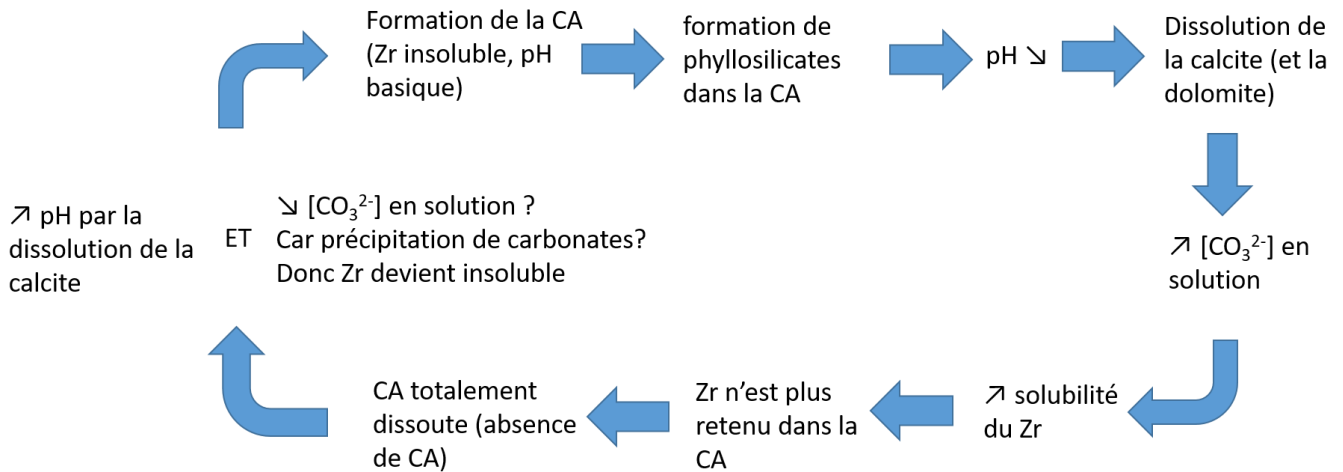


Figure 5-15 : Mécanisme cyclique à l'interface Verre/Argilite conduisant à la formation d'une CA en lamelles, à cause de variations de pH, de [CO₃²⁻] en solution et de solubilité du Zr dans le verre.

5.3.2.3 Évolution des ratios Si/Zr et Fe/Zr

La CA à l'interface Verre/Argilite se présente sous la forme de lamelles mesurant chacune entre quelques centaines de nanomètres et 3 µm d'épaisseur, pour une épaisseur totale d'environ 10 µm. Toutes les CAs sont parallèles au verre sain, et sont séparées entre elles par un vide comblé par de la résine. D'après le mécanisme présenté précédemment, le Zr est alternativement soluble et insoluble. Le Zr est entièrement retenu dans les CA lorsqu'il est insoluble. Cependant, lorsque le Zr soluble, la CA est totalement dissoute créant ainsi des vides entre les différentes lamelles de CA. Le Zr ainsi relâché peut migrer dans le système. On peut donc s'autoriser à calculer des rapports Si/Zr et Fe/Zr dans les lamelles de CA, pour étudier le départ ou l'incorporation du Si et du Fe.

Les CA_{intermédiaires} sont enrichies en Fe, car le ratio Fe/Zr est supérieur à celui du verre sain ((Fe/Zr)_{CAintermédiaires}=4,00 et (Fe/Zr)_{VS}=1,2, Tableau 5-6). Cela met en évidence l'incorporation de Fe dans les CA_{intermédiaires}. Ce Fe a vraisemblablement été libéré par la corrosion du fer métallique, et a migré jusqu'à l'interface Verre/Argilite, pour précipiter sous forme de phyllosilicates de fer dans la lamelle de CA. Les ratios Si/Zr indiquent quant à eux une déplétion en Si (Si/Zr=1,85 contre 9,6 dans le verre sain). Ces résultats sont plutôt en accord avec un mécanisme de dissolution/reprécipitation, c'est-à-dire une dissolution partielle

de la CA suivie par une précipitation de phyllosilicates de fer.

Les ratios dans la CA_{interne} sont différents de ceux calculés dans la CA_{intermédiaires}. En effet, ils mettent en évidence un appauvrissement fort en Fe et en Si dans la CA_{interne}. Les ratios Fe/Zr et Si/Zr y sont plus faibles que dans le verre sain (Tableau 5-6). Ces ratios sont en accord avec les caractérisations qui n'avaient pas mis en évidence de phyllosilicates au sein de la CA_{interne}.

Cependant, l'absence de phyllosilicates dans la CA_{interne} semble être corrélée à la vitesse de corrosion. Il a été mentionné précédemment que la vitesse de corrosion du fer a chuté entre les deux échéances. La quantité de fer relâché en solution est donc moindre, diminuant d'autant la quantité de Fe pouvant migrer jusqu'à l'interface Verre/Argilite. La faible quantité de Fe à l'interface Verre/Argilite explique l'absence de phyllosilicates dans la CA_{interne} et sa faible teneur en Fe. Cela est corroboré par la position de la CA_{interne}, c'est la couche la plus proche du verre sain, et donc la plus récemment formée (i.e. lors de la chute de la vitesse de corrosion). Lors de sa formation, le pH est resté stable, car les phyllosilicates n'ont pas pu l'acidifier. Il n'y a donc pas eu de variations de solubilité du Zr. On observe donc une unique épaisse CA_{interne} de 3 µm d'épaisseur, sans subdivision en lamelles (Figure 5-16).

Notons que les différents ratios dans la CA_{externe} sont difficilement interprétables. Cette CA est un précipité de phyllosilicates, formé sur la surface d'origine du verre (d'après le liseré de Zn, S). Le Zr présent dans la CA_{externe} provient du mécanisme cyclique d'altération du verre qui a cycliquement relâché du Zr qui a migré jusque dans la CA_{externe}.

Tableau 5-6 : Ratios Si/Zr et Fe/Zr à l'interface Verre/Argilite.

	VS	Verre/Argilite après 6,1 ans		
		CA _{interne}	CA _{intermédiaire}	CA _{externe} ¹³⁹
Si/Zr	9,6	0,49	1,85	1,59
Fe/Zr	1,2	0,63	4,00	7,30

¹³⁹ Dans la CA_{externe}, il ne devrait pas y avoir de Zr. Lors du mécanisme cyclique d'altération du verre, du Zr a été relâché cycliquement par le verre. Ce Zr a migré dans la CA_{externe}. Cette CA_{externe} est en réalité un précipité de phyllosilicates (avec du Zr) sur la surface d'origine du verre sain.

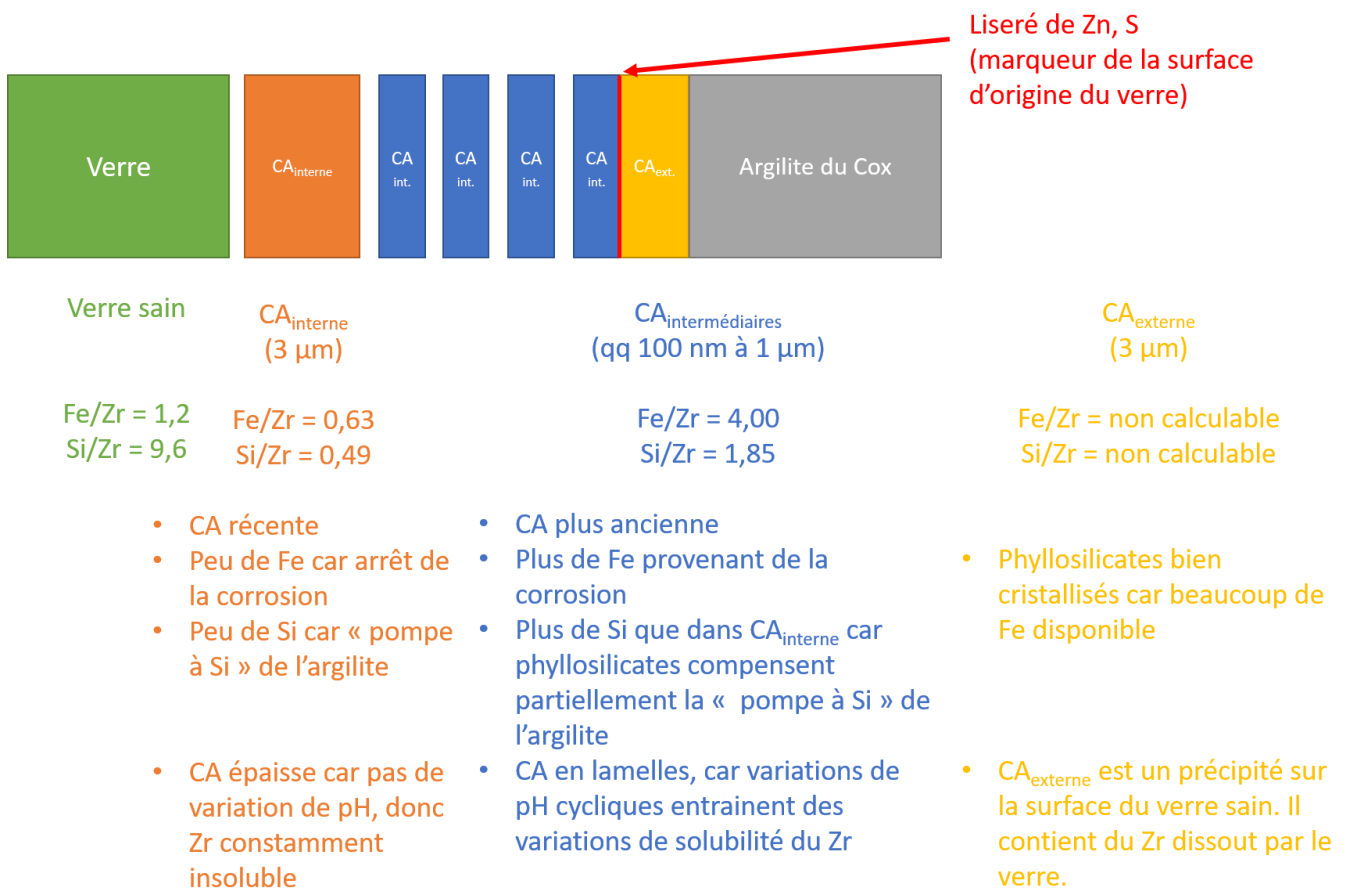


Figure 5-16 : Schéma du faciès à l'interface Verre/Argilite.

5.3.2.4 Impact de l'argilite sur la CA

La chute des ratios Si/Zr entre le verre sain et les lamelles de CA peut s'expliquer par la présence d'argilite. En effet, les argiles¹⁴⁰ sont généralement considérées comme des « pompes à Si ». Elles empêchent la saturation de la solution en Si et par conséquent empêchent (en l'absence de fer) la formation du gel de SiO_{2(am)}. Ce mécanisme a pour effet de maintenir la vitesse d'altération à une valeur proche de la vitesse initiale, la force motrice pour la dissolution restant maximale. Il a même été rapporté que certaines argilites, notamment l'argilite de Boom, pourraient augmenter la vitesse au-delà de la vitesse d'altération initiale sur de

¹⁴⁰ Peu de travaux sont disponibles dans la littérature pour étudier l'impact d'un contact direct de l'argilite du Cox sur le verre SON68. Les travaux présentés ici ont essentiellement été réalisés sur la smectite 4a (ou FoCa7), l'argilite de Boom, la bentonite MX80, et les argiles de Champagne (Godon et al., 2004).

courte durée (Gin, 1997; Godon et al., 2004).

La capacité d'une argilite à capter le Si est dépendante de différents facteurs tels que le ratio A/S (i.e $\text{masse}_{\text{argilite}}/\text{surface}_{\text{verre}}$) ou la distance au verre-argilite autrement appelée « sphère d'influence de l'argilite » (Godon et al., 2004). Cependant, le phénomène de « pompe à Si » peut être annihilé grâce à l'ajout de matériaux siliceux. Cela permet de saturer l'argilite en Si, ainsi que la solution, et conduire à la passivation du verre¹⁴¹. La saturation de l'ensemble de l'argilite n'est pas forcément nécessaire, une « zone de coupure » pourrait exister, à partir de laquelle l'argilite n'agirait plus comme « pompe à Si ». Cette zone de coupure serait dépendante de deux phénomènes en compétition : (1) la précipitation du Si dans l'argilite, et (2) la diffusion du Si dans l'argilite. Le phénomène à la cinétique la plus rapide contrôlera le comportement du Si dans l'argilite (Lartigue, 2008). Si la précipitation est la plus rapide, l'argilite sera saturée rapidement et perdra potentiellement son pouvoir de « pompe à Si ». En revanche, si la diffusion est le phénomène le plus rapide, le Si continuera à diffuser dans le système jusqu'à atteindre les limites du système (si elles existent) puis saturera progressivement l'argilite du système.

Dans l'expérience intégrale, à l'interface Verre/Argilite, les capacités de « pompes à Si » des argilites semblent entrer en compétition avec la formation de phyllosilicates de fer qui est également décrite comme une « pompe à Si ». Cela se traduit sur les ratios Si/Zr. En présence de Fe ($CA_{\text{intermédiaires}}$), le Si est davantage retenu ($\text{Si/Zr}=1,85$), qu'en l'absence de Fe (CA_{interne} , $\text{Si/Zr}=0,49$). Cependant ces ratios restent significativement inférieurs à celui calculé dans le verre sain : $(\text{Si/Zr})_{\text{VS}}=9,6$. Ces ratios indiquent que la précipitation de phyllosilicates de Fe retient faiblement le Si dans la CA.

Le concept de « pompe à Si » de l'argilite pourrait donc expliquer le départ du Si de la CA à son contact. Il faut cependant prendre en compte le fait que dans l'expérience intégrale, le Fe joue également un rôle en consommant également le Si disponible en solution pour former des phyllosilicates.

¹⁴¹ Le concept de « pompe à Si » ne s'applique pas à toutes les argilites comme l'argilite FoCa7, ou l'argilite de Boom. Pour ces argilites, les vitesses d'altération élevées ont été mesurées malgré la saturation en Si de la solution. Il semblerait que les concentrations en Si puissent dépasser la limite de solubilité apparente du verre (Godon et al., 2004).

5.3.2.5 Isovolumicité

Pour rappel l'isovolumicité a été définie dans la partie 5.2.3.2, comme étant l'égalité des volumes de verre altéré et de CA (ou de gel) formée. Cette hypothèse s'applique généralement dans le cadre de l'altération des verres en eau pure. Son application aux systèmes au contact du fer a été discutée dans la partie 5.2.3.2. Nous allons discuter ici du cas du système verre-argilite.

Peu de travaux ont été publiés pour étudier l'altération d'un verre SON68 avec l'argilite du Cox¹⁴². Cependant, différentes études ont été menées avec l'argilite FoCa7 (autrement appelée « smectite 4a »), une argilite étudiée dans les années 90 dans le cadre du concept de stockage français. Les argiles de Champagne, proches de la composition du Cox ont également été étudiées, ainsi que l'argilite de Boom qui est une argilite de référence pour le système de stockage belge.

L'isovolumicité de l'altération des verres en présence d'argilites doit être étudié au cas par cas, pour chaque argilite. Des travaux réalisés sur des verres R7T7 en présence d'argiles de Champagne semblent indiquer que la CA est isovolumique. En effet, les mesures d'épaisseur de CA effectuées au MEB, et les estimations d'épaisseurs d'après les concentrations en B en solution sont similaires (Tableau 5-7). Un monolithe de verre R7T7 a été placé dans une cellule de 50 cm³, avec 50 g d'argile et environ 32 mL d'eau de Volvic ($A/S=3,45 \text{ g.cm}^{-2}$, $0,39 \text{ cm}^{-1} < S/V < 0,49 \text{ cm}^{-1}$). L'ensemble a réagi pendant plusieurs mois à 90°C (expérience statique). Les deux échantillons d'argile de champagne proviennent d'un seul forage, mais de deux profondeurs différentes (448 m¹⁴³ et 802 m). Le détail du protocole expérimental et des résultats sont disponibles dans la note technique suivante : (Mestre et al., 1992). De la même manière, d'autres expériences¹⁴⁴ sur des argiles de Champagne menées sur des durées plus longues (jusqu'à 781 jours (Godon & Mestre, 1998)) permettent également de supposer que l'altération du verre R7T7 est isovolumique en présence d'argile de Champagne.

¹⁴² Dans les expériences paramétriques, la concordance entre épaisseurs de CA mesurée par MEB et estimation d'après le bore en solution, semble indiquer que la CA est isovolumique

¹⁴³ À cette profondeur, l'argilite de Champagne date du Callovo-oxfordien.

¹⁴⁴ Expérience intégrale dite « TAV » (Godon & Mestre, 1998). Conditions expérimentales : $S/V=0,6 \text{ cm}^{-1}$, $A/S=2,4 \text{ g.cm}^{-2}$, 90°C, expérience statique, eau argileuse synthétique, monolithe de R7T7, argile de champagne de 448m ou 802m, et présence de sable pour abaisser les vitesses d'altération dès le début de l'expérience

Tableau 5-7 : Comparaison des épaisseurs de CA mesurées par le MEB et estimées d'après les concentrations de B en solution, pour de l'altération d'un verre R7T7 en présence d'argile de Champagne. Données d'après (Mestre et al., 1992).

Profondeur du prélèvement	Durée	Épaisseurs d'après [B] en solution (μm)	Épaisseurs mesurées au MEB (μm)
448 m	7 jours	-	1,5
	1 mois	-	12
	2 mois	20	15
	3 mois	27	-
	6 mois	51	50
	10 mois	59	-
802 m	7 jours	-	1,5
	12 jours	5	1,5
	1 mois	-	8
	3 mois	32	-
	6 mois	53	65

En revanche, l'altération du verre R7T7 au contact de l'argile de Boom n'est pas isovolumique (Guittonneau et al., 2011). Il semblerait même que la CA formée en présence de cette argilite se dissolvent, lorsque l'argilite n'est pas saturée en Si (Godon & Mestre, 1998). Il est à noter que cette argile a la particularité d'avoir une concentration élevée en matière organique. Les acides humiques et fulviques contenus dans cette argile sont connus pour complexer de nombreux cations du verre et accélérer sa dissolution. L'argilite du Cox en contient nettement moins.

Le cas de la smectite 4a (ou FoCa7) est différent. Gin mentionne que l'altération n'est pas toujours isovolumique (Gin, 1997; Godon et al., 2004), avec des épaisseurs de gel plus faibles que celle de verre altéré. Cependant, dans ses travaux en présence de FoCa7 (Gin, Jollivet, et al., 2001), la CA du SON68 semble isovolumique, car la comparaison des épaisseurs MEB et des estimations via la concentration de B en solution sont similaires (Tableau 5-8) (90°C , $S/V=100\text{ m}^{-1}$,

A/S=0,67 g/cm⁻², SON68, jusqu'à 760 jours). Il se pourrait que l'isovolumicité soit dépendante de la réactivité du système et donc des paramètres expérimentaux.

Tableau 5-8 : Comparaison des épaisseurs de CA mesurées par le MEB et estimées d'après les concentrations de B en solution. Altération d'un verre SON68 en présence d'argilite FoCa7 ¹⁴⁵.

Durée	NL_B (g.m⁻²)	Épaisseur d'après NL_B (µm)	Épaisseur d'après images MEB (µm)
28	10,8	3,93	≈4,4
56	22,3	8,11	-
97	57,1	20,8	≈15,2
182	59,3	21,6	≈20
486	60,2	21,9	-
760	153	55,6	≈49

Il semble donc difficile de conclure sur l'isovolumicité du SON68 en présence d'argilite du Cox, étant donné le peu de travaux disponibles dans la littérature. L'isovolumicité de la CA semble dépendre de chaque argilite. Cependant, dans notre expérience intégrale, le Zr est relâché lors de l'altération du verre à l'interface Verre/Argilite (en présence de fer). Le Zr ne peut donc pas garantir l'isovolumicité en maintenant un squelette de la CA. Il semble donc difficile de postuler l'isovolumicité à l'interface Verre/Argilite dans l'expérience intégrale, d'autant plus que la CA est sous forme de lamelles¹⁴⁶. On peut cependant rappeler que dans les travaux de Schlegel, la CA a une morphologie différente : il existe une seule CA mesurant 140 µm d'épaisseur après 2 ans à 90°C (Schlegel, Martin, et al., 2016).

