



Équation 3.5

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

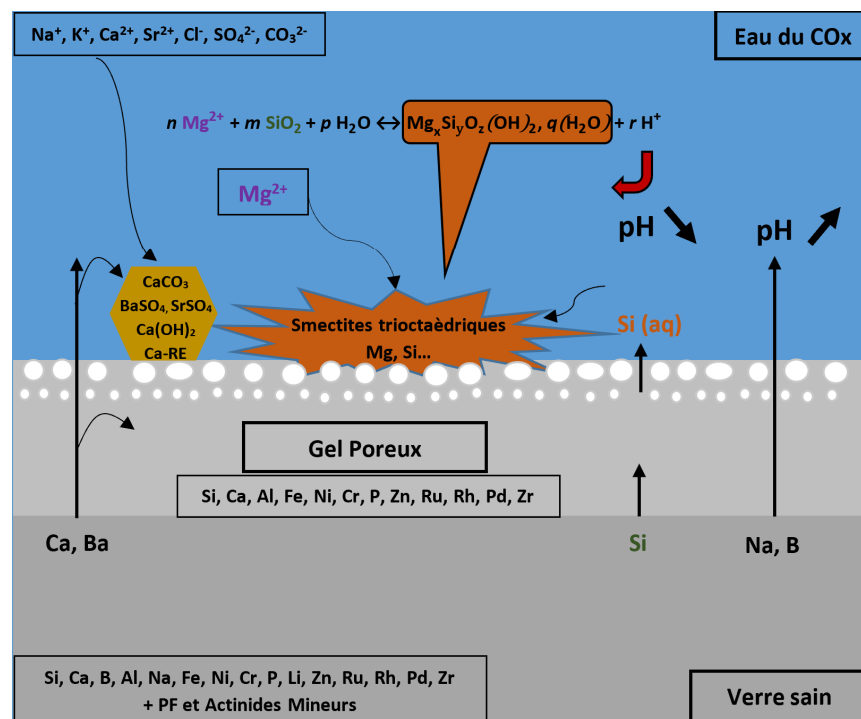


Figure 3.18 – Mécanismes mis en jeu lors de l'altération du verre SON68 dans l'eau du COx. Les ronds blancs traduisent l'augmentation de la porosité proche de l'interface solution/gel d'altération.

3.4. Impact d'un renouvellement de la solution

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

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

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

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

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

4. Bilan et conclusion du chapitre 3

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

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

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

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

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

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

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

5. Références - Chapitre 3

- Advocat, T., 1991. Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique. Université Louis Pasteur
- Advocat, T., Jollivet, P., Crovisier, J.L., del Nero, M., 2001. Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass. *Journal of Nuclear Materials* 298, 55-62.
- Aréna, H., Godon, N., Rebiscoul, D., Frugier, R., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M., Mestre, J.P., 2017. Impact of iron and magnesium on glass alteration: Characterization of the secondary phases and determination of their solubility constants. *Applied Geochemistry* 82, 119-133.
- Aréna, H., Godon, N., Rébiscoul, D., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M., Mestre, J.P., 2016. Impact of Zn, Mg, Ni and Co elements on glass alteration: Additive effects. *Journal of Nuclear Materials* 470, 55-67.
- Aréna, H., Godon, N., Rébiscoul, D., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M., Mestre, J.P., 2018. Impact of Fe, Mg and Ca elements on glass alteration: Interconnected processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* submitted.
- Curti, E., Crovisier, J.L., Morvan, G., Karpoff, A.M., 2006. Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study. *Applied Geochemistry* 21, 1152-1168.
- De Echave, T., Tribet, M., Jollivet, P., Marques, C., Gin, S., Jégou, C., 2018. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of SON68 simulated nuclear waste glass at 70 °C. *Journal of Nuclear Materials* 503, 279-289.
- Debure, M., De Windt, L., Frugier, P., Gin, S., Vieillard, P., 2016. Mineralogy and thermodynamic properties of magnesium phyllosilicates formed during the alteration of a simplified nuclear glass. *Journal of Nuclear Materials* 475, 255-265.
- Debure, M., Frugier, P., De Windt, L., Gin, S., 2013. Dolomite effect on borosilicate glass alteration. *Applied Geochemistry* 33, 237-251.
- Fleury, B., Godon, N., Ayrat, A., Gin, S., 2013. SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation. *Journal of Nuclear Materials* 442, 17-28.
- Frugier, P., Chave, T., Gin, S., Lartigue, J.E., 2009. Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water. *Journal of Nuclear Materials* 392, 552-567.
- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.E., Jollivet, P., Ayrat, A., De Windt, L., Santarini, G., 2008. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials* 380, 8-21.
- Gin, S., Frugier, P., Jollivet, P., Bruguier, F., Curti, E., 2013. New Insight into the Residual Rate of Borosilicate Glasses: Effect of S/V and Glass Composition. *Int. J. Appl. Glass Sci.* 4, 371-382.
- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Angeli, F., Frugier, P., Charpentier, T., 2015a. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nature Communications* 6.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Marchetti, L., 2018. CEA Internal Reports.

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

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

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

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

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

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

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

Chapitre 4

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



Boîte à gants inertée au laboratoire LCLT – CEA Marcoule

1. Introduction

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

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

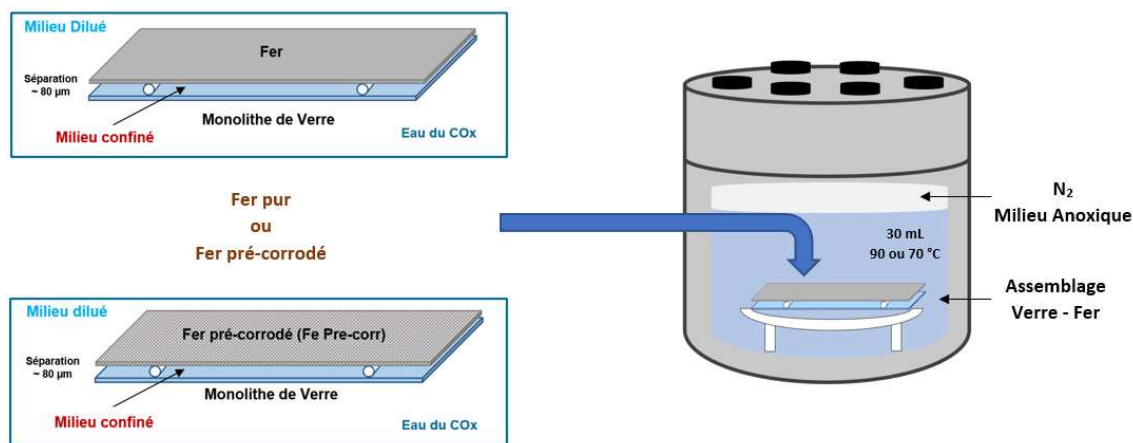


Figure 4.1 – Représentation schématique des expériences réalisées dans ce chapitre pour l'étude de l'altération du verre SON68 en eau du COx et en présence de fer.

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

La solution a été analysée au début et à la fin de chaque expérience réalisée à 90°C. Les lixiviats ont aussi été filtrés à 0,45 µm et ultra-filtrés à 2 nm à la fin de chaque expérience. Les concentrations obtenues par ultrafiltration sur tous les éléments sont comparables à celles obtenues sur la solution filtrée. Ceci nous a permis d'affirmer l'absence de colloïdes de taille supérieure à 2 nm dans la solution. Ces résultats nous donnent une vision globale de l'altération du système et ne permettent pas de décorrélérer le milieu confiné du milieu dilué. C'est pour cela que des caractérisations du solide (MEB, MET, EDS, EELS) ont été réalisées pour accéder à des informations plus locales. Il est à noter que, sur toutes les expériences réalisées à 70°C, seules des caractérisations du solide ont été effectuées.

Dans la suite de ce chapitre, les résultats obtenus par analyse de solution et caractérisation du solide sur ces différentes expériences vont être présentées dans le but, ensuite, de discuter des différents mécanismes mis en jeu lors de l'altération du verre en présence de fer.