¹⁴⁵ Données NL_B d'après (Gin, Jollivet, et al., 2001). Épaisseur d'après NL_B calculé avec une densité de SON68 de 2,75 g/cm³. Épaisseurs d'après images MEB d'après la figure 4 de (Gin, Jollivet, et al., 2001)

¹⁴⁶ La CA sous forme de multiples lamelles rend difficiles les mesures d'épaisseurs. De plus, nous doutons de l'isovolumicité de la CA. Ces incertitudes rendent les estimations des vitesses d'altération difficile et imprécise. C'est pourquoi elles ne seront pas présentées ici.

5.3.3 Évolution de l'expérience intégrale à l'interface Verre/Argilite

À l'interface Verre/Argilite, le verre semble s'altérer en deux temps, premièrement en présence de Fe, puis dans un second temps en absence de Fe. En effet, la vitesse de corrosion ralentit au cours du temps, potentiellement à cause de la formation d'une couche passivante de maghémite ou de magnétite. Le flux de Fe relâché par la corrosion en est donc potentiellement très fortement diminué.

Dans un premier temps, la corrosion libère d'importantes quantités de Fe en solution. Étant donné qu'il existe une différence de concentration en Fe entre la solution proche de la zone du coupon de fer et l'interface Verre/Argilite, le Fe migre à travers l'espace interstitiel jusqu'à l'interface Verre/Argilite. Il peut s'associer avec le Si pour former des phyllosilicates de fer dans la CA. Néanmoins, la CA est lamellaire à l'interface Verre/Argilite. Un mécanisme cyclique semble avoir lieu, associant variations de pH, dissolution des carbonates du Cox, et variations de solubilité du Zr contenu dans les CA. La précipitation de phyllosilicates de fer dans les lamelles de CAs joue un rôle prépondérant dans ce cycle en acidifiant le pH.

Cependant, à cause de la chute de la vitesse de corrosion, les concentrations en Fe sont plus faibles. Les phyllosilicates de fer ne précipitent plus et ne peuvent donc pas acidifier le pH. Ainsi se forme la CA interne poreuse dépourvue de phyllosilicates de fer. Cette couche d'altération est cependant significativement plus appauvrie en Si que les autres CAs contenant des phyllosilicates. En effet, à l'interface Verre/Argilite, l'argilite du Cox agit comme une « pompe à Si », empêchant la formation de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$, en empêchant la saturation en Si de la solution.

Les phyllosilicates de fer sont également considérés comme des « pompes à Si ». Leurs précipitations dans les lamelles de CA, retiennent légèrement le Si en leur sein. Il semblerait qu'il existe une compétition entre la « pompe à Si » des phyllosilicates et celle de l'argilite. Les quantités (relatives) de fer et d'argilite mises en jeu doivent vraisemblablement influencer la prédominance de l'un des deux matériaux sur le devenir du Si. Étant donné que deux mécanismes de « pompe à Si » sont mis en jeu en parallèle, il est difficile d'envisager une chute de la vitesse d'altération du verre, tant que l'un de ces deux mécanismes est en action.

6 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

6.1 ALTERATION DU VERRE EN PRESENCE DE FER

Les travaux réalisés dans cette thèse sont en accord avec les études précédemment menées, sur l'altération des verres en présence de fer. Des phyllosilicates de fer ont été mis en évidence dans les expériences paramétriques VF et dans l'expérience intégrale. La précipitation de ces phases, captant le Si en solution et empêchant ainsi la saturation, semble retarder la chute de vitesse d'altération du verre, en empêchant la formation de gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ dans la CA. En effet, les vitesses d'altération dans l'expérience intégrale à l'interface Verre/Fer, estimées à partir des épaisseurs de CA mesuré au MEB, sont du même ordre aux deux échéances et comprises entre $v_0/3$ à $v_0/7$ ¹⁴⁷. La vitesse d'altération du verre ne diminue pas de manière significative. Même si ces vitesses ne sont pas estimées avec une grande précision, l'ordre de grandeur est en accord avec les données disponibles dans la littérature, ce qui permet de considérer que les couches d'altération ne sont pas passivantes. Néanmoins, entre les deux échéances, la CA semble se densifier, en incorporant du Si et du Fe, comblant ainsi les vides et les porosités restantes. Il est envisageable qu'à terme cette densification conduise à ralentir le transport des espèces aqueuses et réduire la vitesse d'altération du verre. Cet effet n'a jamais été rapporté à ce jour.

Dans les expériences paramétriques Verre/Fer, les vitesses diminuent au cours du temps : $v_0/2$, $v_0/5$ et $v_0/9$, après 33, 131 et 277 jours. Ces vitesses restent élevées, cependant la chute de la vitesse constatée pourrait être liée à l'apparition d'une seconde phase (potentiellement un gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$) dans la CA interne. La formation de ce gel pourrait être associée à une chute du flux de fer relâché en solution par la corrosion, à cause d'une potentielle passivation des grains de fer due au pH basique. Ce résultat indiquerait qu'après l'arrêt de la corrosion, le gel passivant de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ peut se former et contribuer à la chute de la vitesse d'altération. Ce mécanisme pourrait avoir lieu dans l'expérience intégrale, à une échéance plus longue que celle étudiée. En effet, après 6,1 ans d'altération, une couche interfaciale (de maghémite ou magnétite) en formation a été identifiée sur le fer métallique, et pourrait à terme passiver la corrosion du fer, stoppant par conséquent la source de fer en solution. Ainsi, le ratio $S_{\text{Fe}}/S_{\text{Verre}}$ pourrait contrôler les débits de fer et de silicium dans le système. L'élément dont le flux est le plus important contrôlerait la composition de la CA. En effet, si le débit de silicium est

¹⁴⁷ Cette fourchette considère les deux hypothèses (d'isovolumicité et de non-isovolumicité) discutées dans la partie précédente.

significativement supérieur à celui de fer, un gel devrait principalement se former. Si le débit de fer est supérieur à celui du silicium, des phyllosilicates devraient se former principalement, car c'est la phase thermodynamiquement favorisée. En revanche, l'impact du verre sur la corrosion du fer n'a pas été élucidé. En présence du silicium provenant du verre, des phyllosilicates se forment dans les produits de corrosion, et leur impact sur la vitesse de corrosion est encore débattu.

L'expérience intégrale montre également que la chimie de la solution est une donnée clef pour décrire l'évolution de la CA en présence de fer. Des variations locales sont attendues et influenceraient l'altération du verre de manière différenciée. Elles sont proposées par Carrière pour décrire la présence concomitante ou alternée de nontronite et de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ dans la CA. De plus, la chimie de la solution contrôle la stabilité des phyllosilicates et permettrait à ceux-ci d'évoluer d'une phase vers une autre (smectite vers serpentine), lorsque des conditions géochimiques spécifiques seraient atteintes¹⁴⁸. Cela semble être le cas entre les échéances à 2,5 et 6,1 ans.

On notera enfin que, dans l'expérience intégrale, le transport du fer dans le milieu est un élément clef. En effet, son influence est observée jusqu'à environ 2 mm de la source de fer. Au-delà de cette distance critique, la source de fer ne semble plus être (même si cet élément est toujours présent) le facteur contrôlant l'altération du verre, l'influence de l'argilite devenant alors prédominante.

6.2 ALTERATION DU VERRE EN PRESENCE D'ARGILITE DU COX

L'apport bibliographique concernant l'altération des verres en contact direct avec l'argilite du Cox est très limité. Des travaux ont été effectués sur l'argile de Boom, les argiles de Champagnes et l'argilite FoCa7 (ou smectite 4a). Globalement, une argile agit comme une « pompe à Si » en captant le Si relâché par le verre, empêchant la saturation en Si de la solution et donc la formation d'un gel passivant de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$. Cependant, ce mécanisme peut être annihilé par l'ajout de silice amorphe dans le milieu. Dans ce cas, le gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ se forme et passive la surface du verre. Néanmoins, tant que l'argilite n'est pas saturée en Si, le mécanisme de « pompe à Si » est prépondérant, et maintient ainsi la vitesse d'altération du verre à une valeur élevée. L'altération du verre dépend ainsi du ratio A/S (i.e. masse d'argilite/surface de verre), plus ce ratio est élevé, plus le

¹⁴⁸ pH basique, smectite dioctaédrique initialement, $m(\text{Fe})/m(\text{smectite}) > 0,5$ et $m(\text{solution})/m(\text{smectite}) > 5$

verre est altéré.

Deux mécanismes en parallèle peuvent conduire à la saturation de l'argilite : la diffusion du Si provenant du verre dans l'argilite, et sa précipitation. Ces deux phénomènes sont en concurrence, ainsi le mécanisme le plus rapide contrôle la saturation de l'argilite en Si. Si la précipitation est rapide, les phases néoformées peuvent agir comme un frein diffusif, et saturer l'argilite jusqu'à une distance appelée « zone de coupure ». En revanche, si la diffusion est le phénomène le plus rapide, le Si diffuserait jusqu'aux limites du système (si elles existent), puis saturerait progressivement l'ensemble de l'argilite.

Les expériences paramétriques confirment l'effet néfaste de l'argilite du Cox sur l'altération du verre. Après 277 jours, les épaisseurs de CA sont de 1,6 μm en présence d'argilite (systèmes VA), contre 0,7 μm en son absence (système V). Néanmoins, la formation d'un gel est fortement suggérée par le STXM en présence d'argilite après 277 jours, alors que pour les systèmes V il semblerait que la CA soit divisée en deux : une CA externe composée de phyllosilicates, et une CA interne composée de gel. La chute de vitesse semble être entamée à 277 jours dans les deux systèmes : la vitesse du système V est plus faible ($v_0/17$) que dans le système VA ($v_0/4$). Ce résultat illustre l'effet retardant que peut avoir l'argilite sur la chute de la vitesse.

L'effet tampon de l'argilite sur le pH a également été mis en évidence lors de ces expériences paramétriques. Cet effet est dû à la dissolution des carbonates présents dans l'argilite. Le pH est stabilisé vers 8 pour les systèmes VA, alors que le pH atteint 8,7 dans les systèmes V¹⁴⁹.

Il est difficile de conclure sur l'isovolumicité de la CA en présence d'argilite. Chaque type d'argilite semble avoir un comportement spécifique. Dans le cas de l'argilite du Cox, les expériences paramétriques Verre/Argilite (en l'absence de fer) semblent indiquer que la CA serait isovolumique, car les mesures d'épaisseurs effectuées par MEB et les épaisseurs estimées d'après les concentrations en bore en solution sont concordantes.

¹⁴⁹ Dans nos expériences paramétriques, en présence de fer (système VFA) l'argilite ne tamponne pas le pH. En effet, la corrosion des grains de fer provoque une augmentation du pH jusqu'à une valeur de 9,7.

6.3 ALTERATION DU VERRE EN PRESENCE DE FER ET D'ARGILITE

Dans l'expérience intégrale, des chemins préférentiels existent permettant au Fe de migrer depuis le coupon de fer métallique jusqu'à l'interface Verre/Argilite. Cette migration influence l'altération du verre en contact avec l'argilite. Ainsi, le mécanisme mis en jeu n'est pas identique à celui mentionné dans le paragraphe précédent. Il existe un effet conjoint du Fe et de l'argilite. L'argilite capte le Si des CAs, mais le Fe précipite sous forme de phyllosilicates dans la CA, retenant une partie du Si. Néanmoins, la formation des phyllosilicates de fer acidifie le pH localement, déstabilisant les carbonates du Cox, amenant un changement de solubilité cyclique du Zr dans la CA. On retrouve un faciès d'altération similaire (en lamelles) dans les expériences paramétriques VFA, sur certains grains de verre. Les grains présentant une CA lamellaire ont potentiellement été altérés, proches d'un grain de fer, permettant des variations locales de pH à cause de la précipitation de phyllosilicates de fer.

Le flux de Fe, et sa diffusion au sein du système, sont des paramètres clefs dans la compréhension du mécanisme mis en jeu à l'interface Verre/Argilite. D'ailleurs, dans la seconde échéance, après 6,1 ans, le coupon de fer semble tendre vers la formation d'une couche interfaciale, potentiellement passivante diminuant drastiquement le flux de fer relâché dans le système. En conséquence, les phyllosilicates de Fe ne précipitent plus, créant une CA interne poreuse dépourvue de Fe (et de Si) similaire à ce qui est attendu en présence d'argilite.

Les expériences paramétriques VFA ne présentent pas de phyllosilicates dans la CA. Elle est appauvrie en Si, capté par l'argilite. Le Si migre vraisemblablement vers l'argilite, puis précipite sous forme de silicates de fer dans le système, lorsqu'il est en présence de fer. Ce mécanisme retarde la saturation de la solution en Si et maintient les vitesses d'altération proche de v_0 ($v_0/2$ après 277 jours). L'effet conjoint de l'argilite et du fer dans cette expérience apparaît plus néfaste vis-à-vis du verre que la présence de fer et d'argilite séparément. Après 277 jours, l'épaisseur de la CA du système VFA est de 4 μm , alors qu'elle est de 1,8 μm pour le système VF et de 1,6 μm pour le système VA. Cela peut s'expliquer par la présence de deux pompes à Si. Lorsque celle du fer est inhibée par la passivation des grains (dû au pH), celle de l'argilite agit encore jusqu'à sa saturation. Ensuite le gel de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ peut se former.

6.4 PERSPECTIVES

Jusqu'ici, la couche d'altération du verre avait été considérée comme isovolumique ou quasi-isovolumique dans l'ensemble des travaux publiés. Cette hypothèse est basée sur les travaux de Donzel (Donzel et al., 2003), qui avait étudié le gel formé au cours de l'altération des verres SON68, CJ4 et CJ6. La réflexion menée dans cette thèse remet en question l'utilisation systématique de cette hypothèse, notamment lors de la présence de fer. Il pourrait être intéressant de mener des travaux similaires à ceux réalisés par Donzel, pour déterminer le champ d'application de cette hypothèse (principalement l'impact de la présence de fer), mais aussi quantifier l'éventuelle non-isovolumicité de la couche d'altération au cours du temps. Cette quantification pourrait permettre de corriger les épaisseurs de la couche d'altération mesurées par MEB, et ainsi estimer plus précisément les vitesses d'altération.

L'évolution de la vitesse de corrosion du fer au cours du temps est difficile à décrire. Certains auteurs attribuent aux phyllosilicates des propriétés protectrices vis-à-vis de la corrosion, alors que d'autres proposent que leur présence augmenterait la vitesse de corrosion¹⁵⁰. Notre étude suggère que les phyllosilicates se densifient au cours du temps, nous permettant de nous interroger sur leur potentiel de barrière diffusive vis-à-vis du fer (mais aussi du verre)¹⁵¹. L'évolution de la vitesse de corrosion est un paramètre clef, qui pourrait être corrélée (ou non) à l'évolution du débit de fer au cours du temps au sein des expériences intégrales. Le flux de Fe associé au flux de Si du verre contrôle la formation de phyllosilicates. Les phyllosilicates semblent être thermodynamiquement favorisés, cependant leur formation en présence d'un flux de fer faible pourrait faire apparaître des appauvrissements locaux en Fe permettant la formation du gel. Le ratio $S_{\text{Fer}}/S_{\text{Verre}}$ semble donc contrôler les flux, conduisant à une concurrence entre la formation de phyllosilicates de fer et de $\text{SiO}_{2(\text{am})}$. Des travaux ont été réalisés durant la thèse de Leila Galai en ce sens sur des verres ISG et CJ1 (Galai, 2021), qui ont mis en évidence l'importance de la composition du verre, de la cinétique de corrosion du fer métallique, et du pH. L'étude de systèmes simples permettrait de découpler les phénomènes et de mieux comprendre les expériences plus complexes.

¹⁵⁰ Une étude de 2022 proposait que les phyllosilicates n'aient pas d'impact sur la vitesse de corrosion (Galai et al., 2022)

¹⁵¹ À notre connaissance, une telle propriété n'a jamais été rapportée dans les expériences intégrales malgré des expériences durant plusieurs années.

Une couche interfaciale (maghémite ou magnétite) a été mise en évidence dans les produits de corrosion au sein de l'expérience intégrale après 6,1 ans. Cette couche pourrait agir comme une barrière passivante, sur la corrosion. À notre connaissance, c'est la seule expérience intégrale Verre/Fer/Argilite (et même Verre/Fer) qui rapporte cette couche interfaciale. Elle avait déjà été mise en évidence dans des expériences Fer/Argilite, et pour des analogues archéologiques. Notre expérience intégrale, de par sa durée de 6,1 ans et d'après la littérature, est la plus longue des expériences Verre/Fer/Argilite, et donc aurait atteint des durées susceptibles de favoriser les conditions de formation de cette couche. De nouvelles expériences intégrales réalisées sur de plus longues durées pourraient permettre de confirmer la formation de cette couche ainsi que son rôle.

La chimie de la solution apparaît ainsi comme un paramètre important (notamment [Fe], [Si], pH), elle est cependant difficilement analysable dans les expériences intégrales. De plus, il existe des variations locales de chimie de la solution spatialement en fonction des interfaces entre les matériaux, mais aussi temporellement, au sein d'un même système. C'est le cas dans l'expérience intégrale, on observe deux couches d'altération de morphologie distinctes, à l'interface Verre/Fer et Verre/Argilite. De plus, à l'interface Verre/Fer, une transformation des phyllosilicates (smectite en serpentine) semble s'être déroulée, à cause de variations de conditions géochimiques locales au cours du temps. Cette transformation a été rapportée dans la littérature, néanmoins, à notre connaissance, c'est la première fois qu'elle est mise en évidence dans un système Verre/Fer/Argilite. Des expériences paramétriques pourraient être menées pour confirmer cette transformation et déterminer avec plus de précision les conditions nécessaires. Ce type d'expériences permettrait d'approcher les conditions géochimiques mises en jeu dans l'expérience intégrale, entre 2,5 ans et 6,1 ans. À l'interface Verre/Argilite, un mécanisme d'altération du verre cyclique est proposé, impliquant une acidification locale du pH à cause de la précipitation des phyllosilicates, déstabilisant les carbonates du CO_x et changeant ainsi la solubilité du Zr. Ce mécanisme pourrait être simulé lors d'expérience d'altération du verre, en faisant varier la concentration de carbonates en solution.

Des approches expérimentales spécifiques pourraient ainsi infirmer ou confirmer les hypothèses présentées dans cette thèse. Néanmoins, une approche de modélisation géochimique apparaît comme un outil complémentaire de choix pour renforcer les raisonnements proposés. En effet, l'interface Verre/Argilite pourrait être simulée pour estimer localement la chimie de la solution (en présence ou non de fer), et vérifier les hypothèses proposées. Un travail similaire à l'interface Verre/Fer permettrait également de simuler l'évolution de la chimie de la solution au cours du temps, et de valider ou non l'hypothèse de

transformation des phyllosilicates.

Une modélisation plus complète de l'expérience intégrale, couplant la chimie et le transport réactif, serait utile pour mieux comprendre le transport du fer au sein du système. Une des difficultés sera de tenir compte de la complexité du système (géométrie, chemins préférentiels de diffusion). En effet, les caractérisations ont mis en évidence la présence de chemins préférentiels dans l'expérience intégrale, agissant comme des « coupe-circuits », et permettant au fer de diffuser rapidement dans un milieu aqueux pouvant influencer l'altération du verre jusqu'à plusieurs dizaines de millimètres de distance. Le transport des éléments dans les expériences intégrales est un paramètre important, car ce phénomène peut entraîner des effets de couplage entre les différentes interfaces, et y modifier significativement le mécanisme d'altération du verre. Par exemple, à l'interface Verre/Argilite, le fer (ayant migré par un chemin préférentiel) qui précipite sous la forme de phyllosilicates, permet d'amorcer et d'entretenir le mécanisme d'altération cyclique du verre proposé. La tâche de modélisation devra donc probablement induire des étapes simplificatrices intermédiaires avant d'arriver à une modélisation globale des expériences intégrales, prenant en compte l'ensemble de ces effets.

7 ANNEXES EXPERIENCES PARAMETRIQUES

7.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Tableau 7-1 : Conditions expérimentales de la série à 33 jours. Suivi de la perte de masse (Δm) pour s'assurer que l'eau ne s'évapore pas en dehors du système.