2. Résultats

2.1. Impact de la présence de fer

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

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

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

	Solution initiale	V – Téflon® – 14	VFe 90 – 14
Si	15,5 ± 0,5	24,0 ± 0,7	3,5 ± 0,1
B	< 0,5	< 0,5	3,3 ± 0,1
Li	< 0,5	< 0,5	1,6 ± 0,1
Fe	< 0,5	2,4 ± 0,1	25,5 ± 0,8
Na	930 ± 28	1018 ± 31	1087 ± 33
Ca	389 ± 12	411 ± 12	367 ± 11
Mg	77 ± 2	85 ± 2	89 ± 3
Sr	16,2 ± 0,5	17,1 ± 0,5	15,4 ± 0,5
pH^{20°C}	6,3 ± 0,1	7,2 ± 0,1	7,1 ± 0,1

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

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

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

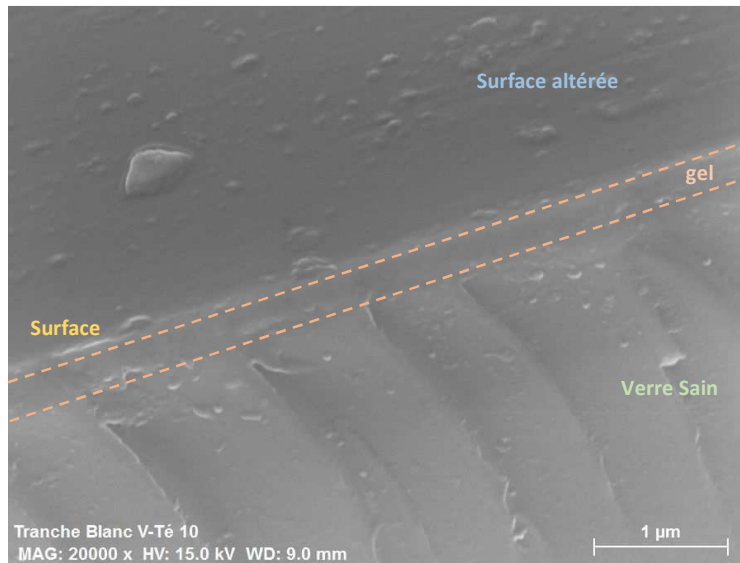


Figure 4.2 – Observation MEB de la couche d’altération du verre SON68 formée en 30 jours sur la face interne de la lame (milieu confiné), altéré en présence d’une lame en Téflon® à 70°C.

Épaisseur du verre altérée dans le milieu confiné	Verre – Téflon®	Verre – Fer
14 jours 90°C	<300 nm	1,3 ± 0,3 µm
30 jours 70°C	≈ 200 nm	1,7 ± 0,3 µm

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

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

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

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

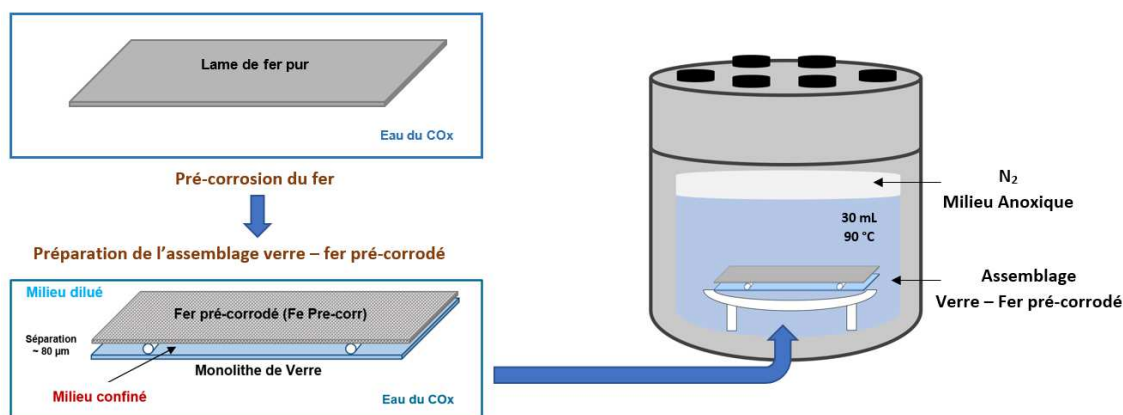


Figure 4.3 – Représentation schématique des étapes suivies lors de la pré-corrosion de la lame de fer dans l'eau du COx pendant 30 jours et la préparation de l'assemblage Verre – Fer pré-corrodé.

2.2.1. Étape de pré-corrosion

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

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

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

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

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

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

Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées sur la surface de la lame pré-corrodée sur différentes zones afin de déterminer la nature des phases secondaires formées. Sur les 4 zones qui ont pu être différenciées au MEB, seulement deux ont pu être identifiées par Raman. Deux spectres ont ainsi été obtenus : l'un provenant des bâtonnets et l'autre provenant de la surface corrodée. Il n'était pas possible d'obtenir un spectre spécifiquement sur les phases en feuillets et celles cubiques, vue la difficulté de les repérer au microscope optique. De plus, certaines zones semblent évoluer sous le faisceau laser, même à la plus faible puissance de travail. Ceci est sûrement dû à un phénomène d'oxydation sous le faisceau des espèces formées, déjà observé dans d'autres études (Neff, 2003). La surface corrodée a été identifiée comme de la sidérite (FeCO_3) (Hanesch, 2009) : les pics à 184, 287 et 731 cm^{-1} en sont la signature ainsi que le pic le plus intense à 1085 cm^{-1} qui est attribuée à la liaison C-O. D'autre part, les bâtonnets ont aussi pu être identifiés comme étant de l'aragonite, un carbonate de calcium avec une structure cristalline orthorhombique. Le spectre Raman de l'aragonite est un spectre complexe contenant environ une trentaine de pics dont les intensités diffèrent selon l'orientation cristalline du minéral (De La Pierre et al., 2014). Dans le spectre obtenu au cours de ces travaux, seuls 13 pics ont pu être distingués dont le pic le plus intense à 1090 cm^{-1} correspondant à la liaison C-O (**Figure 4.4**).

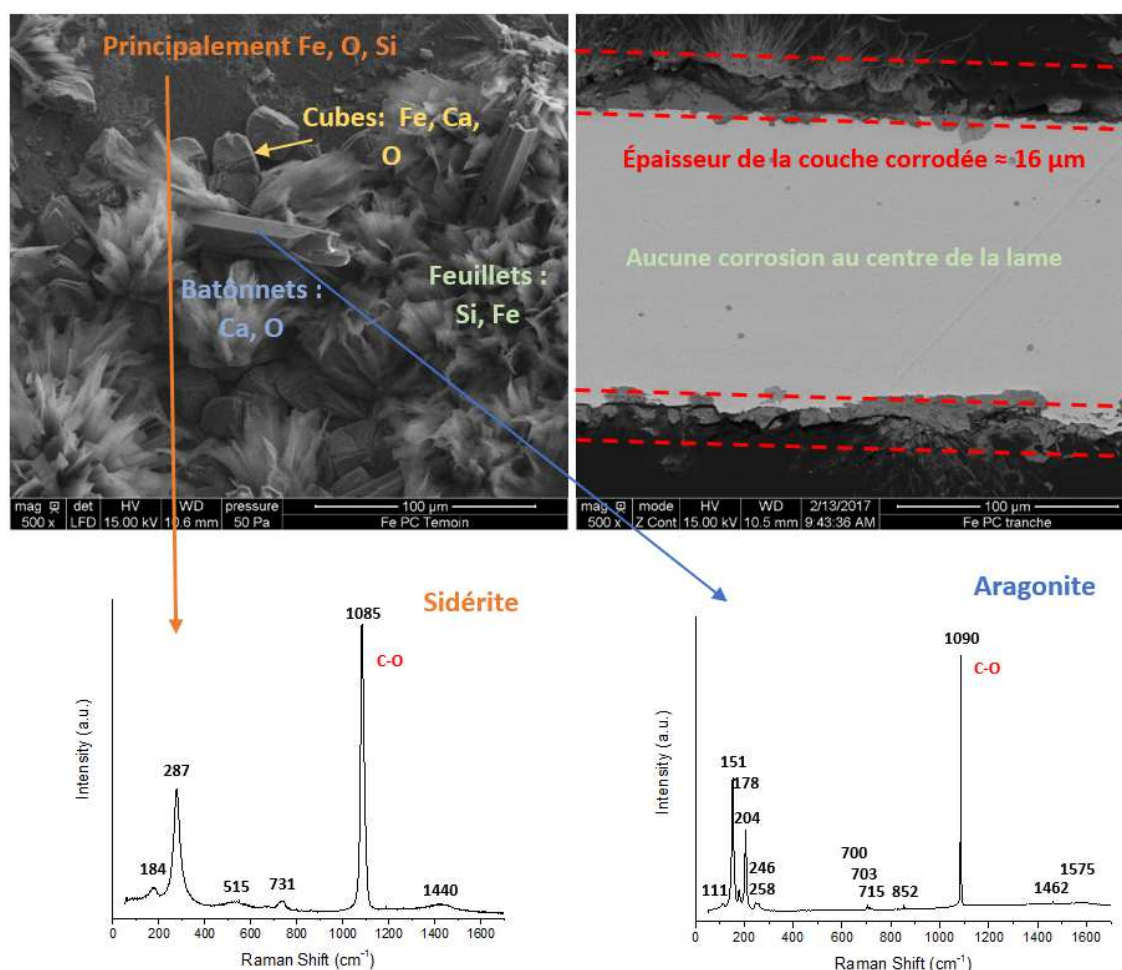


Figure 4.4 - Clichés MEB obtenus sur la surface du fer pré-corrodé (image de gauche) et sur la section polie du fer pré-corrodé (image de droite) après 30 jours de corrosion dans l'eau du CO_x à 90°C. Spectres Raman de la surface du fer pré-corrodé ainsi que des bâtonnets contenant principalement du calcium et de l'oxygène.

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

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

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

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

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

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

	Solution initiale	VFe – 14	Solution après Pré-corrosion lame de fer	VFe-PreCor – 14
Si	15,5 $\pm$ 0,5	3,5 $\pm$ 0,1	1,73 $\pm$ 0,2	9,1 $\pm$ 0,3
B	< 0,5	3,3 $\pm$ 0,1	< 0,5	4,8 $\pm$ 0,1
Li	< 0,5	1,6 $\pm$ 0,1	< 0,5	1,8 $\pm$ 0,1
Fe	< 0,5	25,5 $\pm$ 0,8	5,8 $\pm$ 0,2	1,2 $\pm$ 0,1
Na	930 $\pm$ 28	1087 $\pm$ 33	971 $\pm$ 29	1161 $\pm$ 35
Ca	389 $\pm$ 12	367 $\pm$ 11	330 $\pm$ 10	400 $\pm$ 12
Mg	77 $\pm$ 2	89 $\pm$ 3	76 $\pm$ 2	86 $\pm$ 3
Sr	16,2 $\pm$ 0,5	15,4 $\pm$ 0,5	14,9 $\pm$ 0,5	17,7 $\pm$ 0,5
pH^{20°C}	6,3 $\pm$ 0,1	7,1 $\pm$ 0,1	6,6 $\pm$ 0,1	8,1 $\pm$ 0,1

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

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

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

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

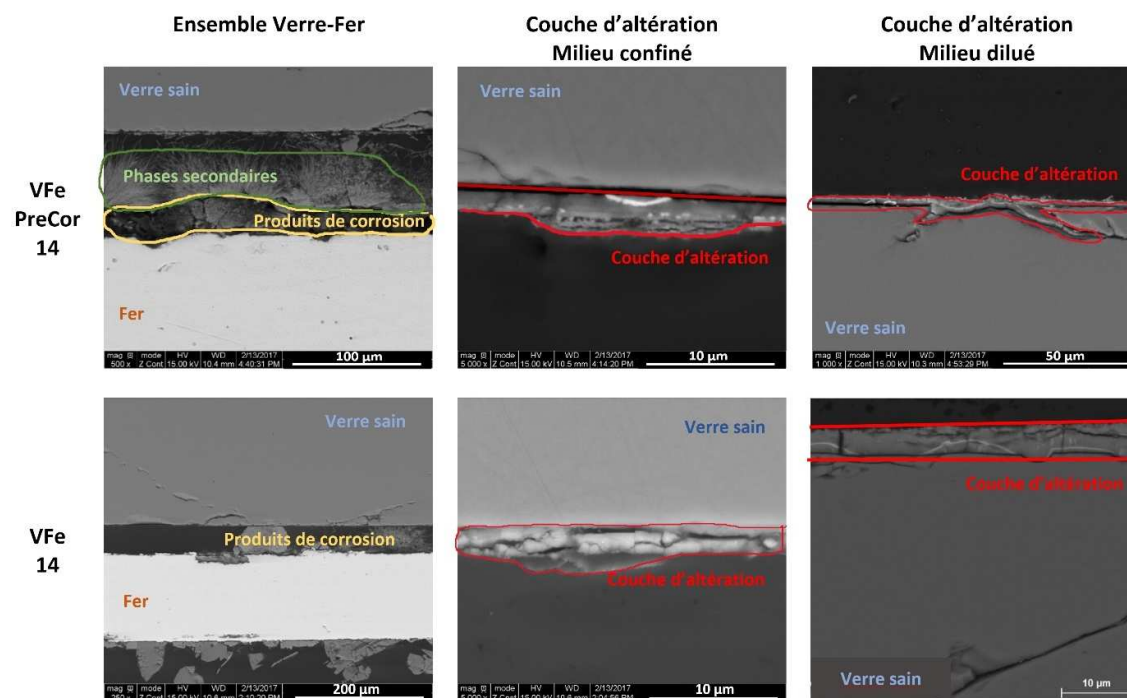


Figure 4.5 – Clichés MEB obtenus en mode BSE des assemblages Verre – Fer (pré-corrodé ou pur) après 14 jours de lixiviation à 90°C. Selon le milieu observé, l'échelle varie.

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

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

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

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

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

Échantillon	Milieu confiné	Milieu dilué
VFe-PreCor 14 jours	$1,3 \pm 0,4 \mu\text{m}$	$2,3 \pm 0,3 \mu\text{m}$
VFe 90 14 jours	$1,3 \pm 0,3 \mu\text{m}$	$3,6 \pm 0,5 \mu\text{m}$

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

2.3. Impact de la température de lixiviation

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

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

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

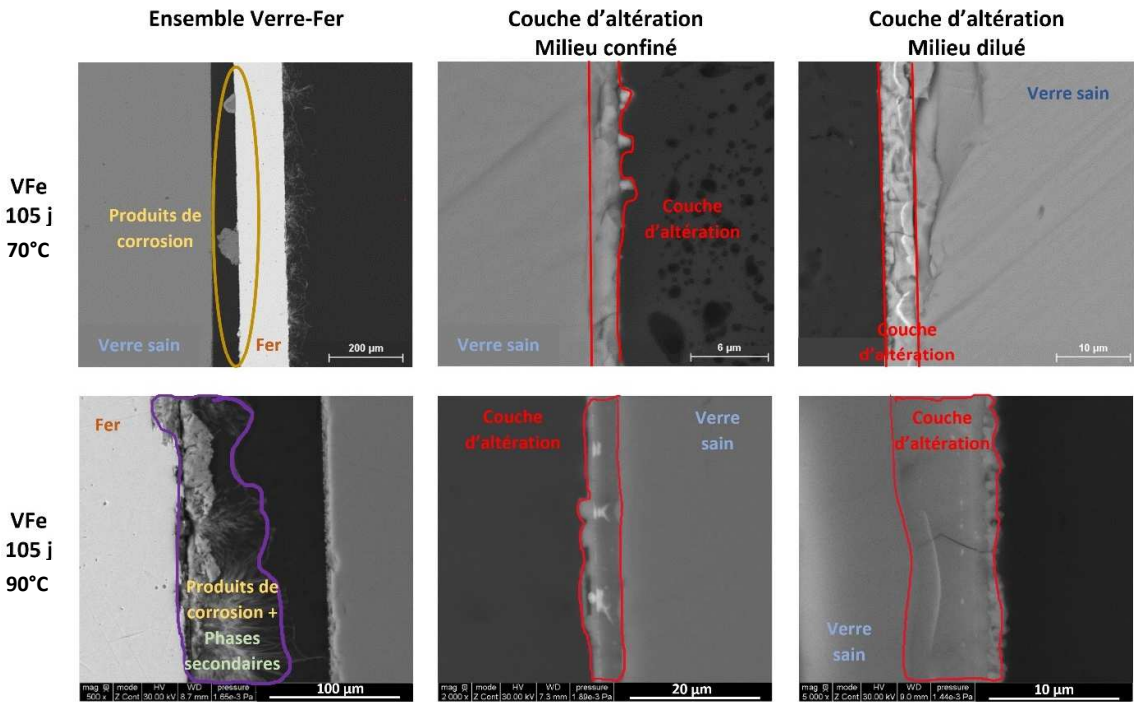


Figure 4.6 – Clichés MEB obtenus en mode BSE des assemblages Verre – Fer après 105 jours de lixiviation à 70 et 90°C. Selon le milieu observé, l'échelle varie.