	Échéance à 33 jours									
	V	F	A	VF	VA	FA	VFA	VFA 2	VFA-Fe	VFA+Fe
masse Argilite	0	0	10.03	0	9.99	10.01	9.99	10.02	10.04	10.01
masse Fer	0	1.7	0	1.7	0	1.63	1.73	1.66	0.2	3.08
masse Verre	0.51	0	0	0.49	0.49	0	0.51	0.52	0.54	0.49
masse totale au lancement (25/09/20)	45.35	47.95	54.86	47.18	55.49	56.66	57.16	58.35	56.92	58.67
masse totale au 06/10/20	45.25	47.91	54.83	47.16	55.53	56.62	57.12	58.36	56.83	58.67
Δm (g)	0.1	0.04	0.03	0.02	-0.04	0.04	0.04	-0.01	0.09	0
masse totale au 28/10/20	45.29	47.71	54.9	47.22	55.49	56.66	57.17	58.18	56.82	58.49
Δm (g)	0.06	0.24	-0.04	-0.04	0	0	-0.01	0.17	0.1	0.18
S/V (cm ² /mL)	21.61	0.00	0.00	20.76	20.76	0.00	21.61	22.03	22.88	20.76

Tableau 7-2 : Conditions expérimentales de la série à 131 jours. Suivi de la perte de masse (Δm) pour s'assurer que l'eau ne s'évapore pas en dehors du système.

	Échéance à 131 jours									
	V	F	A	VF	VA	FA	VFA	VFA 2	VFA-Fe	VFA+Fe
masse Argilite	0	0	10	0	10.05	9.99	10.02	10	10.01	10.05
masse Fer	0	1.68	0	1.69	0	1.74	1.67	1.68	0.23	3.11
masse Verre	0.53	0	0	0.49	0.49	0	0.54	0.59	0.53	0.55
masse totale au lancement (25/09/20)	45.73	46.78	54.77	47.33	53.4	56.5	57.23	57.24	56.94	58.65
masse totale au 06/10/20	45.26	46.8	54.84	47.39	53.58	56.54	57.29	57.3	57	58.73
Δm (g)	0.47	-0.02	-0.07	-0.06	-0.18	-0.04	-0.06	-0.06	-0.06	-0.08
masse totale au 28/10/20	45.16	46.79	54.83	47.36	53.55	56.52	57.24	57.27	56.98	58.71
Δm (g)	0.57	-0.01	-0.06	-0.03	-0.15	-0.02	-0.01	-0.03	-0.04	-0.06
masse totale au 03/02/21	44.95	46.71	54.77	47.3	53.5	56.47	57.07	57.22	56.74	58.65
Δm (g)	0.78	0.07	0	0.03	-0.1	0.03	0.16	0.02	0.2	0
S/V (cm ² /mL)	22.45	0.00	0.00	20.76	20.76	0.00	22.88	25.00	22.45	23.30

Tableau 7-3 : Conditions expérimentales de la série à 277 jours. Suivi de la perte de masse (Δm) pour s'assurer que l'eau ne s'évapore pas en dehors du système.

	Échéance à 277 jours									
	V	F	A	VF	VA	FA	VFA	VFA 2	VFA-Fe	VFA+Fe
masse Argilite	0	0	10.01	0	10.01	10.04	10.02	10	10.01	10
masse Fer	0	1.74	0	1.77	0	1.7	1.8	1.66	0.24	3.15
masse Verre	0.51	0	0	0.49	0.51	0	0.52	0.5	0.55	0.5
masse totale au lancement (25/09/20)	45.74	46.82	55.28	47.03	55.35	57.06	57.46	57.23	55.95	58.37
masse totale au 06/10/20	45.75	46.93	55.3	47.08	55.4	57.1	57.57	57.31	56.01	58.43
Δm (g)	-0.01	-0.11	-0.02	-0.05	-0.05	-0.04	-0.11	-0.08	-0.06	-0.06
masse totale au 28/10/20	45.72	46.89	55.22	47.08	55.38	57.09	57.23	57.3	56	58.4
Δm (g)	0.02	-0.07	0.06	-0.05	-0.03	-0.03	0.23	-0.07	-0.05	-0.03
masse totale au 03/02/21	45.67	46.83	54.76	46.99	55.32	57.01	57.05	57.21	55.77	58.3
Δm (g)	0.07	-0.01	0.52	0.04	0.03	0.05	0.41	0.02	0.18	0.07
masse totale au 28/06/21	45.58	46.75	54.41	46.9	55.22	56.92	56.95	57.13	55.68	58.22
Δm (g)	0.16	0.07	0.87	0.13	0.13	0.14	0.51	0.1	0.27	0.15
S/V (cm ² /mL)	21.61	0.00	0.00	20.76	21.61	0.00	22.03	21.18	23.30	21.18

7.2 DRX DES EXPERIENCES PARAMETRIQUES APRES 277 JOURS (V, VF, VA, VFA, VFA2, VFA+Fe, VFA-Fe)

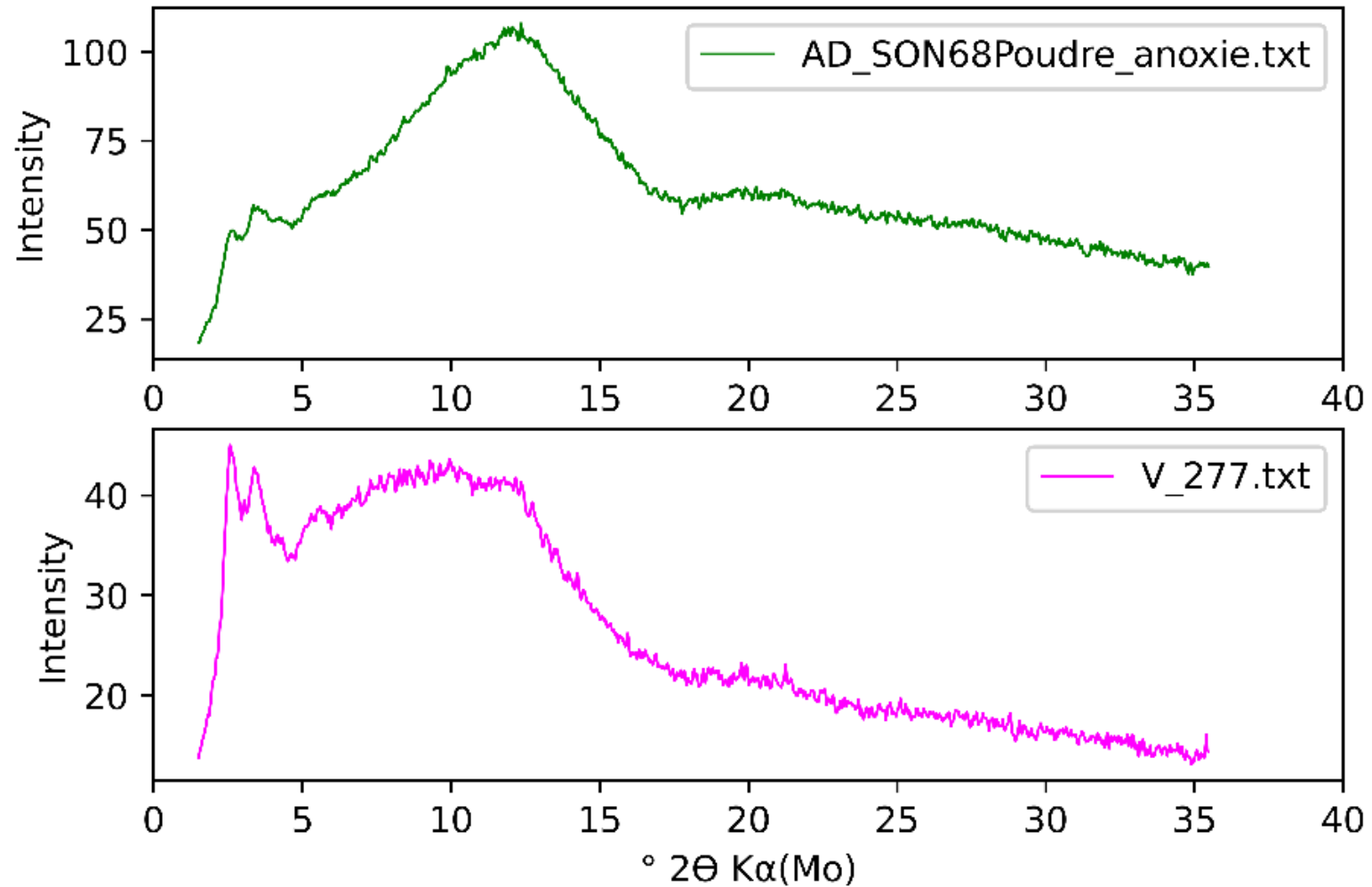


Figure 7-1 : DRX du système V-277 (rose) et de la poudre de verre initiale (vert)

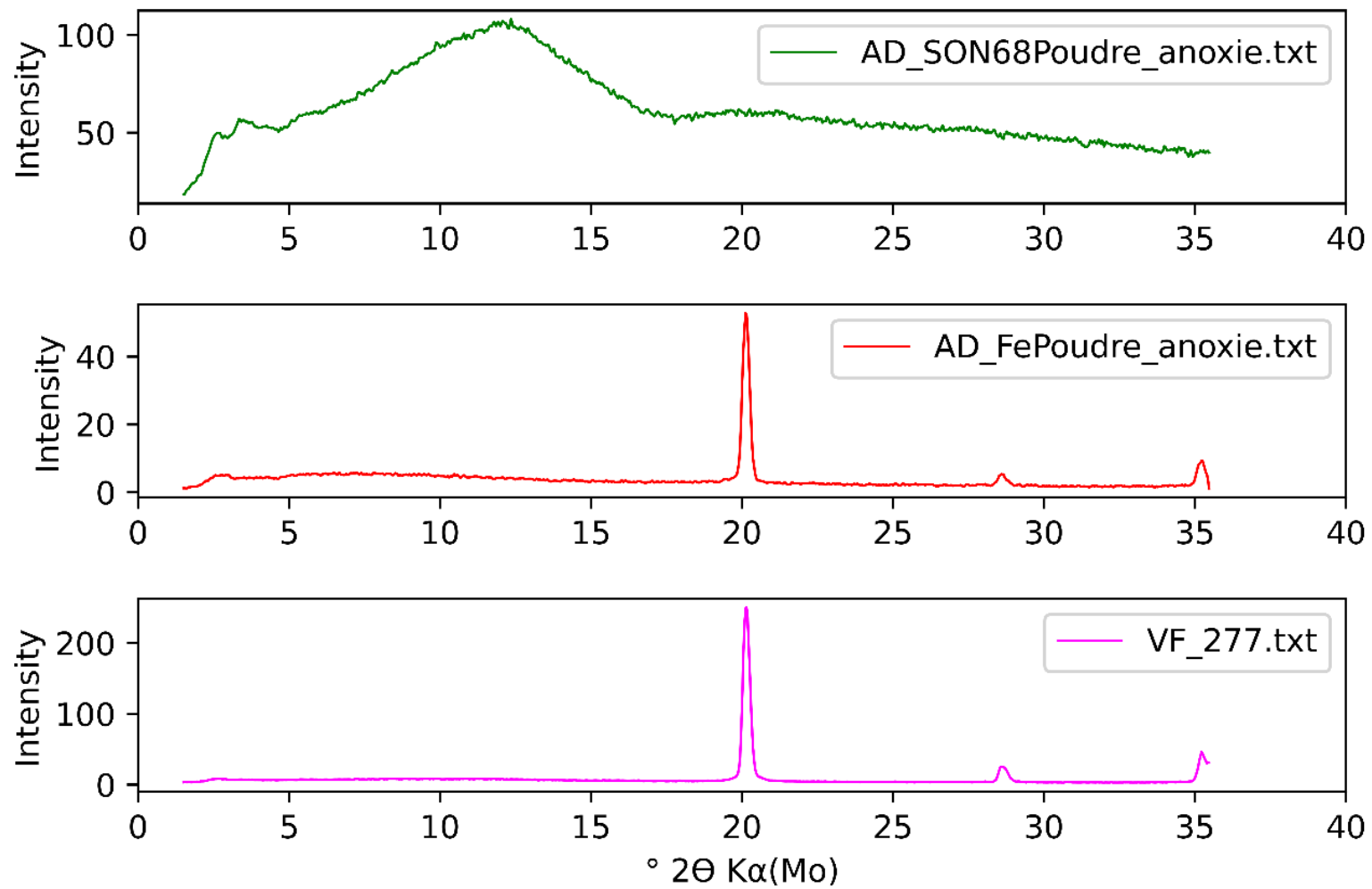


Figure 7-2 : DRX du système VF-277 (rose), de la poudre de fer initiale (rouge) et de la poudre de verre initiale (vert)

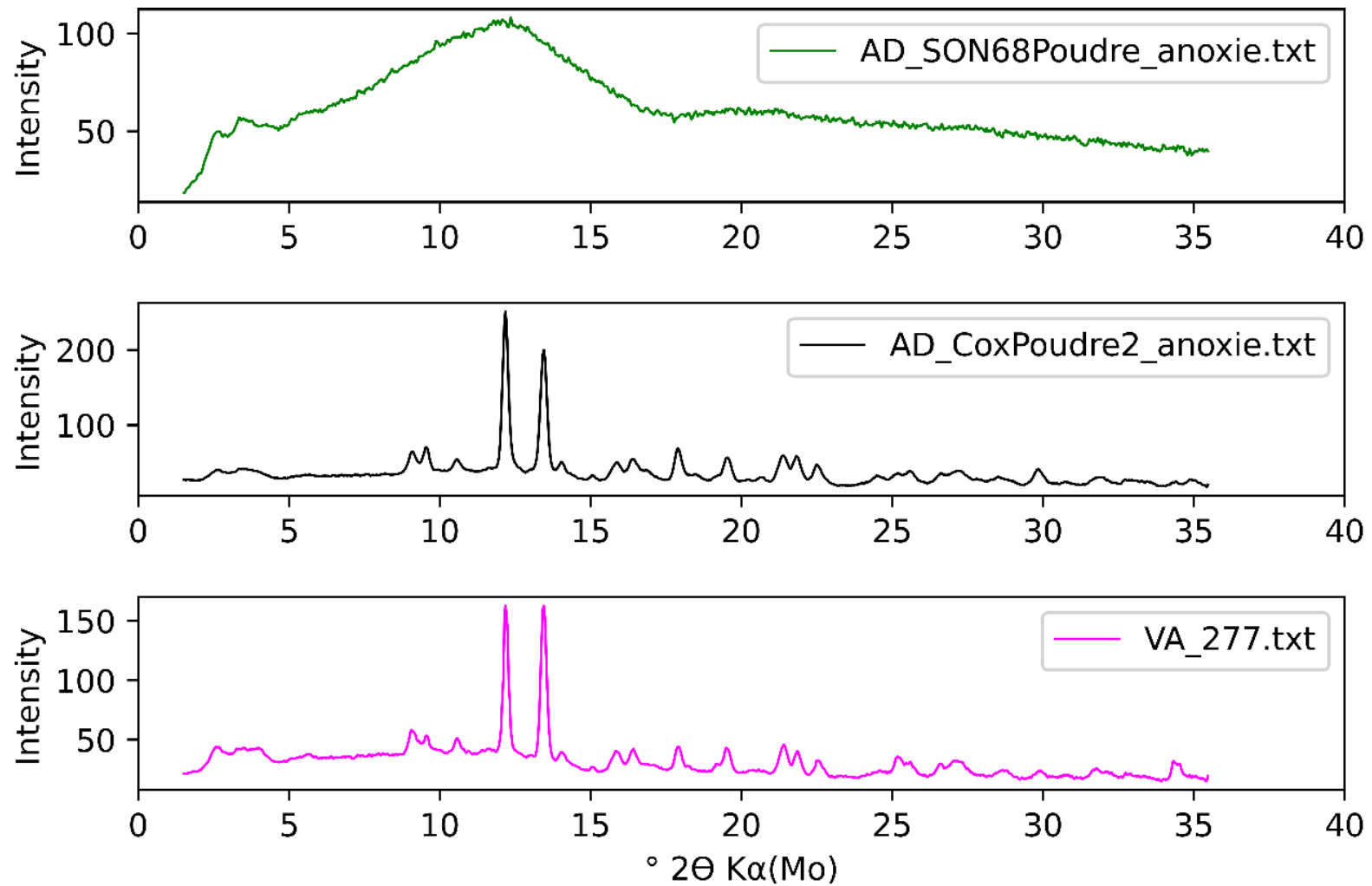


Figure 7-3 : DRX du système VA-277 (rose), de l'argilite du Cox initiale (noir) et de la poudre de verre initiale (vert)

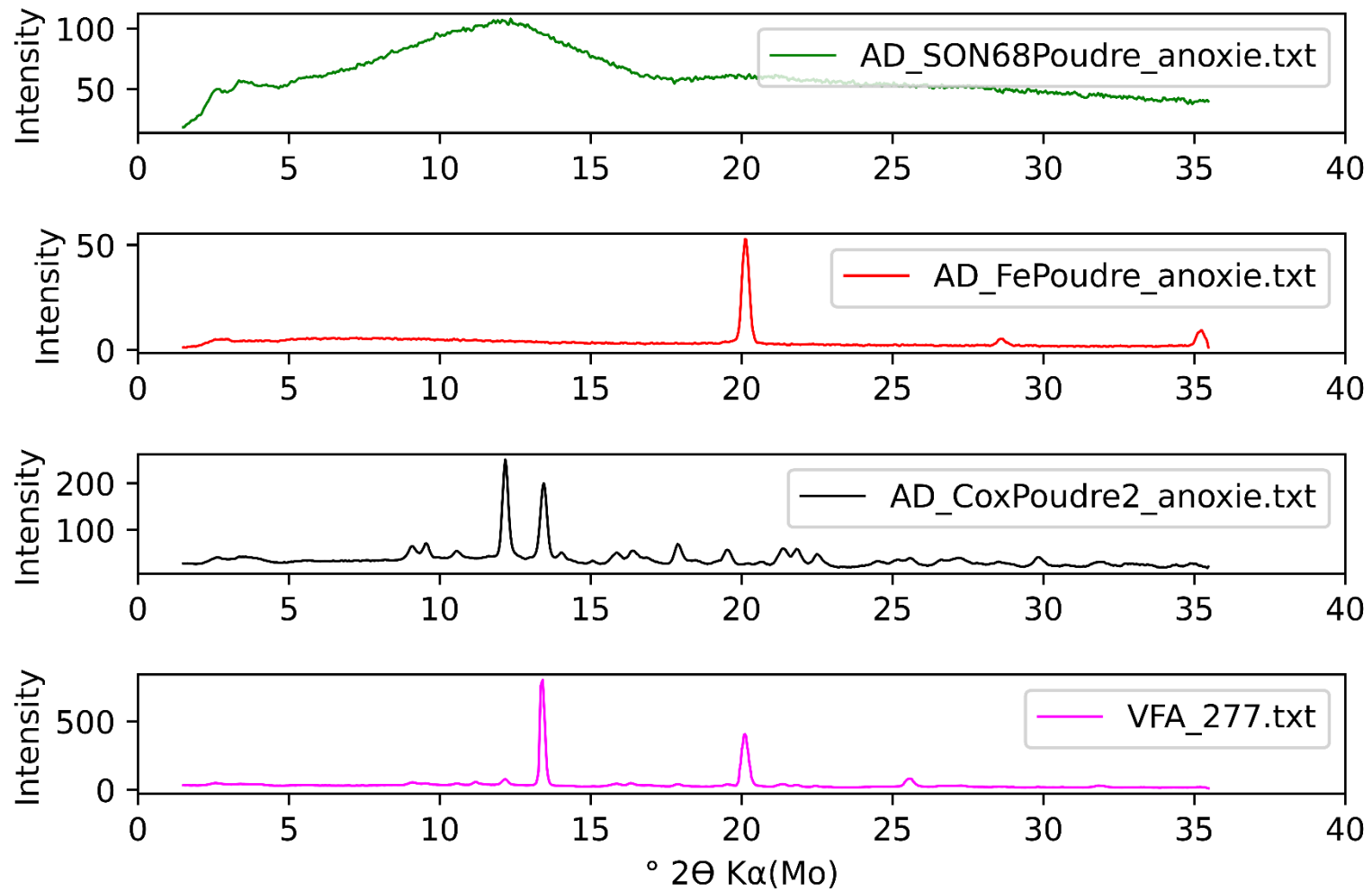


Figure 7-4 : DRX du système VFA-277 (rose), de l'argilite du Cox initiale (noir), de la poudre de fer initiale (rouge) et de la poudre de verre initiale (vert)