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

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

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

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

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

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

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

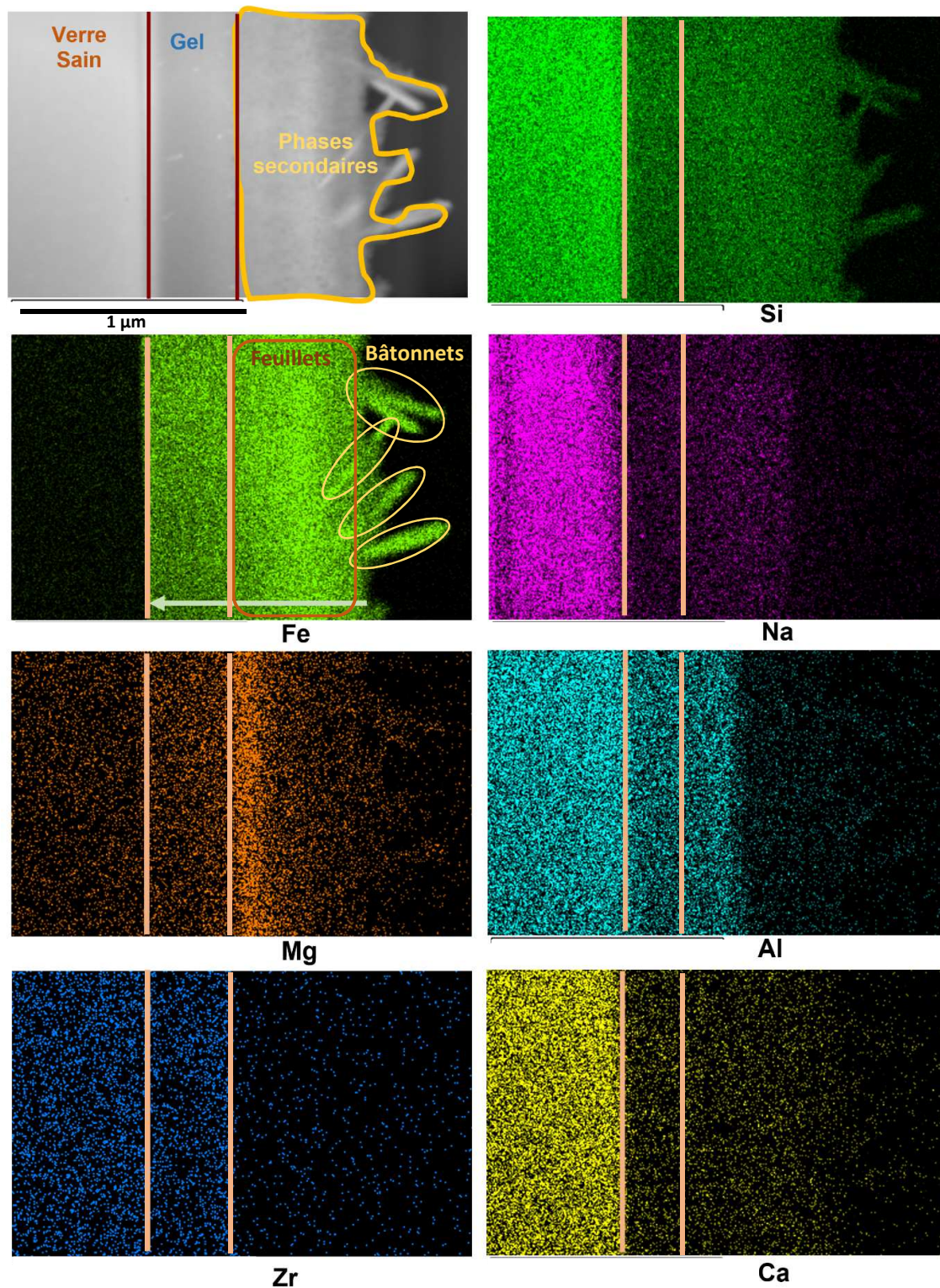


Figure 4.7 – Cartographie d'une lame FIB de la couche d'altération du verre d'un assemblage Verre – Fer, en milieu confiné, lixivié à 90°C pendant 14 jours.

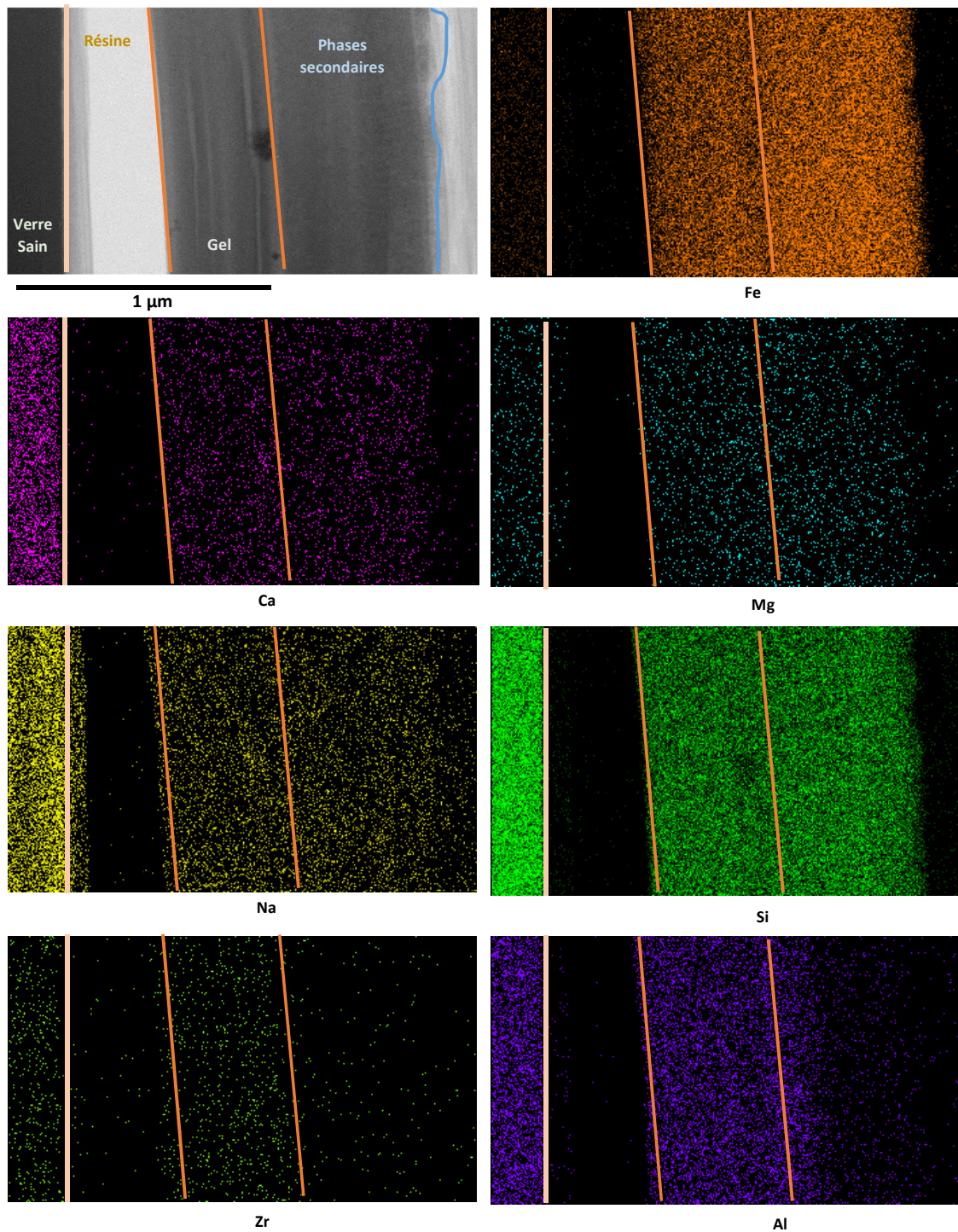


Figure 4.8 – Cartographie d'une lame FIB de la couche d'altération du verre en milieu confiné d'un assemblage Verre – Fer lixivié à 70°C pendant 14 jours. La couche d'altération est détachée du verre sain.