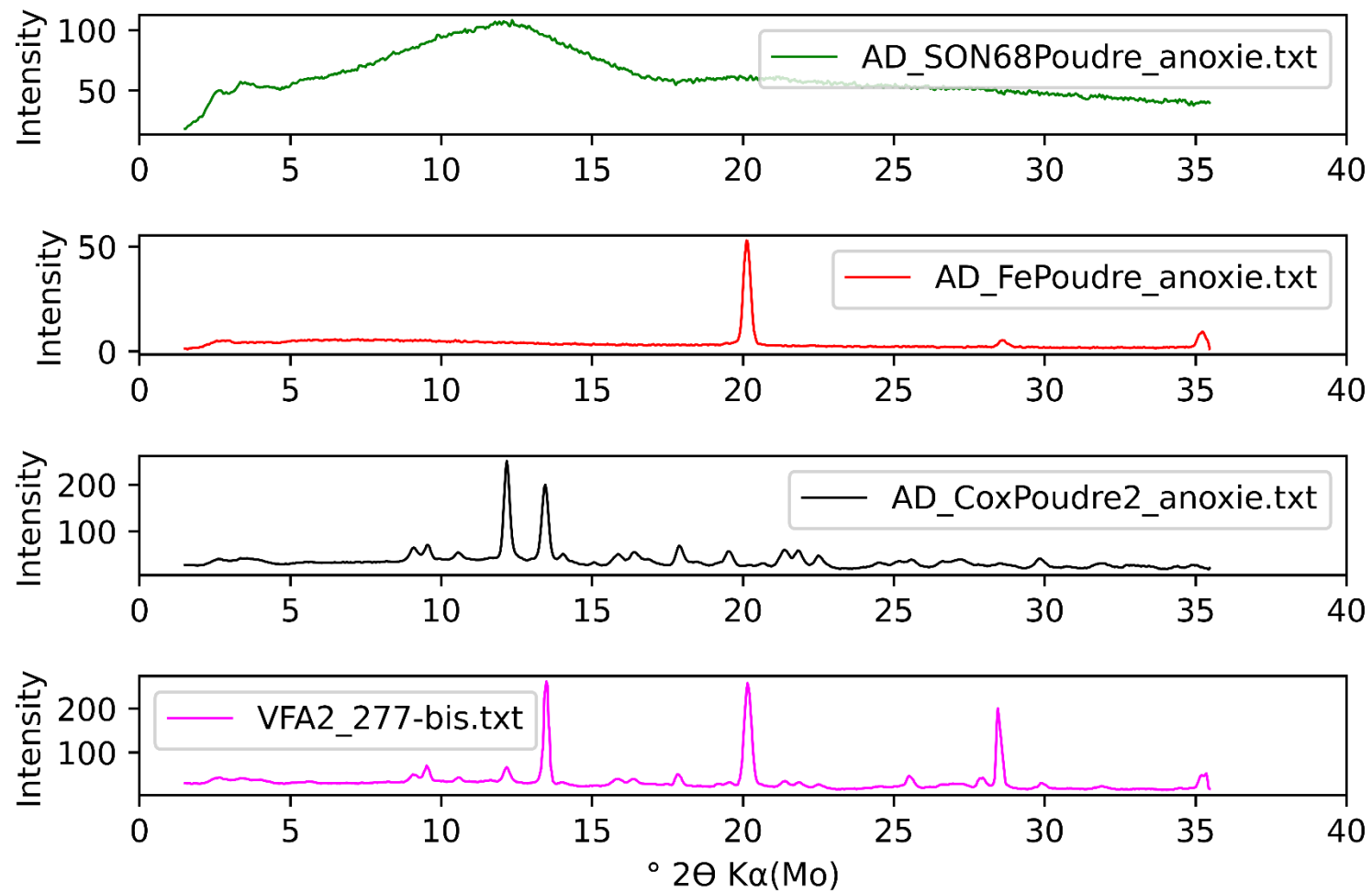


Figure 7-5 : DRX du système VFA2-277 (rose), de l'argilite du Cox initiale (noir), de la poudre de fer initiale (rouge) et de la poudre de verre initiale (vert)

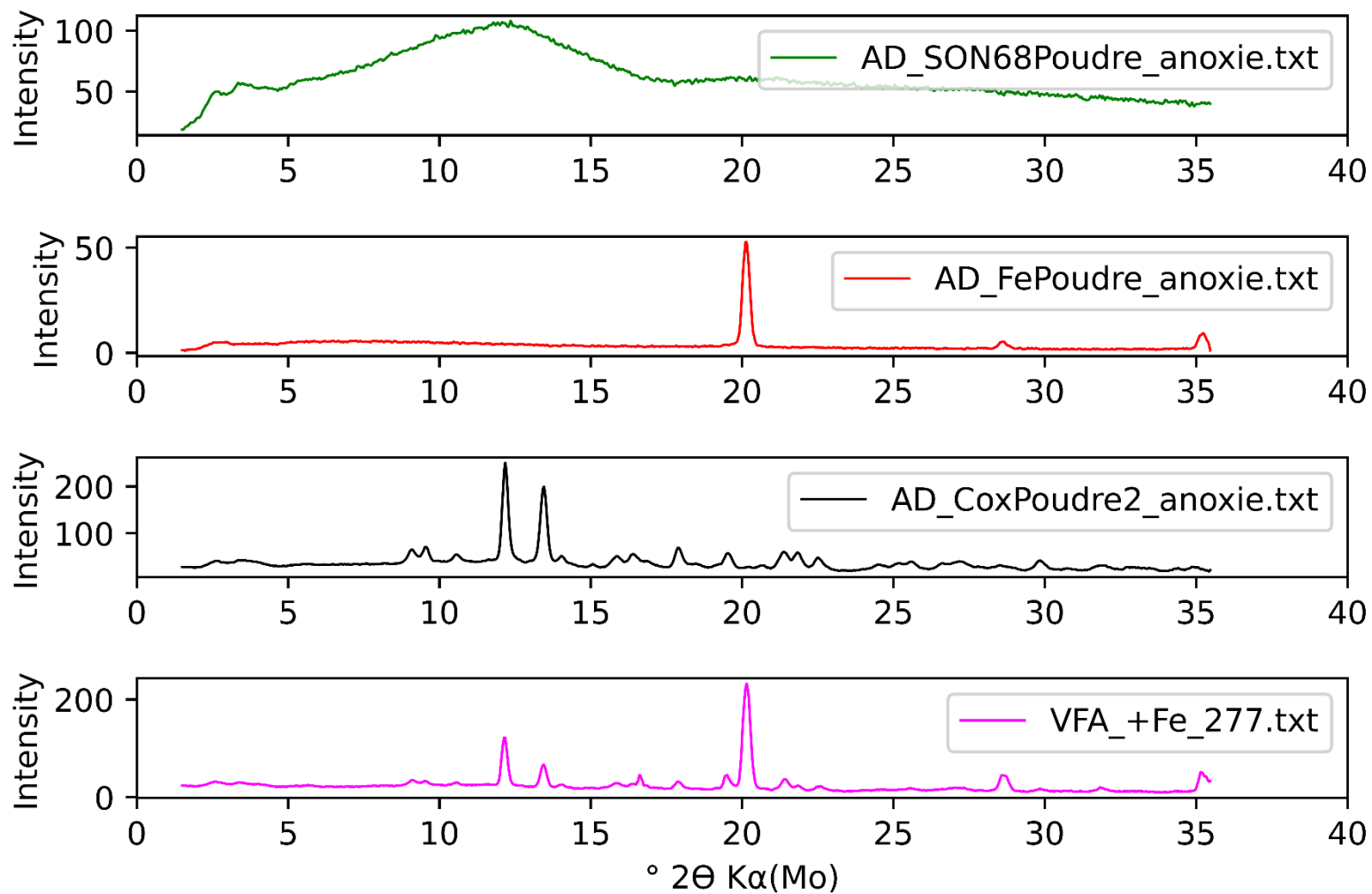


Figure 7-6 : DRX du système VFA+Fe-277 (rose), de l'argilite du Cox initiale (noir), de la poudre de fer initiale (rouge) et de la poudre de verre initiale (vert)

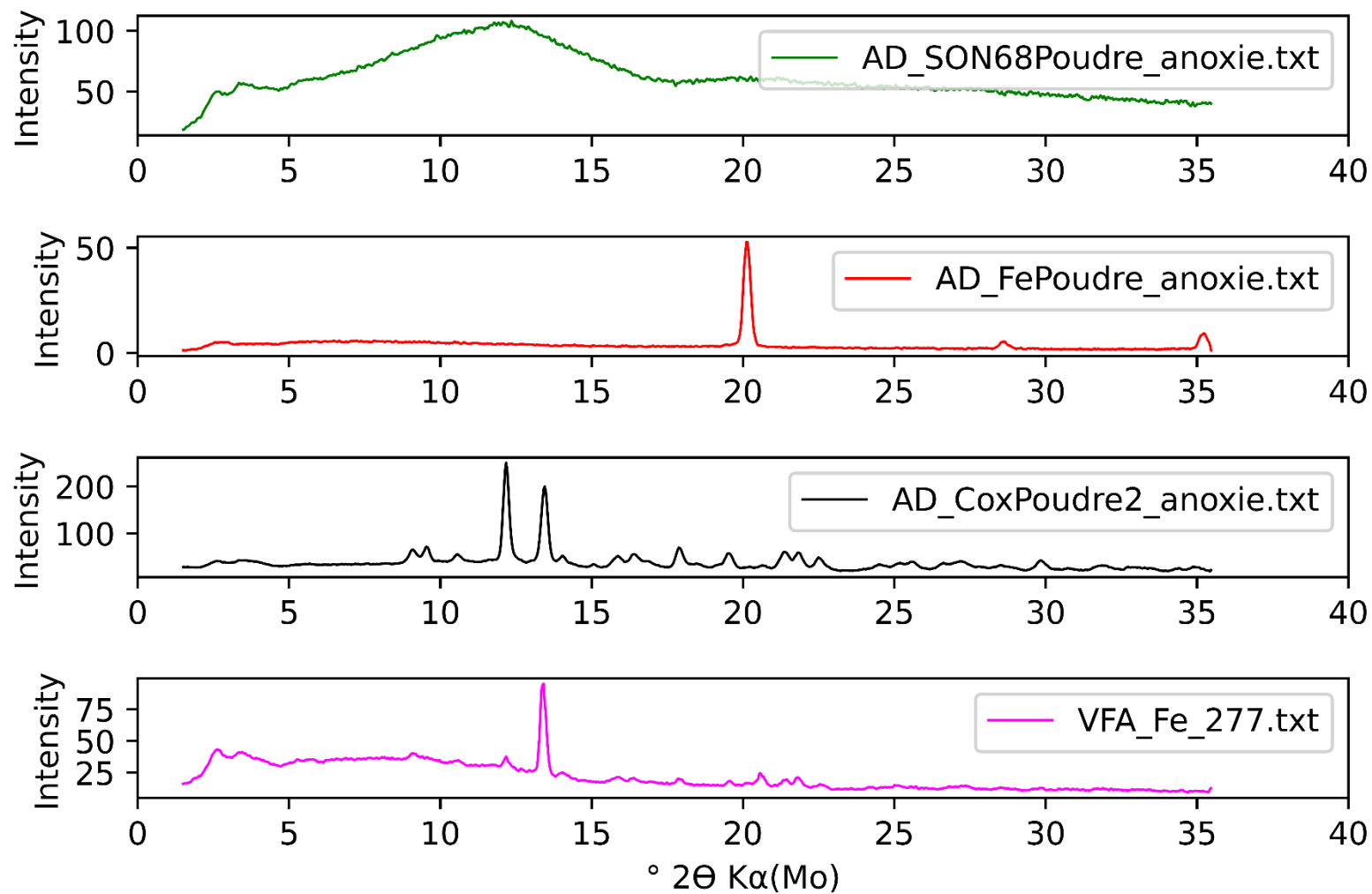


Figure 7-7 : DRX du système VFA-Fe-277 (rose), de l'argilite du Cox initiale (noir), de la poudre de fer initiale (rouge) et de la poudre de verre initiale (vert)

7.3 ANALYSES DE SOLUTION DES EXPERIENCES PARAMETRIQUES

Tableau 7-4 : Analyses de solution des expériences paramétriques

(Cl⁻ et SO₄²⁻ par chromatographie ionique, l.d. 0,1 ppm. Autres éléments par ICP-AES, l.d. 50 µg/L)

Durée		pH	Cl- (ppm)	SO42- (ppm)	B (ppm)	Li (ppm)	Na (ppm)	Fe (ppm)	Si (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Sr (ppm)	Ca (ppm)	Al (ppm)
	Cox théorique	6.70	1453.0	1345.0	0.0	0.0	966.0		9.8	39.1	99.6	17.5	397.0	0.0
0	Eau Cox de synthèse	6.88	1565.3	1290.8	0.0	0.0	986.1	0.0	15.2	117.6	109.4	19.2	415.9	0.0

33	V	8.03	1481.6	1131.8	14.3	3.7	930.6	0.0	26.4	107.7	95.4	13.4	314.1	0.0
	F	7.11	1653.5	1268.7	0.1	0.0	959.6	0.5	0.9	127.6	100.6	15.7	347.2	0.0
	A	7.83	1741.5	1463.0	3.4	0.6	1102.8	0.0	3.8	107.0	138.4	18.4	317.1	0.0
	VF	9.43	1557.6	1197.4	169.4	44.9	1340.3	0.0	7.3	102.9	0.0	9.9	292.0	0.0
	VA	7.86	1594.9	1398.4	203.8	34.6	1352.0	0.0	22.0	73.6	62.6	11.6	247.8	0.0
	FA	7.78	1665.4	1207.7	0.9	0.4	1094.5	0.0	2.0	68.2	98.1	17.2	294.2	0.0
	VFA	8.81	1666.8	1357.6	327.0	80.7	1591.2	0.0	2.8	33.8	5.1	7.3	118.4	0.0
	VFA2	8.73	1612.4	1295.8	351.8	84.9	1642.4	0.0	2.8	33.5	4.7	7.0	102.8	0.0
	VFA+Fe	8.82	1620.0	1338.3	331.6	90.5	1633.1	0.0	3.8	34.2	3.3	6.8	91.1	18.7
	VFA-Fe	8.16	1741.5	1542.7	326.2	60.6	1451.6	0.0	8.6	46.9	19.0	9.2	195.9	0.0

131	V	8.22	1537.3	1319.8	119.3	27.9	1263.6	0.0	25.0	100.4	15.1	9.5	309.5	0.0
	F	7.04	1481.6	1277.4	0.4	0.0	1018.0	0.6	1.6	116.6	89.9	15.6	335.2	0.0
	A	7.67	1580.7	1489.7	3.8	0.7	956.6	0.0	4.9	99.1	146.0	16.9	315.5	0.0
	VF	8.86	1454.0	1230.0	219.7	58.3	1474.9	0.0	16.3	108.6	0.0	9.5	252.2	0.0
	VA	7.72	1700.6	1710.4	482.8	76.5	1631.3	0.0	23.4	65.7	34.8	9.7	187.9	0.0
	FA	7.66	1613.1	1254.4	0.8	0.4	1060.9	0.0	3.7	66.7	59.2	17.0	284.3	0.0
	VFA	9.05	1718.2	1562.1	776.5	204.0	2518.3	0.0	5.2	50.0	0.8	4.2	23.0	0.0
	VFA2	9.04	1698.4	1543.1	817.8	211.5	2531.4	0.0	4.4	33.6	0.8	4.0	24.1	0.0
	VFA+Fe	9.13	1700.1	1546.2	944.0	245.0	2849.3	0.0	5.2	37.9	0.6	3.2	12.8	0.0
	VFA-Fe	8.44	1693.8	1583.8	744.0	142.0	1958.2	0.0	6.5	37.1	1.5	5.5	79.7	0.0

277	V	8.65	1507.5	1201.0	140.0	35.6	1113.8	0.0	25.5	95.7	2.0	7.3	252.1	0.0
	F	7.28	1542.5	1257.6	0.2	0.0	884.8	0.7	0.8	131.3	90.5	15.5	340.3	0.0
	A	7.89	1898.8	1607.2	3.8	0.7	1131.2	0.0	3.4	87.9	146.4	16.3	331.8	0.0
	VF	9.54	1519.2	1238.0	270.0	73.2	1480.5	0.0	13.5	114.0	0.0	8.2	182.7	0.0
	VA	8.03	1671.0	1581.2	593.0	85.0	1601.7	0.0	24.3	51.9	9.9	7.2	128.0	0.0
	FA	7.90	1637.0	1148.7	0.8	0.5	1057.4	0.0	2.5	75.3	45.4	15.4	285.5	0.0
	VFA	9.69	2605.7	1682.4	1009.7	257.2	2759.1	0.0	6.2	54.0	0.4	1.5	4.5	0.0
	VFA2	9.60	2146.6	1673.4	908.9	242.8	2473.4	0.4	6.5	304.0	0.5	1.6	4.6	0.0
	VFA+Fe	10.17	1816.5	1525.7	644.4	201.9	2114.2	0.4	1.9	558.8	0.0	0.2	1.8	0.0
	VFA-Fe	9.19	1824.5	1612.2	1081.8	216.7	2447.4	1.4	8.3	76.8	0.4	4.4	48.3	0.0

Tableau 7-5 : Epaisseurs de CA dans les expériences paramétriques et estimation des vitesses d'altération (paramètres cf Tableau 7-6)

Durée		NL(B) (g/cm ²)	NL(Li) (g/cm ²)	CA d'après [B] (µm)	CA d'après [Li] (µm)	CA mesurée (MEB) (µm)	vit. d'alt. d'après [B] (g/m ² /j)	v0/v d'après [B]
33	V	1.6E-05	1.9E-05	0.06	0.07	RIEN	4.7E-03	19.7
	VF	1.9E-04	2.4E-04	0.67	0.86	0.6	5.6E-02	1.7
	VA	2.2E-04	1.8E-04	0.81	0.66	1.1	6.7E-02	1.4
	VFA	3.6E-04	4.2E-04	1.30	1.54	1.2	1.1E-01	0.9
	VFA2	3.8E-04	4.5E-04	1.40	1.62		1.2E-01	0.8
	VFA+Fe	3.6E-04	4.7E-04	1.32	1.73	1.2	1.1E-01	0.8
	VFA-Fe	3.6E-04	3.2E-04	1.30	1.16		1.1E-01	0.9
131	V	1.3E-04	1.5E-04	0.47	0.53	1.6	9.9E-03	9.3
	VF	2.4E-04	3.1E-04	0.87	1.11	0.9	1.8E-02	5.1
	VA	5.3E-04	4.0E-04	1.92	1.46	1.2	4.0E-02	2.3
	VFA	8.5E-04	1.1E-03	3.09	3.89	2.7	6.5E-02	1.4
	VFA2	8.9E-04	1.1E-03	3.25	4.03		6.8E-02	1.4
	VFA+Fe	1.0E-03	1.3E-03	3.75	4.67	2.7	7.8E-02	1.2
	VFA-Fe	8.1E-04	7.4E-04	2.96	2.71	1.4	6.2E-02	1.5
277	V	1.5E-04	1.9E-04	0.56	0.68	1.8	5.5E-03	16.8
	VF	3.0E-04	3.8E-04	1.07	1.40	2.0	1.1E-02	8.7
	VA	6.5E-04	4.5E-04	2.36	1.62	1.7	2.3E-02	4.0
	VFA	1.1E-03	1.3E-03	4.01	4.91	6.4	4.0E-02	2.3
	VFA2	9.9E-04	1.3E-03	3.61	4.63	3.9	3.6E-02	2.6
	VFA+Fe	7.0E-04	1.1E-03	2.56	3.85	3.4	2.5E-02	3.7
	VFA-Fe	1.2E-03	1.1E-03	4.30	4.13	1.9	4.3E-02	2.2

Tableau 7-6 : Paramètres théoriques des expériences paramétriques, utilisés pour les calculs du Tableau 7-5

Paramètres expérimentaux :		
masse de fer (VFA-Fe)=	0.2	g
masse de fer (VFA+Fe)=	3.1	g
masse de fer (autres systèmes) =	1.66	g
masse de Cox =	10	g
Volume eau du Cox de synthèse =	0.01	L
masse de SON68 =	0.5	g
Diam. moy. SON68 =	51.5	µm
d(SON68) =	2.75	g/cm ³
mass fraction Boron du SON68 =	0.0432	
mass fraction Lithium du SON68=	0.009	
v0 dans Cox à 50°C =	0.093	g/m ² /j
Sgeo SON68 =	211.83	cm ²
Sgeo Fer =	210.8	cm ²
Sgeo Fer (VFA-Fe)=	25.4	cm ²
Sgeo Fer (VFA+Fe)=	393.7	cm ²
S/V=	21.18	cm ⁻¹
A/S=	0.047	g/cm ²