2.4. Impact de la durée de lixiviation

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

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

	Solution initiale	VFe – 14	VFE – 105
Si	15,5 ± 0,5	3,5 ± 0,1	2,5 ± 0,1
B	< 0,5	3,3 ± 0,1	7,5 ± 0,2
Li	< 0,5	1,6 ± 0,1	2,5 ± 0,1
Fe	< 0,5	25,5 ± 0,8	1,7 ± 0,1
Na	930 ± 28	1087 ± 33	1128 ± 34
Ca	389 ± 12	367 ± 11	373 ± 11
Mg	77 ± 2	89 ± 3	85 ± 3
Sr	16,2 ± 0,5	15,4 ± 0,5	15,2 ± 0,5
pH^{20°C}	6,3 ± 0,1	7,1 ± 0,1	7,0 ± 0,1

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

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

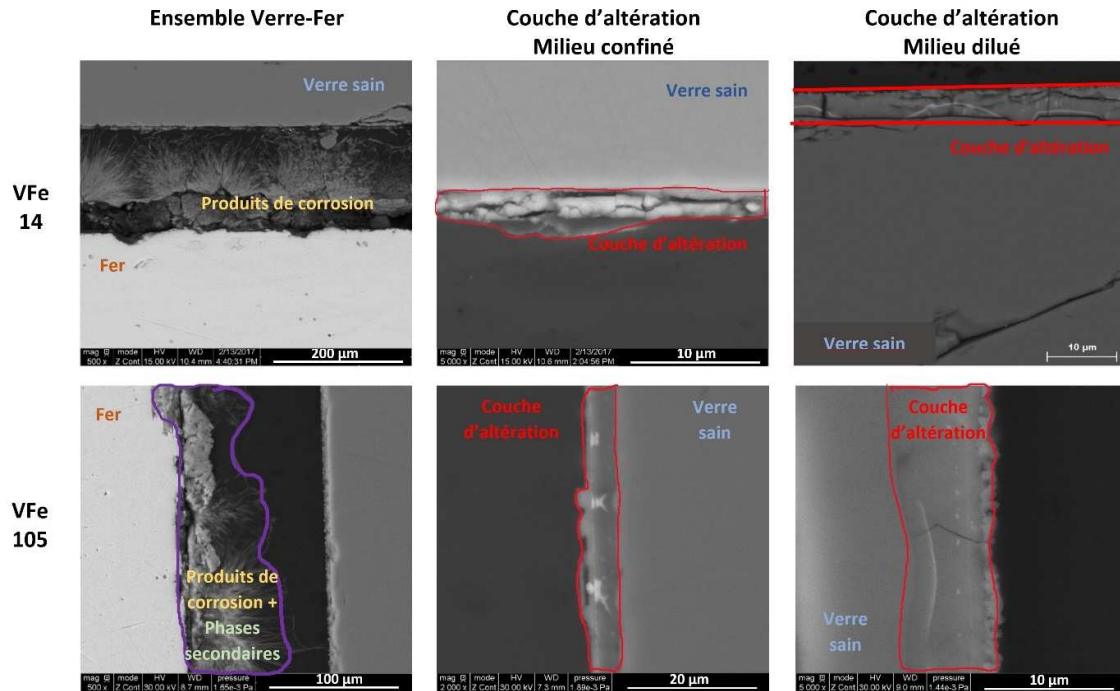
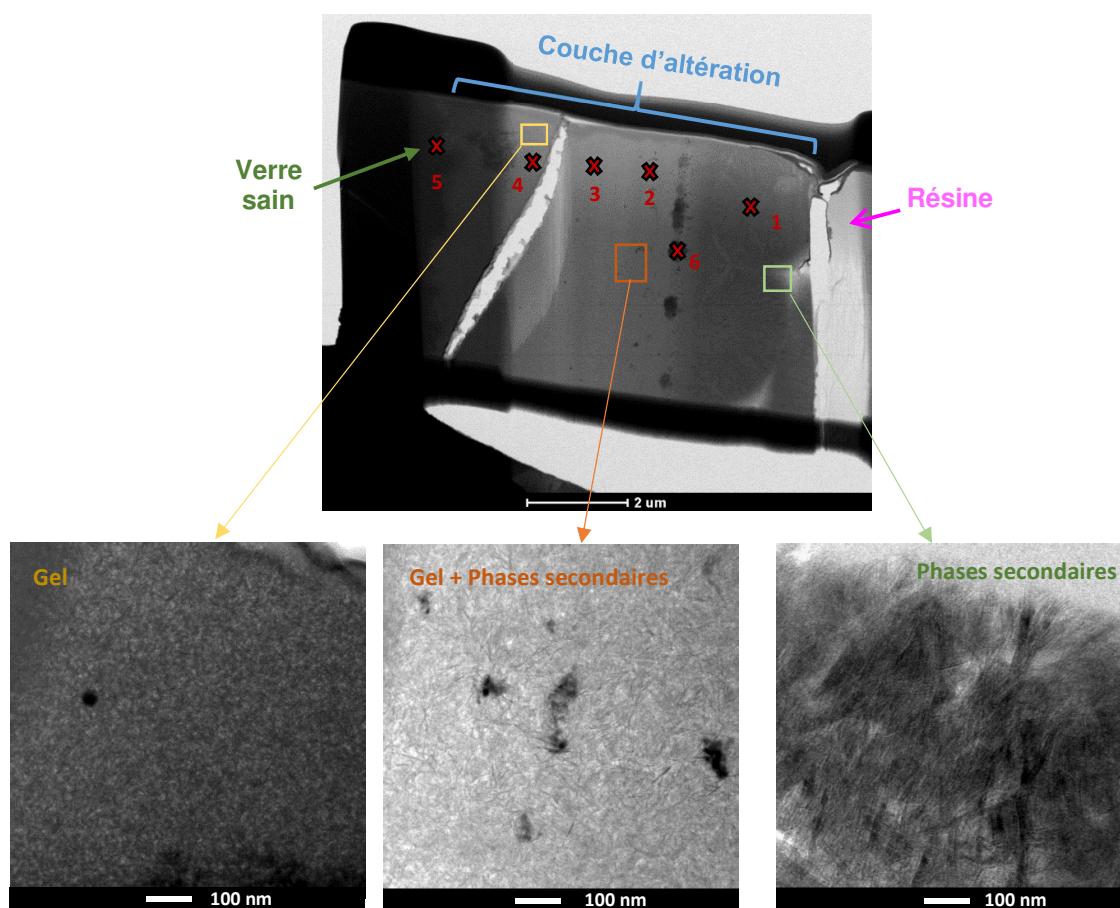


Figure 4.9 – Clichés MEB obtenus en mode BSE des assemblages Verre – Fer pur après 14 jours (VFe – 14) et 105 jours (VFe – 105) de lixiviation à 90°C.

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

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



Élément %.mol	O	Na	Al	Si	Ca	Fe	Zr	P	Nd+Ba+La+ Ce+Cs+(Mo/S)
1	66,7	0,4	3,1	13,1	0,4	12,3	-	-	-
2	68,6	0,2	3,7	15,2	0,87	6,3	1,9	-	0,3
3	66,9	0,4	3,2	17,8	0,9	5,2	0,5	-	0,2
4	66,5	0,1	3,1	21,6	1,3	2,8	0,7	-	0,3
5	62,0	4,9	2,9	23,4	2,3	0,9	1,4	-	1,0
6	65,1	-	1,4	7,9	3,0	3,1	-	11,1	6,4

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

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

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

Échantillon	Milieu confiné	Milieu dilué
VFe 70 – 14	$1,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$	$2,5 \pm 0,4 \mu\text{m}$
VFe 70 – 30	$1,7 \pm 0,3 \mu\text{m}$	$3,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$
VFe 70 – 105	$2,0 \pm 0,4 \mu\text{m}$	$6,0 \pm 0,9 \mu\text{m}$

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

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

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

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

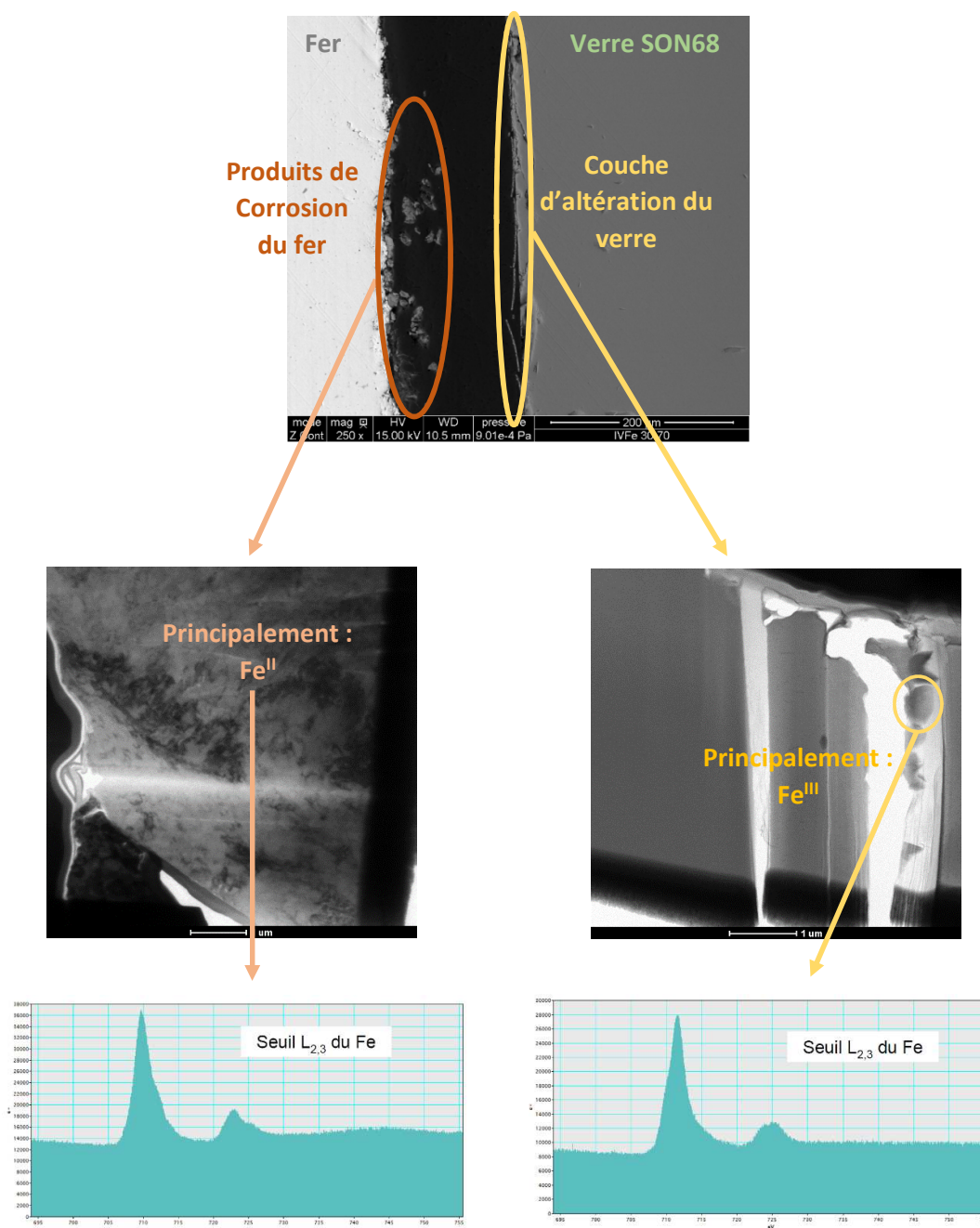


Figure 4.11 – Cliché MEB du milieu confiné de l'assemblage Verre – Fer pur après 30 jours de lixiviation à 70°C dans l'eau du COx (haut). Cliché MET (milieu gauche) d'une lame FIB prélevée de la zone de corrosion de la lame de fer et cliché MET (milieu droite) d'une lame FIB prélevée dans la couche d'altération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

3. Discussion

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

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

3.1. Corrosion de la lame de fer

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

En effet, dans les conditions expérimentales présentées dans cette étude (environnement anoxique et réducteur), le principal produit de corrosion du fer est la sidérite (FeCO_3). Ceci est en bon accord avec les résultats présentés dans la littérature dans des conditions similaires (Neff et al., 2005; Romaine et al., 2013; Saheb et al., 2010). De plus, d'après des échanges avec l'ANDRA (Communication interne CEA-ANDRA), ce produit de corrosion semble être celui attendu en conditions de stockage géologique profond.

D'autre part, dans nos systèmes, le principal carbonate de calcium qui précipite est l'aragonite (CaCO_3) avec un système cristallin orthorhombique (De La Pierre et al., 2014). Si on s'intéresse de plus près aux carbonates de calcium, ils peuvent cristalliser sous différentes structures cristallines dont la calcite, l'aragonite, et la vaterite. L'aragonite peut cristalliser à des températures supérieures à 50°C et semble être plus stable que d'autres carbonates de calcium (Wray et Daniel 1957), ce qui est cohérent au vu des conditions expérimentales utilisées dans cette étude (température de lixiviation de 90°C). De plus, la formation de ce minéral est cohérent avec les résultats obtenus par modélisation chimie-transport présentés par M. Odorowski sur l'altération du combustible irradié dans l'eau du COx et en présence d'une lame de fer (Odorowski, 2015). Le modèle prédit une légère augmentation locale du pH autour de la lame de fer, favorisant ainsi la précipitation de ce minéral. L'aragonite peut être aussi favorisée par la présence de concentrations élevées en ions Mg^{2+} , élément présent dans l'eau du COx synthétique (Boyd et al., 2014; De Choudens-Sánchez and González, 2009).

Avec les techniques d'analyse utilisées dans cette étude, deux phases n'ont pas pu être identifiées. La formation d'autres oxydes, oxo-hydroxydes ou carbonates de fer ne peut pas être écartée. En effet, dans des conditions de corrosion similaires, la chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) peut aussi précipiter