7.4 ANALYSES DES SYSTEMES VFA-Fe, VFA ET VFA+Fe

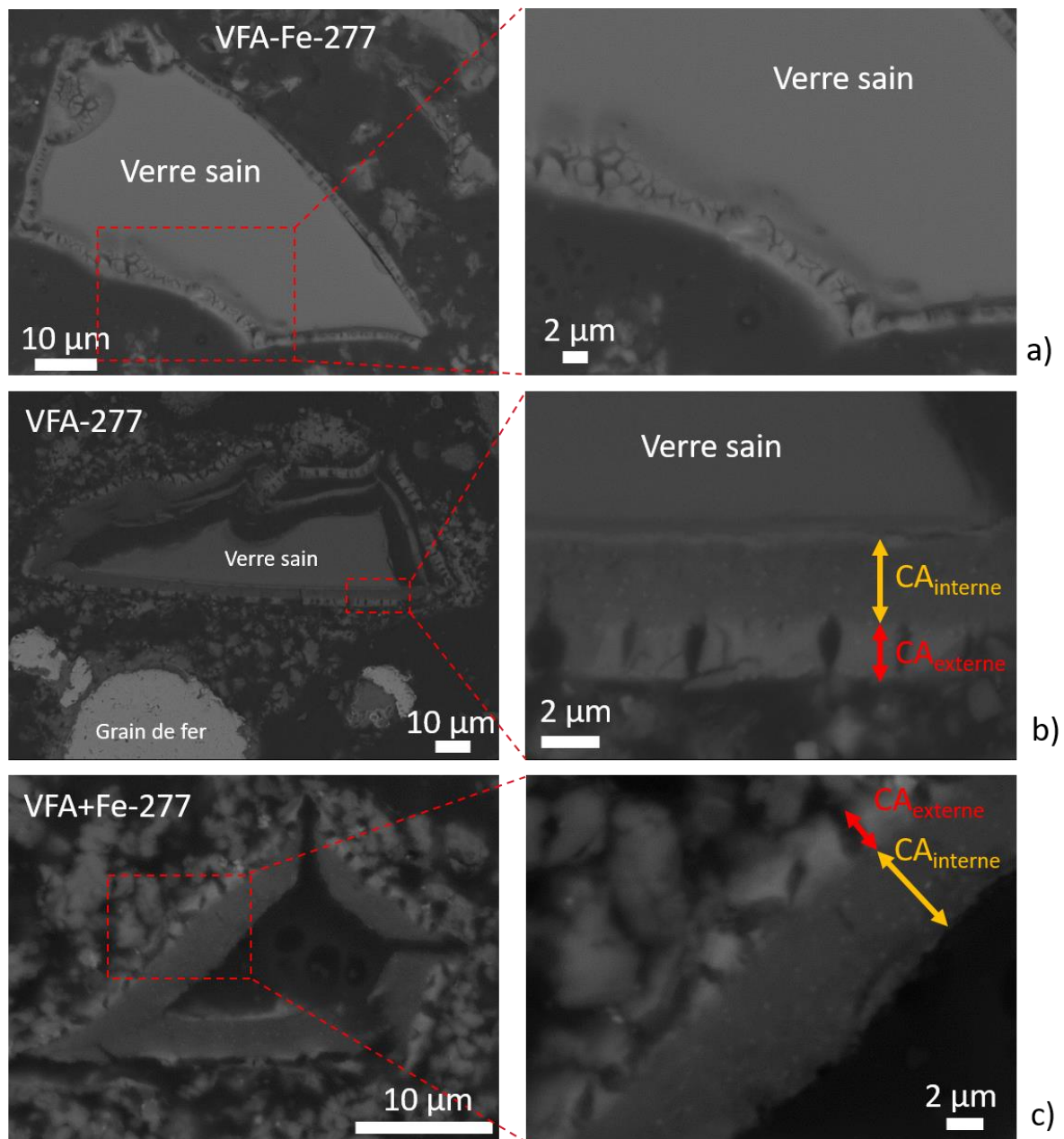
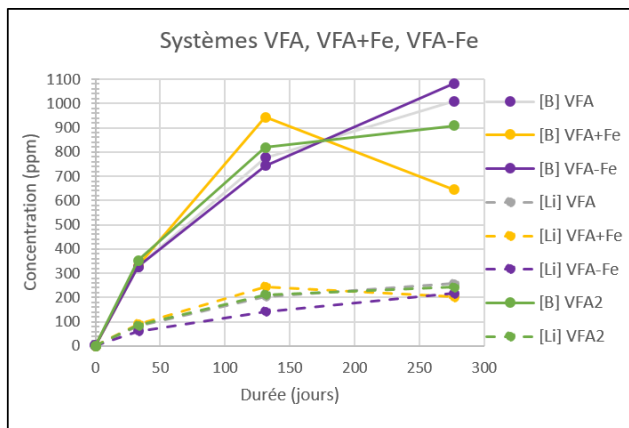
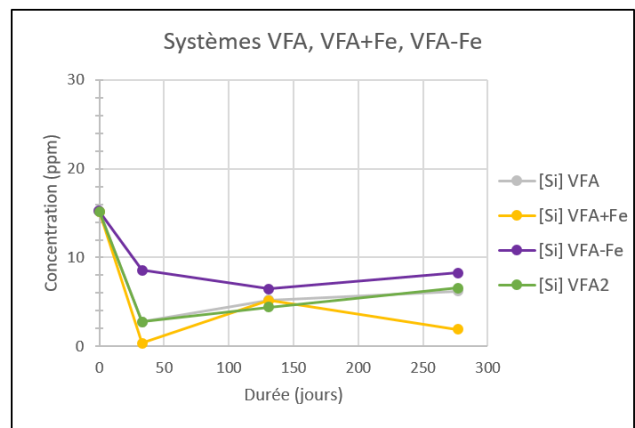


Figure 7-8 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés des systèmes VFA-Fe (a), VFA (b) et VFA+Fe (c) après 277 jours d'altération¹⁵²

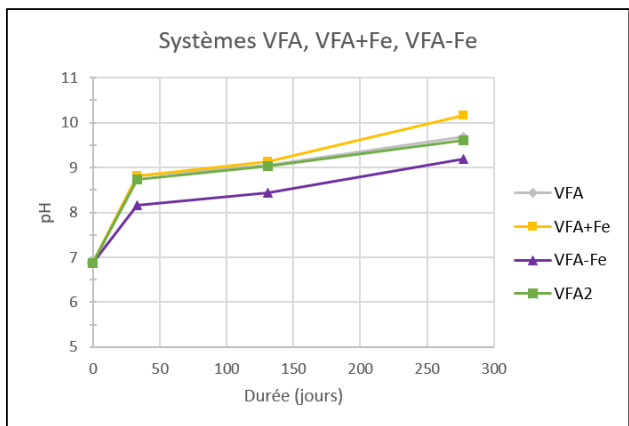
¹⁵² Notons que pour le système VFA+Fe-277, le grain de verre sain au centre a vraisemblablement été enlevé lors de la préparation de l'échantillon, laissant de la résine au centre (en noir). Ce phénomène a été observé sur de nombreux grains pour les systèmes Verre/Fer/Argilites, dans lesquels la CA n'est pas systématiquement adhérente au verre sain.



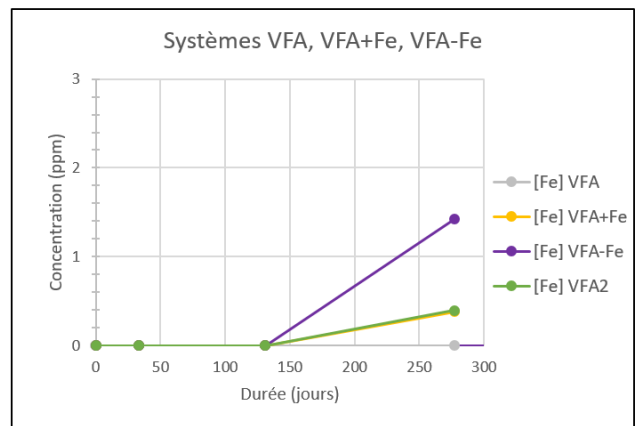
a)



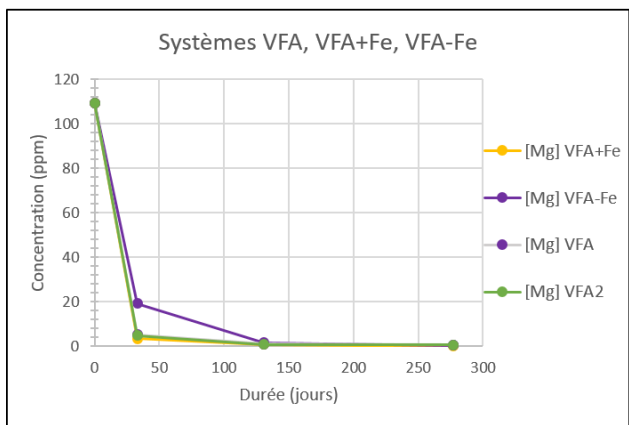
b)



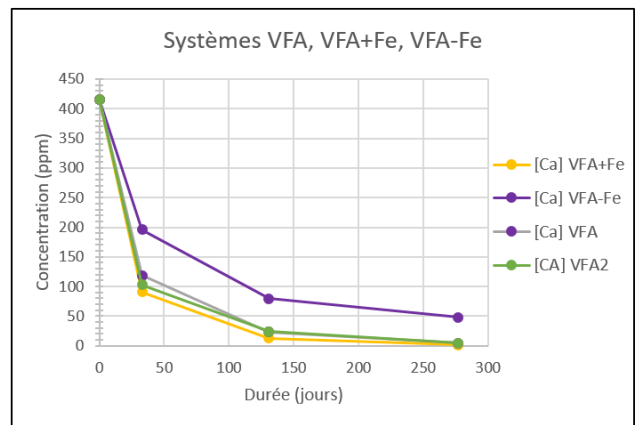
c)



d)



e)



f)

Figure 7-9 : Analyses de solution des systèmes VFA-Fe, VFA et VFA+Fe au cours du temps

Tableau 7-7 : Composition chimique déterminée par EDS des systèmes VFA-Fe, VFA et VFA+Fe après 277 jours d'altération (pourcentages massiques).

	Verre sain	VFA-Fe-277	VFA-277		VFA+Fe-277	
			CA _{interne}	CA _{externe}	CA _{interne}	CA _{externe}
O	45	27	31	31	27	26
Si	25	20	10	8,7	11	11
Fe	2,8	4,5	15	4,6	15	13
Na	7,4	2,3	2,6	2,1	3,2	2,5
Al	3,3	1,4	n.q. (<1%)	n.q. (<1%)	n.q. (<1%)	n.q. (<1%)
Ca	3,2	7,6	1,7	2,5	1,4	1,6
Zr	2,4	10	11	16	14	16
Zn	3,4	2,5	3,1	4,0	4,2	3,0
Cl	n.d.	5,5	9,9	6,1	13	13
S	n.d.	n.q. (<1%)	1,0	1,1	1,8	1,4
Mo+Cs+Ba+ La+Ce+Pr+Nd (T.R.)	6,8	18,4	14	22	8,1	11
Autres éléments	0,7	0,8	0,7	1,9	1,3	1,5
Si/Zr	10,7	1,9	1,0	0,5	0,7	0,7
Fe/Zr	1,2	0,4	1,4	0,3	1,1	0,9
Fe/Si	0,1	0,2	1,5	0,5	1,4	1,2
T.R./Zr	2,8	1,8	1,3	1,4	0,6	0,7

7.5 VITESSES DE CORROSION DES SYSTEMES VFA-Fe ET VFA+Fe

Tableau 7-8 : Estimations des vitesses d'altération d'après la concentration de Bore en solution pour les systèmes VFA+Fe et VFA-Fe ¹⁵³

	Épaisseur d'après [B] (µm)	Vitesse d'altération (g/m ² /j)	Comparaison à v ₀ dans l'eau Cox à 50°C
VFA-Fe-33	1,3	1,1 10 ⁻¹	v ₀ /1
VFA-Fe-131	3,0	6,2 10 ⁻²	v ₀ /1
VFA-Fe-277	4,3	4,3 10 ⁻²	v ₀ /2

	Épaisseur d'après [B] (µm)	Vitesse d'altération (g/m ² /j)	Comparaison à v ₀ dans l'eau Cox à 50°C
VFA+Fe-33	1,3	1,1 10 ⁻¹	v ₀ /1
VFA+Fe-131	3,8	7,9 10 ⁻²	v ₀ /1
VFA+Fe-277	2,6	2,5 10 ⁻²	v ₀ /4

¹⁵³ v₀ dans l'eau du Cox vaut 9,3 10⁻² g/m²/j (Jollivet, Frugier, et al., 2012)

8 ANNEXES EXPERIENCES INTEGRALES

8.1 RAPPORT DE LANCEMENT DE L'EXPERIENCE INTEGRALE (REDIGE PAR LUCILE GENTAZ)

• Matériel

Carotte d'argilite

L'argilite du COx utilisée provient d'une carotte usinée au LECBA (CEA Saclay) sous forme de cylindres de 40 mm de diamètre et 40 mm de hauteur. Ces échantillons d'argilite sont issus de la carotte EST43482 fournie par l'ANDRA (initialement de 290 mm de diamètre et 90 cm de long). Chaque échantillon a été découpé en deux demi-cylindres identiques conservés sous vide. Sur la face interne de chaque demi-cylindre, des encoches venant accueillir verre et lame de PCR ont été creusées.

Verre SON68 dopé et classique

Deux verres ont été utilisés pour réaliser les expériences intégrales :

- le verre SON68, analogue inactif du verre nucléaire R7T7 de composition de référence ;
- le « verre SON68 dopé » est un verre de composition identique à SON 68 avec un marquage isotopique en silicium-29 et fer-57. Pour ce verre, la totalité du fer (^{56}Fe) a été remplacée par ^{57}Fe , tandis que le ^{29}Si représente uniquement 61 %_{massique} du Silicium total. Il est utilisé afin de déterminer les migrations de ces deux éléments depuis le verre vers le milieu extérieur (PCR / argilite de référence).

Préalablement à l'utilisation, toutes les lames de verre utilisées sont usinées et polies de façon à obtenir un poli miroir sur les deux faces par la société Primeverre.

Compositions cf. tableau excel en PJ.

PCR (Produits de Corrosion Représentatifs)

L'extraction et la mise en forme des lamelles de PCR en BAG. Afin de se situer au plus près des caractéristiques mécaniques et physico-chimiques des couches de corrosion formées in situ, la couche de PCR est extraite en restant solidaire du métal. De fines lamelles de PCR d'épaisseur < 1 mm ont été coupées en surface des clous de Glinet puis affinées afin que les PCR apparaissent également du côté « métal » de la lame (Figure 8-1 - orange) où le métal est en partie conservé.

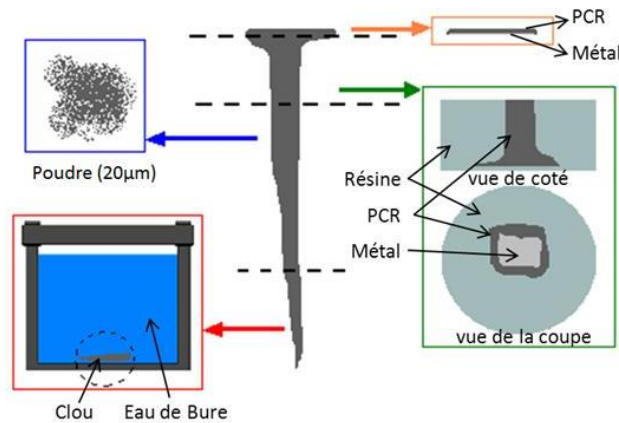


Figure 8-1 : Schéma d'extraction des PCR sur un clou de Glinet et de leur distribution pour les différentes expériences mises en place

Eau synthétisée du COx

Une composition d'eau synthétique d'argilite du COx a été fournie par l'ANDRA en avril 2008. Son protocole d'élaboration en laboratoire a été validé. Sa composition est présentée dans le Tableau 8-1 ci-dessous. Le pH d'équilibre, obtenu par bullage de CO₂ dans la solution, de cette eau à 50 °C est de 6,87. Le potentiel redox permet de surveiller notamment la faible teneur d'O₂ dans la solution, sa valeur de référence pour les expériences est de -140 mV et il est obtenu par bullage de H₂/Ar.

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

pH(25°C) = 6,7, Eh(25°C) = -190 mV, composition (Tableau 8-1).

Tableau 8-1 : Composition théorique de l'eau du COx à 50 °C

	Na	K	Ca	Mg	Sr	Si	Cl	SO ₄	HCO ₃
mg/L	966	39,1	397	99,6	17,5	9,8	1453	1345	232

• Protocole expérimental

Expérience mise en place le 7 janvier 2014, elle devrait être retirée au plus tôt en janvier 2016 (Tableau 8-2). Elle est réalisée en laboratoire sur le système complet verre/Fe/PCR/argilite, en milieu anoxique à 50 °C dans l'argilite saturée en eau du CO_x. Deux cylindres ont été sélectionnés afin de mettre en place deux expériences similaires avec un retrait à deux échéances de temps différentes. Les cylindres ont été découpés en deux demi-cylindres égaux et dans chacun d'entre eux 2 petites cavités ont été usinées à mi-hauteur côte à côte afin d'accueillir les coupons de verres et les lames de fer/PCR. La découpe, l'usinage des carottes et le dépôt du verre ont été effectués à l'air libre.

Tableau 8-2 : Descriptif des tests intégraux

Références	Matériaux en présence	Durées (jours)	Matériaux interstitiels	
Itgrl 1	Argilite / verre / clou	730 ?	Verre dopé et classique	Lamelle PC et fer
Itgrl 2	Argilite / verre / clou	?	Verre dopé et classique	Lamelle PC et fer

Pour chaque échantillon, deux coupons de verres seront déposés côte à côte horizontalement, afin de s'affranchir de l'influence de la circulation de l'eau en phase de réhydratation de l'argile et de la gravité par la suite. Un coupon de verre SON68 classique et un coupon de verre SON68 dopé en isotopes ²⁹Si et ⁵⁷Fe ont été déposés afin d'étudier le départ et/ou l'intégration des isotopes de Fe et Si aux produits d'altération de ses verres. Les dimensions du **coupon de verre dopé sont de 10 x 10 x 2 mm** et celle du verre **standard de 20 x 10 x 5 mm**. Les lames de PCR sont de formes inégales et de diamètre d'environ 15-20 mm. Elles ont été disposées directement en face des lames de verre, de façon à venir au contact de chacune d'entre elles. La face externe du clou (celle présentant les PCR) est tournée vers l'argilite de façon à ce que les faces les plus planes, caractérisées par la présence conjointe de fer et de PCR soient en contact avec le maximum de surface du verre (Figure 8-2). Le cylindre refermé est placé dans une membrane cylindrique permettant de confiner le

système à l'aide d'une pression de 26 bars comme dans les expériences de Burger *et al.* (2013) (Figure 8-3). Le cylindre est placé verticalement. L'eau du COx désoxygénée sous pression permet de réhydrater le milieu et par la même occasion d'éliminer l'oxygène gazeux présent dans le système. La circulation de l'eau se fait du bas vers le haut. Une fois le système ressaturé en eau synthétique du Cox (plus de bulles), après plusieurs jours de circulation, il est fermé et placé à 50 °C.