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

3.2. La couche d'altération du verre

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

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

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

3.2.2. Altération du verre au cours du temps

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

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

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

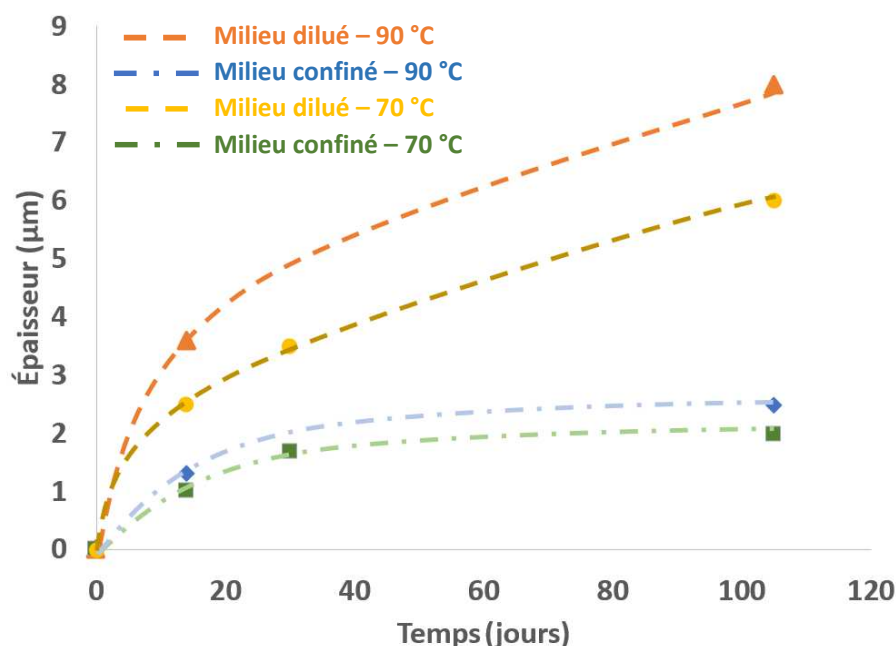


Figure 4.12 – Évolution de l'épaisseur de la couche d'altération du verre au cours du temps (jusqu'à 105 jours de lixiviation) dans le milieu confiné et dilué des assemblages Verre – Fer pour des températures de lixiviation de 70 et 90°C. Les formes des courbes ont été obtenues en supposant une chute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

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

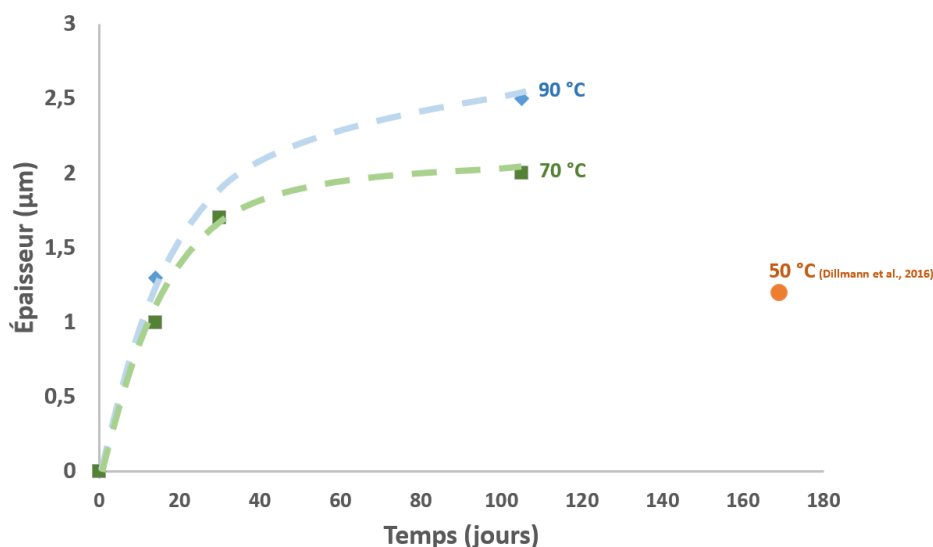


Figure 4.13 – Évolution de l'épaisseur de la couche d'altération du verre au cours du temps d'après notre étude (jusqu'à 105 jours de lixiviation) dans le milieu confiné des assemblages Verre – Fer pur pour des températures de lixiviation de 70 et 90°C. Comparaison avec les résultats obtenus par Dillmann et al. à 50°C dans des conditions similaires (Dillmann et al., 2016). Les formes des courbes ont été obtenues en supposant une chute de l'altération du verre (Vienna et al., 2013). Les traits en pointillés sont ajoutés à titre illustratif pour guider le lecteur.

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

3.2.3. Incorporation du fer dans la couche d'altération

Les propriétés passivantes du gel généralement décrites dans des milieux d'altération simples peuvent diminuer à cause d'une incorporation du fer ou de magnésium (Rebiscoul et al., 2004). Cet effet peut s'expliquer soit par la précipitation de phases secondaires nanométriques dans les pores du gel ou l'incorporation de ces deux éléments dans la structure de la couche d'altération du verre en compensateur de charge AlO_4^- et ZrO_6^{2-} , comme dans le cas du calcium (Chave et al., 2011; Mercado-Depierre et al., 2013; Thien et al., 2012). Dans des études précédentes, dans des conditions similaires à celles présentées dans cette étude, dans lesquelles deux monolithes de verre SON68 sont séparés par une source de fer et altérés dans l'eau du COx, il a été observé que l'incorporation du fer dans la couche d'altération du verre est due à la pénétration de précipités Fe-Si dans les pores du gel (Dillmann et al., 2016). Ceci a été confirmé par une autre étude récente lors de l'altération d'un verre SON68 en présence de fer et d'argile du Callovo-Oxfordien, indiquant la présence de silicates de fer dans la couche d'altération du verre (Carriere, 2017). Enfin, dans une autre étude, lors de l'altération d'un verre simplifié ISG (verre à 6 oxydes) dans une solution d'eau pure et avec des ajouts constants en FeCl_2 , deux phénomènes ont plutôt été proposés pour expliquer cette incorporation : une

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

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

De plus, bien que la lixiviation des assemblages Verre – Fer ait été réalisée dans un milieu réducteur et anoxique, le degré d'oxydation du fer dans la couche d'altération du verre est principalement au degré III, comme dans le verre sain (Ricol, 1995). Cependant, étant donné que les teneurs en fer sont plus élevées dans la couche d'altération que dans le verre sain, il est donc nécessairement apporté par une source extérieure et ne peut provenir que du verre sain. Toutefois, il a aussi été observé dans d'autres études le même degré d'oxydation III du fer dans la couche d'altération du verre (Carriere, 2017). En effet, il a été proposé que les ions Fe^{II} provenant de la solution pénètrent dans les pores du gel et que parallèlement, l'oxydation locale du Fe^{II} en Fe^{III} soit associée à la réduction de l'eau en H_2 (réaction de Schikorr, (Schikorr, 1933)).

3.3. Précipitation des phases secondaires

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

3.3.1. Silicate de magnésium

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

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

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

3.3.2. Silicates de fer

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

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

Dans un milieu anoxique et réducteur, la corrosion du fer se traduit par un relâchement de fer en solution au degré d'oxydation II. Cependant, d'après les résultats préliminaires en EELS, le fer se trouve au degré d'oxydation III dans les phases secondaires. Comme présenté dans la **section 3.2.3**, l'oxydation du fer ($\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$) pourrait s'expliquer par la réaction de Schikorr, lors de la réduction de l'eau en H_2 . Ceci peut donc induire la formation de silicates de fer (Fe^{III}) ou la formation de silicates de fer mixte ($\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}$).

Dans la littérature, la précipitation de silicates de fer est observée dans toutes les expériences contenant une source de fer dans une gamme de température de 50 à 90°C. Ces silicates sont localisés principalement à la surface du gel d'altération ou proche des produits de corrosion du fer, et dans certains cas dans les pores du gel. Dans une étude récente, en utilisant un verre simple à 6 oxydes (ISG) altéré dans une solution contenant du FeCl_2 , ces silicates de fer ont été identifiés comme des phyllosilicates faisant partie du groupe des smectites (Aréna et al., 2017; Burger et al., 2013; Schlegel et al., 2016). D'autre part, lors de l'altération du verre SON68 en présence d'une source de fer (Dillmann et al., 2016) ou en présence simultanée de fer et d'argile du Callovo-Oxfordien (Carriere, 2017), la nontronite $((\text{CaO}_{0,5}, \text{Na})_{0,3}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ est systématiquement observée et la greenalite $((\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}})_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH}_4)$ a été plus précisément caractérisée en présence de fer uniquement (Dillmann et al., 2016).