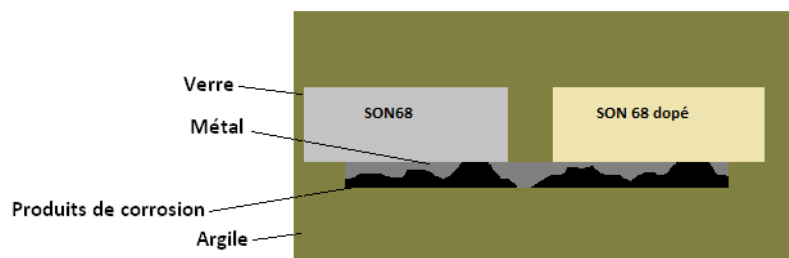


Figure 8-2 : Schéma de la disposition relative des verres et des lamelles de PCR dans la carotte d'argilite (vue du sommet)

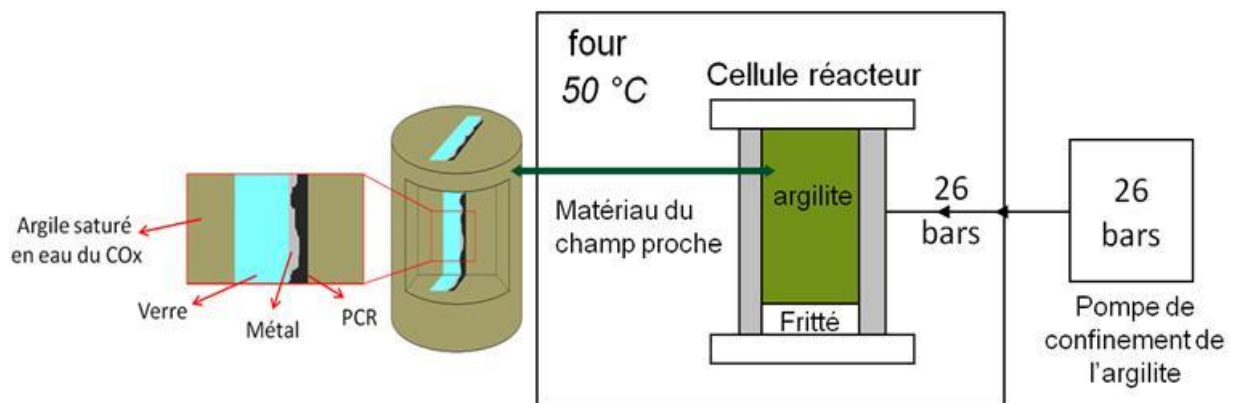


Figure 8-3 : Schéma de l'expérience intégrale

8.2 SPECTRES STXM AU SEUIL K DU SI OBTENUS DANS LA CA

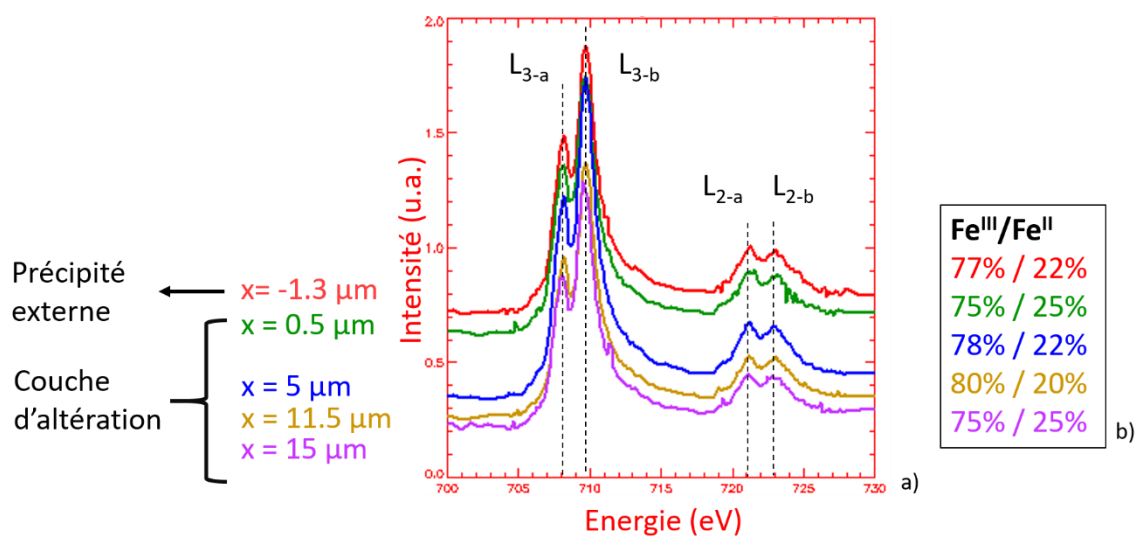


Figure 8-4 : Spectres acquis dans la CA et le précipité externe l'interface Verre/Fer après 6,1 ans (a) et le ratio associé déterminé avec des fits des courbes (b). (« x » représente la distance entre la zone d'analyse et la surface d'origine du verre)

8.3 PROFILS ELEMENTAIRES OBTENUS PAR AL-ICP-MS

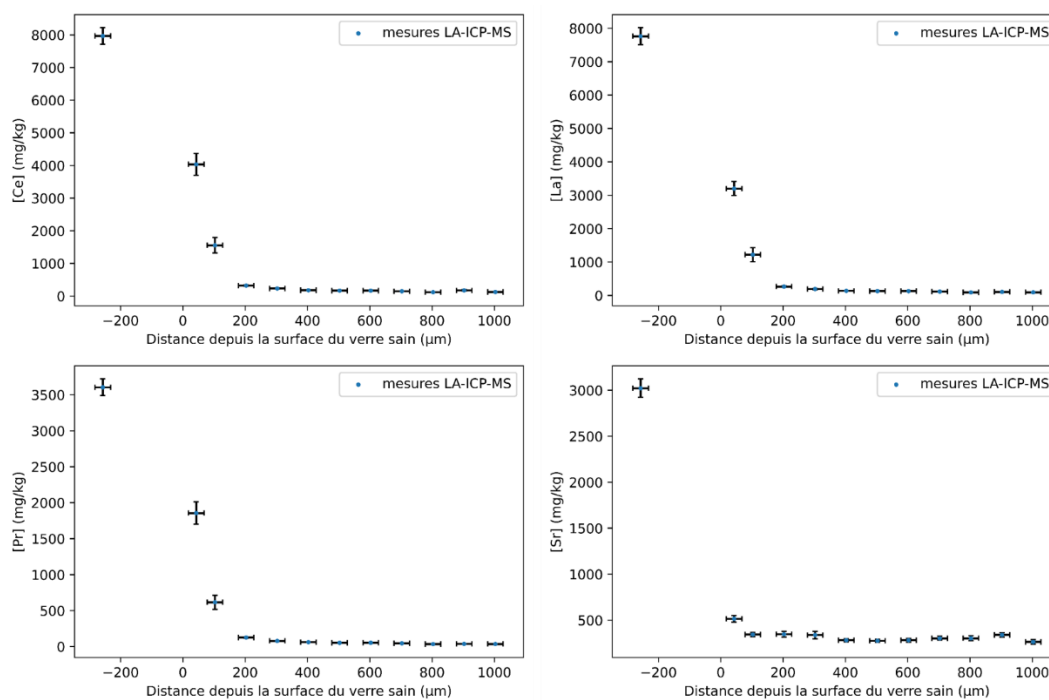


Figure 8-5 : Profils élémentaires de Ce, La, Pr et Sr obtenus dans l'argilite du Cox proche de la source de fer, coupon de verre non dopé à 5,5 mm de distance.

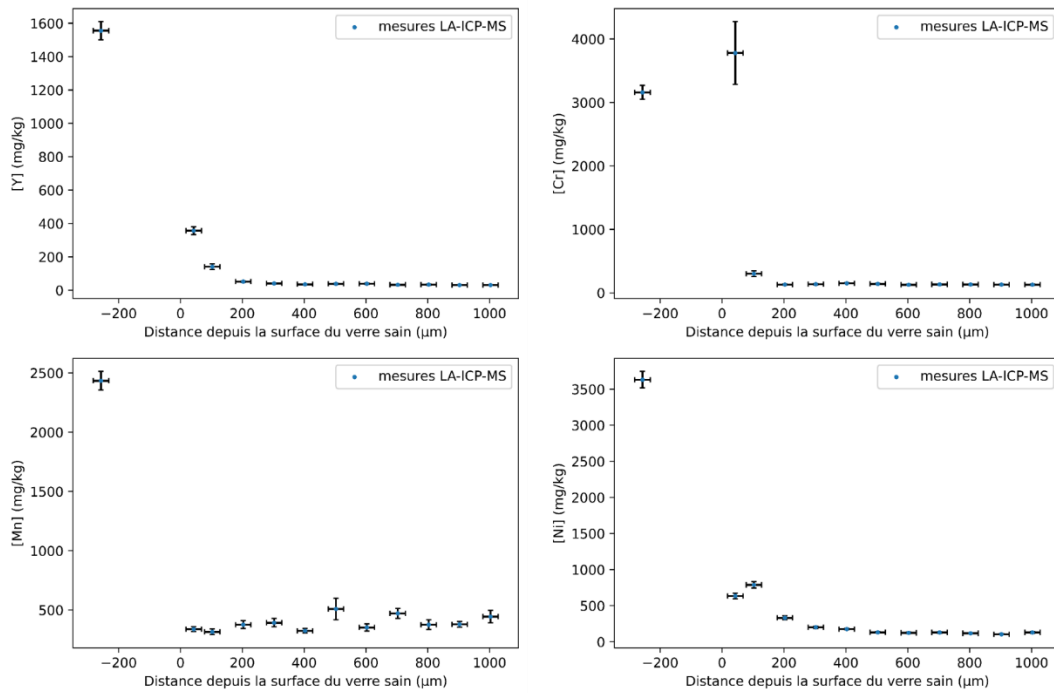


Figure 8-6 : Profils élémentaires de Y, Cr, Mn et Ni obtenus dans l'argilite du Cox proche de la source de fer, coupon de verre non dopé à 5,5 mm de distance.

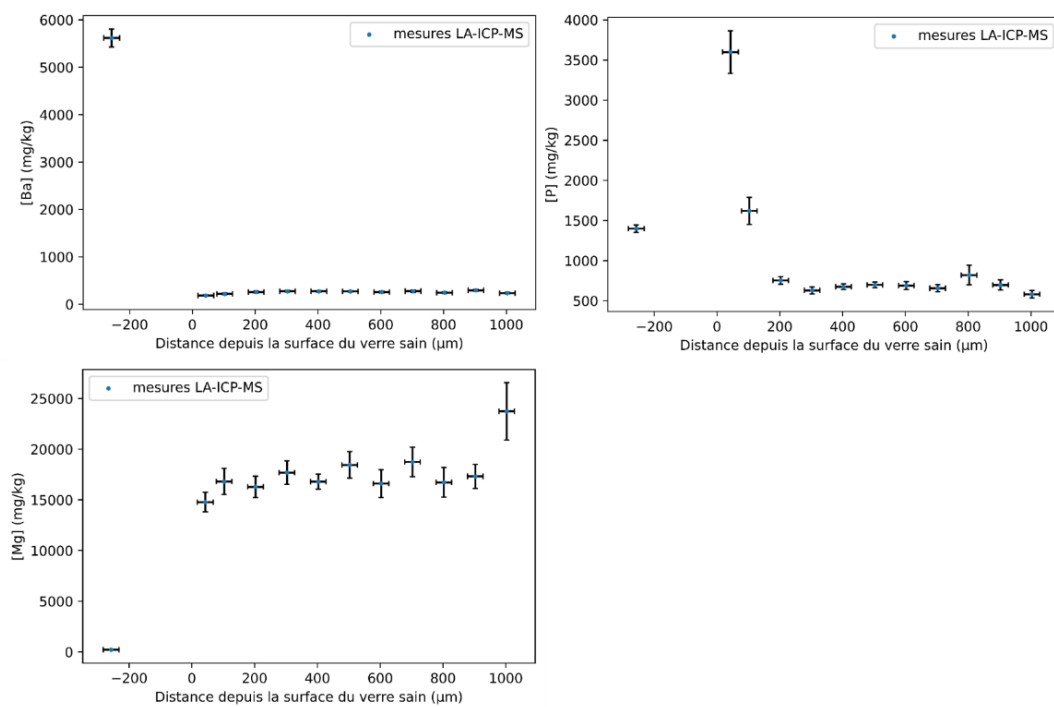


Figure 8-7 : Profils élémentaires de Ba, P et Mg obtenus dans l'argilite du Cox proche de la source de fer, coupon de verre non dopé à 5,5 mm de distance.

9 REFERENCES

- Advocat, T., Dussossoy, J.-L., & Petitjean, V. (2008). Vitrification des déchets radioactifs. *Techniques de l'ingénieur*, 0-. <https://doi.org/10.51257/a-v1-bn3664>
- Aertsens, M., De Cannière, P., & Moors, H. (2003). Modelling of silica diffusion experiments with ^{32}Si in Boom Clay. *Journal of Contaminant Hydrology*, 61(1–4), 117–129. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00140-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00140-7)
- ANDRA. (2005). *Dossier 2005 Argile – Synthèse: Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse, Meuse/Haute Marne site*. 239.
- ANDRA. (2020). Les essentiels Inventaire national des déchets radioactifs. *Les Essentiels*. www.inventaire.andra.fr
- Aréna, H., Godon, N., Rébiscoul, D., Frugier, P., Podor, R., Garcès, E., Cabié, 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. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.04.010>
- Aréna, H., Rébiscoul, D., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M., Mestre, J. P., & Godon, N. (2018). Impact of Fe, Mg and Ca elements on glass alteration: Interconnected processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239, 420–445. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.007>
- 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: Materials Science and Processing*, 110(2), 379–388. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7174-1>
- Azoulay, I., Rémazeilles, C., & Refait, P. (2014). Corrosion of steel in carbonated media: The oxidation processes of chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$). *Corrosion Science*, 85(0), 101–108. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.004>
- 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*. <https://doi.org/10.1557/PROC-84-459>
- Bellot-Gurlet, L., Neff, D., Réguer, S., Monnier, J., Saheb, M., & Dillmann, P. (2009). Raman Studies of Corrosion Layers Formed on Archaeological Irons in Various Media. *Journal of Nano Research*, 8, 147–156. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.8.147>
- Handbook of Clay Science (second edition)*, (2013) (testimony of F. Bergaya & G. Lagaly).
- Bildstein, O., & Claret, F. (2015). Chapitre 5 - Stability of Clay Barriers Under Chemical

- Perturbations. In *Developments in Clay Science* (Vol. 6). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100027-4.00005-X>
- Bildstein, O., Claret, F., & Frugier, P. (2019). RTM for Waste Repositories. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 85(1), 419–457. <https://doi.org/10.2138/rmg.2019.85.14>
- Bildstein, O., Trotignon, L., Pozo, C., & Jullien, M. (2007). Modelling glass alteration in an altered argillaceous environment. *Journal of Nuclear Materials*, 362(2–3), 493–501. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.225>
- Bonnet, J., MOSSER-RUCK, R., Sterpenich, J., Bourdelle, F., Verron, H., Michau, N., Bourbon, X., & Linard, Y. (2022). Chemical and Mineralogical Characterizations of a Low-Ph Cementitious Material Designed for the Disposal Cell of the High-Level Radioactive Waste (HLW). *SSRN Electronic Journal*, 162(September), 107013. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4024185>
- Bouakkaz, R., Abdelouas, A., El Mendili, Y., David, K., & Grambow, B. (2019). Alteration of 29Si-doped SON68 borosilicate nuclear waste glass in the presence of near field glass materials. *Applied Geochemistry*, 111(September), 104436. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104436>
- 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(76), 72616–72633. <https://doi.org/10.1039/c6ra12404f>
- Bouchar, M., Foy, E., Neff, D., & Dillmann, P. (2013). The complex corrosion system of a medieval iron rebar from the Bourges' Cathedral. Characterization and reactivity studies. *Corrosion Science*, 76, 361–372. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.007>
- Bourdelle, F., Benzerara, K., Beyssac, O., Cosmidis, J., Neuville, D. R., Brown, G. E., & Paineau, E. (2013). Quantification of the ferric/ferrous iron ratio in silicates by scanning transmission X-ray microscopy at the Fe L2, 3 edges. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166(2), 423–434.
- Bourdelle, F., Mosser-Ruck, R., Truche, L., Lorgeoux, C., Pignatelli, I., & Michau, N. (2017). A new view on iron-claystone interactions under hydrothermal conditions (90 °C) by monitoring in situ pH evolution and H₂ generation. *Chemical Geology*, 466(July), 600–607. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.009>
- Bourg, I. C., & Steefel, C. I. (2012). Molecular dynamics simulations of water structure and diffusion in silica nanopores. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(21), 11556–11564. <https://doi.org/10.1021/jp301299a>
- Bouttemy, M., Grousset, S., Mercier-Bion, F., Neff, D., Etcheberry, A., & Dillmann, P. (2018). Multitechnique investigation of sulfur phases in the corrosion product layers of iron

- corroded in long-term anoxic conditions: From micrometer to nanometer scale. *Surface and Interface Analysis*, 50(11), 1036–1041. <https://doi.org/10.1002/sia.6441>
- Brendebach, B., Altmaier, M., Rothe, J., Neck, V., & Denecke, M. A. (2007). EXAFS study of aqueous ZrIV and ThIV complexes in alkaline CaCl₂ solutions: Ca₃[Zr(OH)₆]⁴⁺ and Ca₄[Th(OH)₈]⁴⁺. *Inorganic Chemistry*, 46(16), 6804–6810. <https://doi.org/10.1021/ic070318t>
- Brossel, M., Marchetti, L., Jollivet, P., & Schlegel, M. L. (2022). About the role of iron on the alteration of simplified nuclear glasses in deaerated solutions at 50°C. *Journal of Nuclear Materials*, 567, 153820. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153820>
- Brown, P. L., Curti, E., & Grambow, B. (2005). *Chemical thermodynamics of Zirconium*.
- Buchwald, V. F., & Wivel, H. (1998). Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects. *Materials Characterization*, 40(2), 73–96. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(97\)00105-8](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(97)00105-8)
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.016>
- Buzgar, N., & Ionut Apopei, A. (2009). The Raman study of certain carbonates. *ANALELE ȘTIINȚIFICE ALE UNIVERSITĂȚII „AL. I. CUZA” IAȘI*, 55(2), 97–112.
- Cabaret, D., Le Grand, M., Ramos, A., Flank, A. M., Rossano, S., Galois, L., Calas, G., & Ghaleb, D. (2001). Medium range structure of borosilicate glasses from Si K-edge XANES: A combined approach based on multiple scattering and molecular dynamics calculations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 289(1–3), 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00733-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00733-5)
- Caner, L. (2011). *PHYLOSILICATES DES SOLS: DE L'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION HDR de l'Université de Poitiers*.
- Carrière, C. (2017). *Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie: Influence de la corrosion du fer sur les processus d'altération du verre: approche analytique multi-échelle*. Université Pierre et Marie Curie - Sorbonne Université.
- Carrière, C., Dillmann, P., Foy, E., Neff, D., Dynes, J. J., Linard, Y., Michau, N., & Martin, C. (2019). Use of nanoprobe to identify iron-silicates in a glass/iron/argillite system in deep geological disposal. *Corrosion Science*, 158(July). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108104>
- Carriere, C., Dillmann, P., Gin, S., Neff, D., Gentaz, L., Bruguier, F., Monnet, I., Gardes, E., Saheb, M., Foy, E., Nuns, N., Delanoë, A., Dynes, J. J., Michau, N., & Martin, C. (2021). The fate of Si and Fe while nuclear glass alters with steel and clay. *Npj Materials*

Degradation, 5(1). <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00160-x>

- Carrière, C., Mercier, F., Bouttemy, M., Foy, E., Crozes, X., Etcheberry, A., Neff, D., Monnet, I., & Dillmann, P. (2019). New insights of Auger spectroscopy for the identification of Fe-Si compounds in iron/glass corrosion systems at nanoscale. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 235(January), 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.07.005>
- Carrière, C., Neff, D., Foy, E., Martin, C., Linard, Y., Michau, N., Dynes, J. J., & Dillmann, P. (2017). Influence of iron corrosion on nuclear glass alteration processes: nanoscale investigations of the iron-bearing phases. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 52, 166–172. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1306962>
- Carrière, C., Neff, D., Martin, C., Tocino, F., Delanoë, A., Gin, S., Michau, N., Linard, Y., & Dillmann, P. (2020). AVM nuclear glass/steel/claystone system altered by Callovo–Oxfordian poral water with and without cement–bentonite grout at 70°C. *Materials and Corrosion*, April. <https://doi.org/10.1002/maco.202011766>
- Chevrier, V., Poulet, F., & Bibring, J. P. (2007). Early geochemical environment of Mars as determined from thermodynamics of phyllosilicates. *Nature*, 448(7149), 60–63. <https://doi.org/10.1038/nature05961>
- Chivot, J. (2004). *Thermodynamique des produits de corrosion: Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température*. ANDRA. <http://books.google.fr/books?id=8W3rPAAACAAJ>
- Collin, M., Fournier, M., Frugier, P., Charpentier, T., Moskura, M., Deng, L., Ren, M., Du, J., & Gin, S. (2018). Structure of International Simple Glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions. *Npj Materials Degradation*, 2(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0025-y>
- Crusset, D., Linard, Y., Martin, C., Michau, N., Necib, S., & Schumacher, S. (2014). *synthèse et bilan des travaux du groupement de Laboratoires Verre – Fer – Argiles*.
- 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. *Appl. Geochem*, 21, 1152–1168. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.03.010>
- Curti, E., & Degueldre, C. (2002). Solubility and hydrolysis of Zr oxides: A review and supplemental data. *Radiochimica Acta*, 90(9–11), 801–804. https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.801
- Curti, E., & Hummel, W. (1999). Modeling the solubility of zirconia in a repository for high-level radioactive waste. *Journal of Nuclear Materials*, 274(1), 189–196. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00044-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00044-6)

- Damodaran, K., Delaye, J. M., Kalinichev, A. G., & Gin, S. (2022). Deciphering the non-linear impact of Al on chemical durability of silicate glass. *Acta Materialia*, 225, 117478. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117478>
- Dauphas, N., & Rouxel, O. (2006). Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrometry Reviews*, 25(4), 515–550. <https://doi.org/10.1002/mas.20078>
- De Combarieu, G. (2007). Altération du verre de confinement de déchets type T7T7 en condition de stockage géologique. *Thèse de Doctorat de l'université Paris XI*.
- De Combarieu, G., Barboux, P., & Minet, Y. (2007). Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(1–7), 346–358. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.04.019>
- 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(1), 65–79. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.004>
- De Echave, T. (2018). *Thèse de doctorat de l'université de Montpellier: Etude des mécanismes d'altération des verres nucléaires sous radiolyse alpha et en conditions environnementales*.
- De Echave, T., Tribet, M., Gin, S., & Jégou, C. (2019). Influence of iron on the alteration of the SON68 nuclear glass in the Callovo-Oxfordian groundwater. *Applied Geochemistry*, 100, 268–278. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.007>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.03.013>
- 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(11), 873–878. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4555\(199711\)28:11<873::aid-jrs177>3.0.co;2-b](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4555(199711)28:11<873::aid-jrs177>3.0.co;2-b)
- Debure, M., De Windt, L., Frugier, P., & Gin, S. (2018). Mechanisms involved in the increase of borosilicate glass alteration by interaction with the Callovian-Oxfordian clayey fraction. *Applied Geochemistry*, 98(October 2017), 206–220. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.09.014>
- Debure, M., Frugier, P., De Windt, L., & Gin, S. (2012). Borosilicate glass alteration driven by magnesium carbonates. *Journal of Nuclear Materials*, 420, 347–361. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.09.032>

- Decarreau, A., & Bonnin, D. (1986). Synthesis and crystallogenesi s at low temperature of Fe(III)-smectites by evolution of coprecipitated gels: experiments in partially reducing conditions. *Clay Minerals*, 21(5), 861–877. <https://doi.org/10.1180/claymin.1986.021.5.02>
- Delage, F. (1992). *Thèse de doctorat, Université de Montpellier II: Etude de la fonction cinétique de dissolution d'un verre nucléaire.*
- Dien Li, G.M. Bancroft, M.E. Fleet, X. H. F. (1995). Silicon K-edge XANES spectra of silicate minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22, 115–122. <https://doi.org/10.1007/BF00202471>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.09.033>
- Dillmann, P., & L'Héritier, M. (2007). Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes. *Journal of Archaeological Science*, 34(11), 1810–1823. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2006.12.022>
- Dillmann, P., & Neff, D. (2005). Corrosion des objets archéologiques ferreux. *Techniques de l'ingénieur*. <https://doi.org/10.51257/a-v2-cor675>
- Donzel, N., Gin, S., Augereau, F., & Ramonda, M. (2003). Study of gel development during SON68 glass alteration using atomic force microscopy. Comparison with two simplified glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 317(1), 83–92. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01705-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01705-1)
- Duverger, A., Berg, J. S., Busigny, V., Guyot, F., Bernard, S., & Miot, J. (2020). Mechanisms of Pyrite Formation Promoted by Sulfate-Reducing Bacteria in Pure Culture. *Frontiers in Earth Science*, 8(November), 1–15. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.588310>
- Dynes, J. J., Tyliszczak, T., Araki, T., Lawrence, J. R., Swerhone, G. D. W., Leppard, G. G., & Hitchcock, A. P. (2006). Speciation and quantitative mapping of metal species in microbial biofilms using scanning transmission X-ray microscopy. *Environmental Science and Technology*, 40(5), 1556–1565. <https://doi.org/10.1021/es0513638>
- El Mendili, Y., Abdelouas, A., & Bardeau, J. F. (2013). Insight into the mechanism of carbon steel corrosion under aerobic and anaerobic conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(23), 9197–9204. <https://doi.org/10.1039/c3cp50853f>
- El Mendili, Y., Abdelouas, A., El Hajj, H., & Bardeau, J. F. (2013). Phase transitions of iron sulphides formed by steel microbial corrosion. *RSC Advances*, 3(48), 26343–26351. <https://doi.org/10.1039/c3ra45259j>

- El Mendili, Y., Abdelouas, A., Karakurt, G., Aït Chaou, A., Essehli, R., Bardeau, J. F., & Grenèche, J. M. (2015). The effect of temperature on carbon steel corrosion under geological conditions. *Applied Geochemistry*, 52, 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.008>
- Enning, D., & Garrelfs, J. (2014). Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: New views of an old problem. In *Applied and Environmental Microbiology* (Vol. 80, Issue 4). <https://doi.org/10.1128/AEM.02848-13>
- Farges, F., Etcheverry, M. P., Haddi, A., Trocellier, P., Curti, E., & Brown, G. E. (2007). Durability of silicate glasses: An historical approach. *AIP Conference Proceedings*, 882(November), 44–50. <https://doi.org/10.1063/1.2644427>
- Farmer, V. C., McHardy, W. J., Elsass, F., & Robert, M. (1994). hk-ordering in aluminous nontronite and saponite synthesized near 90°C: Effects of synthesis conditions on nontronite composition and ordering. *Clays and Clay Minerals*, 42(2), 180–186. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1994.0420208>
- Ferrand, K., Abdelouas, A., & Grambow, B. (2006). Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 355(1–3), 54–67. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.04.005>
- Fillet, S. (1987). *Thèse de doctorat - Université des sciences et techniques du Languedoc, Montpellier: Mécanismes de corrosion et comportement des actinides dans le verre nucléaire "R7T7."*
- Fleury, B., Godon, N., Ayrat, A., & Gin, S. (2013). SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation. *Journal of Nuclear Materials*, 442(1–3), 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.08.029>
- Fournier, M., Ducasse, T., Pérez, A., Barchouchi, A., Daval, D., & Gin, S. (2019). Effect of pH on the stability of passivating gel layers formed on International Simple Glass. *Journal of Nuclear Materials*, 524, 21–38. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.029>
- Fournier, M., Frugier, P., & Gin, S. (2014). Resumption of Alteration at High Temperature and pH: Rates Measurements and Comparison with Initial Rates. *Procedia Materials Science*, 7, 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.026>
- Fournier, M., Gin, S., & Frugier, P. (2014). Resumption of nuclear glass alteration: State of the art. *Journal of Nuclear Materials*, 448(1–3), 348–363. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.022>
- Fournier, M., Gin, S., Frugier, P., & Mercado-Depierre, S. (2017). Contribution of zeolite-seeded experiments to the understanding of resumption of glass alteration. *Npj Materials Degradation*, 1(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0018-x>

- Fournier, M., Ull, A., Nicoleau, E., Inagaki, Y., Odorico, M., Frugier, P., & Gin, S. (2016). Glass dissolution rate measurement and calculation revisited. *Journal of Nuclear Materials*, 476, 140–154. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.04.028>
- Frankel, G. S., Vienna, J. D., Lian, J., Scully, J. R., Gin, S., Ryan, J. V., Wang, J., Kim, S. H., Windl, W., & Du, J. (2018). A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals. *Npj Materials Degradation*, 2(1). <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0037-2>
- Frugier, P., Bruguier, F., Petit, S., Chouchan, J.-L., & J-P., M. (2007). *NT CEA DTCD/SECM/2007/09: Effet du fer sur l'altération du verre*. 41–43.
- 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(3), 552–567. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.04.024>
- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J. E., Jollivet, P., Ayrat, A., De Windt, L., & Santarini, G. (2008). SON68 nuclear glass dissolution kinetics: current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *J. Nucl. Mater.*, 380, 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.044>
- Frugier, P., Martin, C., Ribet, I., Advocat, T., & Gin, S. (2005). The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ. *Journal of Nuclear Materials*, 346, 194–207. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.06.023>
- Galai, L. (2021). *Thèse de doctorat: les mécanismes réactionnels régissant les interactions verre-fer en solution aqueuse et en condition de stockage géologique*.
- Galai, L., Marchetti, L., Godon, N., & Refait, P. (2023). *Kinetic study of Fe silicates formation during iron corrosion in deaerated and alkaline Si-containing solutions at 50 °C*. 211(June 2022). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110846>
- Galai, L., Marchetti, L., Miserque, F., Frugier, P., Godon, N., Brackx, E., Remazeilles, C., & Refait, P. (2022). Effect of dissolved Si on the corrosion of iron in deaerated and slightly alkaline solutions (pH = 8.1) at 50°C. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110790>
- Gates, W. P.; Klopogge, J. T.; Madejova, J.; Bergaya, F. (2010). *Infrared and Raman spectroscopies of clay minerals*.
- Géhin, A., Grenèche, J. M., Tournassat, C., Brendlé, J., Rancourt, D. G., & Charlet, L. (2007). Reversible surface-sorption-induced electron-transfer oxidation of Fe(II) at reactive sites on a synthetic clay mineral. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4), 863–876. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.10.019>
- Giannuzzi, L. A., Geurts, R., & Ringnalda, J. (2005). 2 keV Ga+ FIB Milling for Reducing Amorphous Damage in Silicon. *Microscopy and Microanalysis*, 11(S02).

<https://doi.org/10.1017/s1431927605507797>

- Gin, S. (1997). *Influence des matériaux argileux et des produits de corrosion du conteneur métallique sur le comportement*.
- Gin, S., Abdelouas, A., Criscenti, L. J., Ebert, W. L., Ferrand, K., Geisler, T., Harrison, M. T., Inagaki, Y., Mitsui, S., Mueller, K. T., Marra, J. C., Pantano, C. G., Pierce, E. M., Ryan, J. V., Schofield, J. M., Steefel, C. I., & Vienna, J. D. (2013). An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. *Materials Today*, 16(6), 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.008>
- Gin, S., Collin, M., Jollivet, P., Fournier, M., Minet, Y., Dupuy, L., Mahadevan, T., Kerisit, S. N., & Du, J. (2018). Dynamics of self-reorganization explains passivation of silicate glasses. *Nature Communications*, 9(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04511-2>
- Gin, S., Guittonneau, C., Godon, N., Neff, D., Rebiscoul, D., Cabié, M., & Mostefaoui, S. (2011). Nuclear glass durability: New insight into alteration layer properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(38), 18696–18706. <https://doi.org/10.1021/jp205477q>
- Gin, S., Guo, X., Delaye, J.-M., Angeli, F., Damodaran, K., Testud, V., Du, J., Kerisit, S. N., & Kim, S. H. (2020). Insights into the mechanisms controlling the residual corrosion rate of borosilicate glasses. *Npj Materials Degradation*, 4(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41529-020-00145-2>
- Gin, S., Jegou, C., Sessegolo, L., Bisbrouck, N., Jan, A., Tribet, M., Delaye, J. M., & Angeli, F. (2022). Effects of irradiation on the mechanisms controlling the residual rate of an alumino-borosilicate glass. *Npj Materials Degradation*, 6(59), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41529-022-00266-w>
- 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, available online. <https://doi.org/10.1038/ncomms7360>
- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Berthon, C., Wang, Z., Mitroshkov, A., Zhu, Z., & Ryan, J. V. (2015). 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.12.009>
- Gin, S., Jollivet, P., Mestre, J. P., Jullien, M., & Pozo, C. (2001). French SON 68 nuclear glass alteration mechanisms on contact with clay media. *Applied Geochemistry*, 16(7–8), 861–881. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00068-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00068-8)
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00434-2)

- Gin, S., Mir, A. H., Jan, A., Delaye, J.-M., Chauvet, E., De Puydt, Y., Gourgiotis, A., & Kerisit, S. N. (2020). A General Mechanism for Gel Layer Formation on Borosilicate Glass under Aqueous Corrosion. *The Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10491>
- Gin, S., Neill, L., Fournier, M., Frugier, P., Ducasse, T., Tribet, M., Abdelouas, A., Parruzot, B., Neeway, J. J., & Wall, N. A. (2016). The controversial role of inter-diffusion in glass alteration. *Chemical Geology*, *440*, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.07.014>
- Gin, S., Ribet, I., & Couillard, M. (2001). Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions. *Journal of Nuclear Materials*, *298*, 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00573-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00573-6)
- Godon, N., Delaye, J., & Deneele, D. (2004). Dossier de référence sur le comportement à long terme des verres nucléaires. *Rapport Technique CEA*.
- Godon, N., Gin, S., Rebiscoul, D., & Frugier, P. (2013). SON68 Glass Alteration Enhanced by Magnetite. *Procedia Earth and Planetary Science*, *7*, 300–303. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.039>
- Godon, N., & Mestre, J. P. (1998). *RT/DRRV/n°98.05: Synthèse des expériences intégrales "TAV" simulant l'altération du verre R7T7 dans des milieux argileux*.
- Goldberg, S. (1997). Reactions of boron with soils. *Plant and Soil*, *193*(1–2), 35–48. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5580-9_3
- Golubev, S. V., Bénézech, P., Schott, J., Dandurand, J. L., & Castillo, A. (2009). Siderite dissolution kinetics in acidic aqueous solutions from 25 to 100 °C and 0 to 50 atm pCO₂. *Chemical Geology*, *265*(1–2), 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.12.031>
- Grousset, S., Bayle, M., Dauzères, A., Crusset, D., Deydier, V., Linard, Y., Dillmann, P., Mercier-Bion, F., & Neff, D. (2016). Study of iron sulphides in long-term iron corrosion processes: Characterisations of archaeological artefacts. *Corrosion Science*, *112*, 264–275. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.022>
- Guillaume, D., Neaman, A., Athelineau, M., Mosser-Ruck, R., Peiffert, C., Abdelmoula, M., Dubessy, J., Villiéras, F., & Michau, N. (2004). Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300°C in the presence of Fe oxides. *Clay Minerals*, *39*(1), 17–34. <https://doi.org/10.1180/0009855043910117>
- Guittonneau, C., Gin, S., Godon, N., Mestre, J. P., Dugne, O., & Allegri, P. (2011). A 25-year laboratory experiment on French SON68 nuclear glass leached in a granitic environment - First investigations. *Journal of Nuclear Materials*, *408*(1), 73–89. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.10.075>

- Harder, H. (1976). Nontronite synthesis at low temperatures. *Chemical Geology*, 18(3), 169–180. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(76\)90001-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(76)90001-2)
- Harder, H. (1978). Synthesis of Iron Layer Silicate Minerals Under Natural Conditions. *Clays and Clay Minerals*, 26(1), 65–72. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1978.0260108>
- Hellmann, R., Cotte, S., Cadel, E., Malladi, S., Karlsson, L. S., Lozano-Perez, S., Cabié, M., & Seyeux, A. (2015). Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution-precipitation control of silicate glass corrosion. *Nature Materials*, 14(3), 307–311. <https://doi.org/10.1038/nmat4172>
- Henderson, G. S., de Groot, F. M. F., & Moulton, B. J. A. (2014). X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Materials Sciences, November 2015*, 75–138. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.3>
- Inagaki, Y., Ogata, A., Furuya, H., Idemitsu, K., Banba, T., & Maeda, T. (1996). Effects of redox condition on waste glass corrosion in the presence of magnetite. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 412, 257–264. <https://doi.org/10.1557/proc-412-257>
- Jantzen, C. M., Brown, K. G., & Pickett, J. B. (2010). Durable Glass for Thousands of Years. *International Journal of Applied Glass Science*, 1(1), 38–62. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00007.x>
- Jasinski, R. (1987). Corrosion of N80-Type Steel by CO₂/Water Mixtures. *Corrosion*, 214–218. <https://doi.org/10.5006/1.3583139>
- Jensen, D. L., Boddum, J. K., Tjell, J. C., & Christensen, T. H. (2002). The solubility of rhodochrosite (MnCO₃) and siderite (FeCO₃) in anaerobic aquatic environments. *Applied Geochemistry*, 17(4), 503–511. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00118-4)
- Jollivet, P., Angeli, F., Cailleteau, C., Devreux, F., Frugier, P., & Gin, S. (2008). Investigation of gel porosity clogging during glass leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(45–46), 4952–4958. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.023>
- Jollivet, P., Den Auwer, C., Delaye, J. M., & Simoni, E. (2007). Evolution of the local environment of lanthanum during simplified SON68 glass leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(4), 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.013>
- 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(1–3), 508–518. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.026>
- Jollivet, P., Gin, S., & Schumacher, S. (2012). Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. *Chemical Geology*, 330–331, 207–

217. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.012>

- Jollivet, P., Lopez, C., Den Auwer, C., & Simoni, E. (2005). Evolution of the local environment of cerium and neodymium during simplified SON68 glass alteration. *Journal of Nuclear Materials*, 346(2–3), 253–265. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.06.017>
- Jollivet, P., Minet, Y., Nicolas, M., & Vernaz, É. (1997). *Estimation de l'altération d'un bloc de verre "type R7T7" en fonction des conditions de stockage*. 547–553.
- Jordan, N., Marmier, N., Lomenech, C., Giffaut, E., & Ehrhart, J. (2007). Sorption of silicates on goethite, hematite, and magnetite: experiments and modelling. *J. Colloid Interface Sci.*, 312, 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.053>
- Kaznatcheev, K. V., Karunakaran, C., Lanke, U. D., Urquhart, S. G., Obst, M., & Hitchcock, A. P. (2007). Soft X-ray spectromicroscopy beamline at the CLS: Commissioning results. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 582(1), 96–99. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.08.083>
- Kieffer, J., & Wright, J. P. (2013). PyFAI: A python library for high performance azimuthal integration on GPU. *Powder Diffraction*, 28(SUPPL.2). <https://doi.org/10.1017/S0885715613000924>
- Kim, S., Marrs, C., Nemer, M., & Je-Hun Jang, J. (2017). Solubility Model for Ferrous Iron Hydroxide, Hibbingite, Siderite, and Chukanovite in High Saline Solutions of Sodium Chloride, Sodium Sulfate, and Sodium Carbonate. *ACS Earth and Space Chemistry*, 1(10), 647–663. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.7b00065>
- Kim, S. S., Lee, J. G., Choi, J. K., Lee, G. H., & Chun, K. S. (1997). Effects of metals, metal oxides and metal hydroxide on the leaching of simulated nuclear waste glass. *Radiochim. Acta*, 79, 199–205. <https://doi.org/10.1524/ract.1997.79.3.199>
- King, F. (2008). *Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay. Technical Report 08-12*.
- Kobayashi, T., & Sasaki, T. (2017). Solubility of Zr(OH)₄(am) and the Formation of Zr(IV) Carbonate Complexes in Carbonate Solutions Containing 0.1–5.0 mol·dm⁻³ NaNO₃. *Journal of Solution Chemistry*, 46(9–10), 1741–1759. <https://doi.org/10.1007/s10953-017-0599-6>
- Koo, T., & Kim, J. (2020). Controls on the Formation and Stability of Siderite (FeCO₃) and Chukanovite (Fe₂(CO₃)(OH)₂) in reducing environment. 10(156). <https://doi.org/10.3390/min10020156>
- Lantenois, S., Lanson, B., Muller, F., Bauer, A., Jullien, M., & Plançon, A. (2005). Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1.

- Smectite destabilization. *Clays and Clay Minerals*, 53(6), 597–612. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530606>
- Lartigue, J.-E. (2008). *Revue bibliographique des interactions verres de confinement / argiles de sites ou de barrières ouvragées. Note technique DTCD/SECM/2008/03*. <https://doi.org/10.1007/BF02973556>
- Lemmens, K. (2001). The effect of clay on the dissolution of nuclear waste glass. *Journal of Nuclear Materials*, 298, 11–18. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00590-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00590-6)
- Leon, Y., Dillmann, P., Neff, D., Schlegel, M. L., Foy, E., & Dynes, J. J. (2017). Interfacial layers at a nanometre scale on iron corroded in carbonated anoxic environments. *RSC Advances*, 7(33), 20101–20115. <https://doi.org/10.1039/c7ra01600j>
- Leon, Y., Saheb, M., Drouet, E., Neff, D., Foy, E., Leroy, E., Dynes, J. J., & Dillmann, P. (2014). Interfacial layer on archaeological mild steel corroded in carbonated anoxic environments studied with coupled micro and nano probes. *Corrosion Science*, 88, 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.005>
- Levelut, C., Cabaret, D., Benoit, M., Jund, P., & Flank, A. M. (2001). Multiple scattering calculations of the XANES Si K-edge in amorphous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293–295, 100–104. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00658-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00658-5)
- 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(2–3), 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2010.12.004>
- Ligny, D. de, Neuville, D. R., Cormier, L., Roux, J., Henderson, G. S., Panczer, G., Shoval, S., Flank, A. M., & Lagarde, P. (2009). Silica polymorphs, glass and melt: An in situ high temperature XAS study at the Si K-edge. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(18–21), 1099–1102. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.11.038>
- Loni, Y. H. (2019). *Ablation laser couplée à l' ICP-MS-HR: outil pour l'étude du comportement d'élément d'intérêt dans l'environnement. (Thèse de doctorat)*.
- Lotz, H., Carrière, C., Bataillon, C., Gardes, E., Monnet, I., Foy, E., Schlegel, M. L., Dynes, J. J., Neff, D., Mercier-Bion, F., & Dillmann, P. (2021). Investigation of steel corrosion in MX80 bentonite at 120°C. *Materials and Corrosion*, 72(1–2), 120–130. <https://doi.org/10.1002/maco.202011777>
- Lutze, W., & Grambow, B. (1992). The Effect of Glass Corrosion on Near Field Chemistry. *Radiochimica Acta*, 58–59(1), 3–8. <https://doi.org/10.1524/ract.1992.5859.1.3>
- Martin, F. A., Bataillon, C., & Schlegel, M. L. (2008). Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. *Proceedings of the Third International*

Workshop on Long-Term Prediction of Corrosion Damage in Nuclear Waste Systems, 379, 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.021>

- Matthiesen, H., Hilbert, L. R., & Gregory, D. J. (2003). Siderite as a corrosion product on archaeological iron from a waterlogged environment. *Studies in Conservation*, 48(3), 183–194. <https://doi.org/10.1179/sic.2003.48.3.183>
- Mayant, C., Grambow, B., Abdelouas, A., Ribet, S., & Leclercq, S. (2008). Surface site density, silicic acid retention and transport properties of compacted magnetite powder. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33(14–16), 991–999. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.05.011>
- McVay, G. L., & Buckwalter, C. Q. (1983). Effect of Iron on Waste-Glass Leaching. *Journal of the American Ceramic Society*, 66, 170–177. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10010.x>
- Ménard, 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(1), 105–126. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00057-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00057-7)
- Mercier-Bion, F., Li, J., Lotz, H., Tortech, L., Neff, D., & Dillmann, P. (2018). Electrical properties of iron corrosion layers formed in anoxic environments at the nanometer scale. *Corrosion Science*, 137(March), 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.028>
- Mestre, J. P., Godon, N., & Vernaz, E. (1992). *NT/SCD n°91-30: Altération du verre R7t7 en argile humide. Argile de Champagne. 1 à 6 mois.*
- Michelin, A., Burger, E., Leroy, E., Foy, E., Neff, D., Benzerara, K., Dillmann, P., & Gin, S. (2013). Effect of iron metal and siderite on the durability of simulated archeological glassy material. *Corrosion Science*, 76, 403–414. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.014>
- Michelin, A., Burger, E., Rebiscoul, D., Neff, D., Bruguier, F., Drouet, E., Dillmann, P., & Gin, S. (2013). Silicate glass alteration enhanced by iron: Origin and long-term implications. *Environmental Science and Technology*, 47(2), 750–756. <https://doi.org/10.1021/es304057y>
- Michelin, A., Drouet, E., Foy, E., Dynes, J. J., Neff, D., & Dillmann, P. (2013). Investigation at the nanometre scale on the corrosion mechanisms of archaeological ferrous artefacts by STXM. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(1), 59–66. <https://doi.org/10.1039/c2ja30250k>
- 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. *Chemical Geology*, 413, 28–43.

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.08.007>

- Mohanty, C., Guo, X., Kaya, H., Gin, S., Kim, S. H., & Lian, J. (2022). Long-term interactive corrosion between International Simple Glass and stainless steel. *Npj Materials Degradation*, 66(50), 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41529-022-00262-0>
- Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Guillaume, D., Charpentier, D., Rousset, D., Barres, O., & Michau, N. (2010). Effects of temperature, pH, and iron/clay and liquid/clay ratios on experimental conversion of dioctahedral smectite to berthierine, chlorite, vermiculite, or saponite. *Clays and Clay Minerals*, 58(2), 280–291. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580212>
- Nakagawa, M., Fukuoka, M., Kakehi, K., Kakiuchi, G., Tamaki, Y., & Taniguchi, T. (2014). Caryopilite and Greenalite From the Manganese Deposits in Shikoku, Southwest Japan. *Clay Science*, 18(3), 79–86.
- Nakashima, Y. (2002). Diffusion of H₂O and I⁻ in expandable mica and montmorillonite gels: Contribution of bound H₂O. *Clays and Clay Minerals*, 50(1), 1–10. <https://doi.org/10.1346/000986002761002603>
- Nakashima, Y. (2003). Diffusion of H₂O in smectite gels: Obstruction effects of bound H₂O layers. *Clays and Clay Minerals*, 51(1), 9–22. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.510102>
- Nakashima, Y., Mitsumori, F., Nakashima, S., & Takahashi, M. (1999). Measurement of self-diffusion coefficients of water in smectite by stimulated echo 1H nuclear magnetic resonance imaging. *Applied Clay Science*, 14(1–3), 59–68. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00049-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00049-0)
- Necib, S., Linard, Y., Crusset, D., Michau, N., Dumas, S., Burger, E., Romaine, A., & Schlegel, M. L. (2016). Corrosion at the carbon steel–clay borehole water and gas interfaces at 85 °C under anoxic and transient acidic conditions. *Corrosion Science*, 111, 242–258. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.039>
- Neeway, J. J., Abdelouas, A., Ribet, S., El Mendili, Y., Schumacher, S., & Grambow, B. (2015). Effect of Callovo-Oxfordian clay rock on the dissolution rate of the SON68 simulated nuclear waste glass. *Journal of Nuclear Materials*, 459, 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.054>
- Neff, D., Bellot-Gurlet, L., Dillmann, P., Reguer, S., & Legrand, L. (2006). Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(10), 1228–1237. [https://doi.org/Doi 10.1002/Jrs.1581](https://doi.org/Doi%2010.1002/Jrs.1581)
- Neff, D., & Dillmann, P. (2017). Analyse micro-nano d'aciers et de verres corrodés à très long terme. *L'actualité Chimique*, 418–419, 76–81.

- Neff, D., Reguer, S., Bellot-Gurlet, L., Dillmann, P., & Bertholon, R. (2004). Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: An integrated analytical approach to establish corrosion forms. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(8–9), 739–745. <https://doi.org/10.1002/jrs.1130>
- Neill, L., Gin, S., Ducasse, T., De Echave, T., Fournier, M., Jollivet, P., Gourgiotis, A., & Wall, N. A. (2017). Various effects of magnetite on international simple glass (ISG) dissolution: implications for the long-term durability of nuclear glasses. *Npj Materials Degradation*, 1(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0001-6>
- Neumann, A., Olson, T. L., & Scherer, M. M. (2013). Spectroscopic evidence for Fe(II)-Fe(III) electron transfer at clay mineral edge and basal sites. *Environmental Science and Technology*, 47(13), 6969–6977. <https://doi.org/10.1021/es304744v>
- Osacký, M., Šucha, V., Cžímerová, A., & Madejová, J. (2010). Reaction of smectites with iron in a nitrogen atmosphere at 75°C. *Applied Clay Science*, 50(2), 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.004>
- Pan, Y. M., Jain, V., & Pensado, O. (2003). Degradation of high-level waste glass under simulated repository conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319(1–2), 74–88. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01955-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01955-5)
- Pederson, L. R., Buckwalter, C. Q., & McVay, G. L. (1983). The effects of surface area to solution volume on waste glass leaching. *Nuclear Technology*, 62(2), 151–158. <https://doi.org/10.13182/NT83-A33214>
- Pèlegri, E., Calas, G., Ildefonse, P., Jollivet, P., & Galois, L. (2010). Structural evolution of glass surface during alteration: Application to nuclear waste glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(44–49), 2497–2508. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.02.022>
- Peltier, E., Ilipilla, P., & Fowle, D. (2011). Structure and reactivity of zinc sulfide precipitates formed in the presence of sulfate-reducing bacteria. *Applied Geochemistry*, 26(9–10), 1673–1680. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.04.024>
- Perronnet, M., Jullien, M., Villieras, F., Raynal, J., Bonnin, D., & Bruno, G. (2008). Evidence of a critical content in Fe(0) on FoCa7 bentonite reactivity at 80 °C. *Applied Clay Science*, 38(3–4), 187–202. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.03.002>
- Petit, S., Baron, F., & Decarreau, A. (2017). Synthesis of nontronite and other Fe-rich smectites: a critical review. *Clay Minerals*, 52(4), 469–483. <https://doi.org/10.1180/claymin.2017.052.4.05>
- Philippini, V., Naveau, A., Catalette, H., & Leclercq, S. (2006). Sorption of silicon on magnetite and other corrosion products of iron. *J. Nucl. Mater.*, 348, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.09.002>

- Pignatelli, I., Bourdelle, F., Bartier, D., Mosser-Ruck, R., Truche, L., Mugnaioli, E., & Michau, N. (2014). Iron–clay interactions: Detailed study of the mineralogical transformation of claystone with emphasis on the formation of iron-rich T–O phyllosilicates in a step by step cooling experiment from 90°C to 40°C. *Chemical Geology*, *387*, 1–11.
- Pignatelli, I., Mugnaioli, E., Hybler, J., Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., & Michau, N. (2013). A multi-technique characterization of cronstedtite synthesized by iron-clay interaction in a step-by-step cooling procedure. *Clays and Clay Minerals*, *61*(4), 277–289. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2013.0610408>
- Poitrasson, F. (2017). Silicon isotope geochemistry. *Non-Traditional Stable Isotopes*, *82*, 289–344. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.8>
- Pouchon, M. A., Curti, E., Degueldre, C., & Tobler, L. (2001). Influence of carbonate complexes on the solubility of zirconia: new experimental data. *Progress in Nuclear Energy*, *38*(3–4), 443–446. [https://doi.org/10.1016/S0149-1970\(00\)00155-4](https://doi.org/10.1016/S0149-1970(00)00155-4)
- Pozo, C., Bildstein, O., Raynal, J., Jullien, M., & Valcke, E. (2007). Behaviour of silicon released during alteration of nuclear waste glass in compacted clay. *Applied Clay Science*, *35*(3–4), 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.09.011>
- Rajsiri, S., Kempshall, B. W., Schwarz, S. M., & Giannuzzi, L. A. (2002). FIB damage in silicon: amorphization or redeposition? *Microscopy Society of America*.
- Rasmussen, B., Muhling, J. R., & Fischer, W. W. (2021). Greenalite Nanoparticles in Alkaline Vent Plumes as Templates for the Origin of Life. *Astrobiology*, *21*(2), 246–259. <https://doi.org/10.1089/ast.2020.2270>
- Rébiscoul, D., Rieutord, F., Né, F., Frugier, P., Cubitt, R., & Gin, S. (2007). Water penetration mechanisms in nuclear glasses by X-ray and neutron reflectometry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *353*(22–23), 2221–2230. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.03.002>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.018>
- Reiser, J. T., Parruzot, B. P., Weber, M. H., Ryan, J. V., McCloy, J. S., & Wall, N. A. (2017). The use of positrons to survey alteration layers on synthetic nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials*, *490*, 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.03.007>
- Rémazeilles, C., Neff, D., Bourdoiseau, J. A., Sabot, R., Jeannin, M., & Refait, P. (2017). Role of previously formed corrosion product layers on sulfide-assisted corrosion of iron archaeological artefacts in soil. *Corrosion Science*, *129*(March), 169–178. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.011>

- Rémazeilles, C., & Refait, P. (2009). Fe(II) hydroxycarbonate Fe₂(OH)₂CO₃ (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Polyhedron*, 28(4), 749–756. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.12.034>
- Ribet, I., & Godon, N. (2014). Altération par l'eau des verres borosilicatés - Exemple des verres nucléaires. *Verres et Céramiques*, 33(0). <https://doi.org/10.51257/a-v1-cor450>
- Ribet, S., & Gin, S. (2004). Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. *J. Nucl. Mater.*, 324, 152–164. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.09.010>
- Rivard, C. (2011). *Thèse de doctorat de l'institut National Polytechnique Lorraine: Contribution à l'étude de la stabilité des minéraux constitutifs de l'argilite du Calovo-Oxfordien en présence de fer à 90°C.*
- Rivard, C., Pelletier, M., Michau, N., Razafitianamaharavo, A., Abdelmoula, M., Ghanbaja, J., & Villiéras, F. (2015). Reactivity of calovo-oxfordian claystone and its clay fraction with metallic Iron: Role of non-clay minerals in the interaction mechanism. *Clays and Clay Minerals*, 63(4), 290–310. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2015.0630404>
- Rivard, C., Pelletier, M., Michau, N., Razafitianamaharavo, A., Bihannic, I., Abdelmoula, M., Ghanbaja, J., & Villiéras, F. (2013). Berthierine-like mineral formation and stability during the interaction of kaolinite with metallic iron at 90 °c under anoxic and oxic conditions. *American Mineralogist*, 98(1), 163–180. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4073>
- Robineau, M., Romaine, A., Sabot, R., Jeannin, M., Deydier, V., Necib, S., & Refait, P. (2017). Galvanic corrosion of carbon steel in anoxic conditions at 80° C associated with a heterogeneous magnetite (Fe₃O₄)/mackinawite (FeS) layer. *Electrochimica Acta*, 255, 274–285. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.183>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.089>
- Rolland, S., Tribet, M., Jollivet, P., Jégou, C., Broudic, V., Marques, C., Ooms, H., & Toulhoat, P. (2013). Influence of gamma irradiation effects on the residual alteration rate of the French SON68 nuclear glass. *Journal of Nuclear Materials*, 433(1–3), 382–389. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.10.001>
- Rull, F., Martinez-Frias, J., Sansano, A., Medina, J., & Edwards, H. G. M. (2004). Comparative micro-Raman study of the Nakhla and Vaca Muerta meteorites. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(6), 497–503. <https://doi.org/10.1002/jrs.1177>
- 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(12), 1937–1948. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.010>
- Saheb, M., Neff, D., Bellot-Gurlet, L., & Dillmann, P. (2011). Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(5), 1100–1108. <https://doi.org/10.1002/jrs.2828>
- Saheb, M., Neff, D., Demory, J., Foy, E., & Dillmann, P. (2010). Characterisation of corrosion layers formed on ferrous archaeological artefacts buried in anoxic media. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 45(5), 381–387. <https://doi.org/10.1179/147842210X12772898886889>
- Saheb, M., Neff, D., Dillmann, P., Descostes, M., & Matthiesen, H. (2013). Long-term anoxic corrosion of iron. *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*, 260–284. <https://doi.org/10.1533/9781782421573.3.260>
- Saheb, M., Neff, D., Dillmann, P., Matthiesen, H., & Foy, E. (2008). Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts. *Journal of Nuclear Materials*, 379(1–3), 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.019>
- Savoie, S., Beaucaire, C., Fayette, A., Herbette, M., & Coelho, D. (2012). Mobility of cesium through the callovo-oxfordian claystones under partially saturated conditions. *Environmental Science and Technology*, 46(5), 2633–2641. <https://doi.org/10.1021/es2037433>
- Savoie, S., Lacour, J.-L., Fayette, A., & Beaucaire, C. (2013). Mobility of Zinc in the Callovo-Oxfordian Claystone. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, 774–777. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.080>
- Schlegel, M. L., Bataillon, C., Benhamida, K., Blanc, C., Menut, D., & Lacour, J.-L. (2008). Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron–clay interface: A microscopic-scale study. *Applied Geochemistry*, 23, 2619–2633. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.05.019>
- Schlegel, M. L., Bataillon, C., Blanc, C., Prêt, D., & Eddy, F. (2010). Anodic activation of iron corrosion in clay media under water-saturated conditions at 90 °C: Characterization of the corrosion interface. *Environmental Science and Technology*, 44(4), 1503–1508. <https://doi.org/10.1021/es9021987>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.002>

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.04.009>
- Schlegel, M. L., Martin, F., Fenart, M., Blanc, C., Varlet, J., Foy, E., Prêt, D., & Trcera, N. (2019). Corrosion at the carbon steel-clay compact interface at 90°C: Insight into short- and long-term corrosion aspects. *Corrosion Science*, *152*(October 2018), 31–44. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.027>
- Schlegel, M. L., Necib, S., Daumas, S., Blanc, C., Foy, E., Trcera, N., & Romaine, A. (2016). Microstructural characterization of carbon steel corrosion in clay borehole water under anoxic and transient acidic conditions. *Corrosion Science*, *109*, 126–144. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.022>
- Schlegel, M. L., Necib, S., Daumas, S., Labat, M., Blanc, C., Foy, E., & Linard, Y. (2018). Corrosion at the carbon steel-clay borehole water interface under anoxic alkaline and fluctuating temperature conditions. *Corrosion Science*, *136*(January), 70–90. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.052>
- Shaw, S. A., Peak, D., & Hendry, M. J. (2009). Investigation of acidic dissolution of mixed clays between pH 1.0 and -3.0 using Si and Al X-ray absorption near edge structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *73*(14), 4151–4165. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.004>
- Sobolev, O., Buivin, F. F., Kemner, E., Russina, M., Beuneu, B., Cuello, G. J., & Charlet, L. (2010). Water-clay surface interaction: A neutron scattering study. *Chemical Physics*, *374*(1–3), 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2010.06.012>
- Su, C., & Suarez, D. L. (1995). Coordination of Mottotod Boron: A FTIR Spectroscopic Study. *Environmental Science and Technology*, *29*(2), 302–311. <https://doi.org/10.1021/es00002a005>
- Suzuki-Muresan, T., Vandenberg, J., Abdelouas, A., & Grambow, B. (2011). Solution controls for dissolved silica at 25, 50 and 90°C for quartz, Callovo-Oxfordian claystone, illite and MX80 bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*, *36*(17–18), 1648–1660. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.10.015>
- Thorpe, C. L., Neeway, J. J., Pearce, C. I., Hand, R. J., Fisher, A. J., Walling, S. A., Hyatt, N. C., Kruger, A. A., Schweiger, M., Kosson, D. S., Arendt, C. L., Marcial, J., & Corkhill, C. L. (2021). Forty years of durability assessment of nuclear waste glass by standard methods. *Npj Materials Degradation*, *5*(1). <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00210-4>
- Truche, L., Berger, G., Destigneville, C., Guillaume, D., & Giffaut, E. (2010). Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90

- and 180°C: Implications for nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(10), 2894–2914. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.027>
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 3412–3431. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.028>
- Van Groeningen, N., Thomasarrigo, L. K., Byrne, J. M., Kappler, A., Christl, I., & Kretzschmar, R. (2020). Interactions of ferrous iron with clay mineral surfaces during sorption and subsequent oxidation. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 22(6), 1355–1367. <https://doi.org/10.1039/d0em00063a>
- Van Iseghem, P. (1993). *In situ testing of waste glass in clay*. <https://doi.org/10.1557/PROC-333-133>
- Veluchamy, A., Sherwood, D., Emmanuel, B., & Cole, I. S. (2017). Critical review on the passive film formation and breakdown on iron electrode and the models for the mechanisms underlying passivity. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 785, 196–215. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.020>
- Vernaz, É. Y., & Dussossoy, J. L. (1992). Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass. *Applied Geochemistry*, 7(1), 13–22. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(09\)80060-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(09)80060-7)
- Vernaz, É. Y., Gin, S., Jegou, C., & Ribet, I. (2001). Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling. *J. Nucl. Mater.*, 298, 27–36. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00643-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00643-2)
- Werme, L., Björner, I. K., Zwicky, H. U., Bart, G., Lutze, W., Grambow, B., Ewing, R. C., & Magrabi, C. (1990). Chemical Corrosion Of Highly Radioactive Borosilicate Nuclear Waste Glass Under Simulated Repository Conditions. *Journal of Materials Research*, 5(5), 1130–1146. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.1130>
- Wilson, J. C., Savage, D., Cuadros, J., Shibata, M., & Ragnarsdottir, K. V. (2006). The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(2), 306–322. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.10.003>
- Yven, B., & Sammartino, S. (2007). Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (eastern Paris Basin). *Mémoires de La ...*, June 2014, 73–90. [http://www.researchgate.net/publication/258401564_Mineralogy_texture_and_porosity_of_Callovo-Oxfordian_argillites_of_the_MeuseHaute-Marne_region_\(eastern_Paris_Basin\)/file/9c9605282447114f19.pdf](http://www.researchgate.net/publication/258401564_Mineralogy_texture_and_porosity_of_Callovo-Oxfordian_argillites_of_the_MeuseHaute-Marne_region_(eastern_Paris_Basin)/file/9c9605282447114f19.pdf)