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

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

4. Bilan et conclusion du chapitre 4

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

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

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

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

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

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

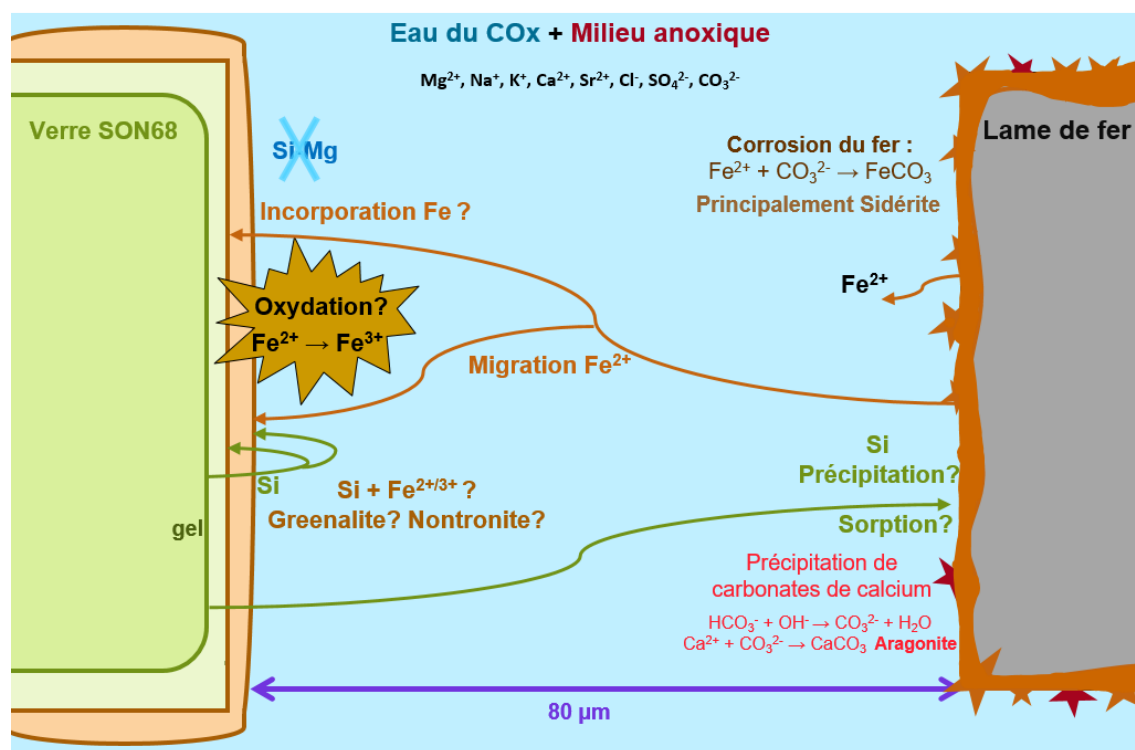


Figure 4.14 – Représentation schématique des mécanismes mis en jeu lors de l'altération du verre en présence d'une source de fer. Le milieu représenté est le milieu confiné entre le verre et le fer dont la séparation est d'environ 80 μm . Deux phases secondaires similaires Fe-Si ont été mises en évidence à 70 et 90°C, ainsi qu'une phase secondaire complémentaire à 90°C (non représentée dans ce schéma).

L'effet de l'environnement sur l'altération d'un verre de référence SON68 non radioactif a donc été étudié dans ce chapitre. Cependant, l'irradiation du verre pourrait aussi avoir un impact sur son altération et la corrosion des différents matériaux utilisés dans le concept du stockage géologique profond, du fait de la radiolyse de l'eau et de la formation d'espèces en solution venant perturber les équilibres d'oxydo-réduction. Ceci fait l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

5. Références – Chapitre 4

- Aréna, H., Godon, N., Rebiscoul, D., Frugier, R., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M., Mestre, J.P., 2017. Impact of iron and magnesium on glass alteration: Characterization of the secondary phases and determination of their solubility constants. *Applied Geochemistry* 82, 119-133.
- Aréna, H., Godon, N., Rebiscoul, D., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M., Mestre, J.P., 2018. Impact of Fe, Mg and Ca elements on glass alteration: Interconnected processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* submitted.
- Boyd, V., Yoon, H., Zhang, C., Oostrom, M., Hess, N., Fouke, B., Valocchi, A.J., Werth, C.J., 2014. Influence of Mg^{2+} on $CaCO_3$ precipitation during subsurface reactive transport in a homogeneous silicon-etched pore network. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 135, 321-335.
- Brossel, M., 2017. Compréhension des mécanismes d'intégration du fer dans la couche d'altération du verre nucléaire - impact sur ses propriétés de transport et sa stabilité, Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB). Evry-Val - D'Essonne, Université Paris-Saclay.
- Burger, E., Rebiscoul, D., Bruguier, F., Jublot, M., Lartigue, J.E., Gin, S., 2013. Impact of iron on nuclear glass alteration in geological repository conditions: A multiscale approach. *Applied Geochemistry* 31, 159-170.
- Carriere, C., 2017. Influence de la corrosion du fer sur les processus d'altération du verre: approche analytique multi-échelle, Physique et Chimie des matériaux. Pierre et Marie Curie - Sorbonne Université.
- Chave, T., Frugier, P., Gin, S., Ayrat, A., 2011. Glass-water interphase reactivity with calcium rich solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 75, 4125-4139.
- Chomat, L., Bouyer, F., Gin, S., Roux, S., 2012. Effect of leaching-driven flow on the alteration kinetics of an ideal crack in SON68 glass. *Journal of Nuclear Materials* 426, 160-172.
- De Choudens-Sánchez, V., González, L., 2009. Calcite and Aragonite Precipitation Under Controlled Instantaneous Supersaturation: Elucidating the Role of $CaCO_3$ Saturation State and Mg/Ca Ratio on Calcium Carbonate Polymorphism. *Journal of Sedimentary Research* 79, 363-376.
- De La Pierre, M., Carteret, C., Maschio, L., Andre, E., Orlando, R., Dovesi, R., 2014. The Raman spectrum of $CaCO_3$ polymorphs calcite and aragonite: A combined experimental and computational study. *Journal of Chemical Physics* 140.
- Debure, M., 2012. Etude de la dissolution de verres borosilicatés en présence de minéraux magnésiens modèles représentatifs des minéraux de l'argilite du Callovo-Oxfordien. Ecole Nationale supérieure des mines de Paris.
- Dillmann, P., Gin, S., Neff, D., Gentaz, L., Rebiscoul, D., 2016. Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 172, 287-305.
- Fleury, B., Godon, N., Ayrat, A., Gin, S., 2013. SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation. *Journal of Nuclear Materials* 442, 17-28.
- Gin, S., Mestre, J.P., 2001. SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. *Journal of Nuclear Materials* 295, 83-96.

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

Hanesch, M., 2009. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International* 177, 941-948.

Inagaki, Y., Sakai, A., Furuya, H., Idemitsu, K., Arima, T., Banba, T., Maeda, T., Matsumoto, S., Tamura, Y., 1996. Effects of Redox Conditions of Water on Pu and Cm Leaching from Waste Glass. *MRS Proceedings* 465, 213.

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

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

Mercado-Depierre, S., Angeli, F., Frizon, F., Gin, S., 2013. Antagonist effects of calcium on borosilicate glass alteration. *Journal of Nuclear Materials* 441, 402-410.

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

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

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

Neff, D., 2003. Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols Université de Technologie de Compiègne.

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

Odorowski, M., 2015. Etude de l'altération de la matrice (U,Pu)O₂ du combustible irradié en conditions de stockage géologique : Approche expérimentale et modélisation géochimique, Hydrologie et hydrogéologie quantitatives. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

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

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

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

Rebiscoul, D., Frugier, P., Gin, S., Ayral, A., 2005. Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration. *Journal of Nuclear Materials* 342, 26-34.

Rebiscoul, D., Van der Lee, A., Rieutord, F., Né, F., Spalla, O., El-Mansouri, A., Frugier, P., Ayral, A., Gin, S., 2004. Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier. *Journal of Nuclear Materials* 326, 9-18.

Ricol, S., 1995. Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles, *Chimie inorganique*. Université Pierre et Marie Curie.

Romaine, A., Sabot, R., Jeannin, M., Necib, S., Refait, P., 2013. Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 degrees C. *Electrochimica Acta* 114, 152-158.

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

Schikorr, G., 1933. Über Eisen(II)-hydroxyd und ein ferromagnetisches Eisen(III)-hydroxyd. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 212, 33-39.

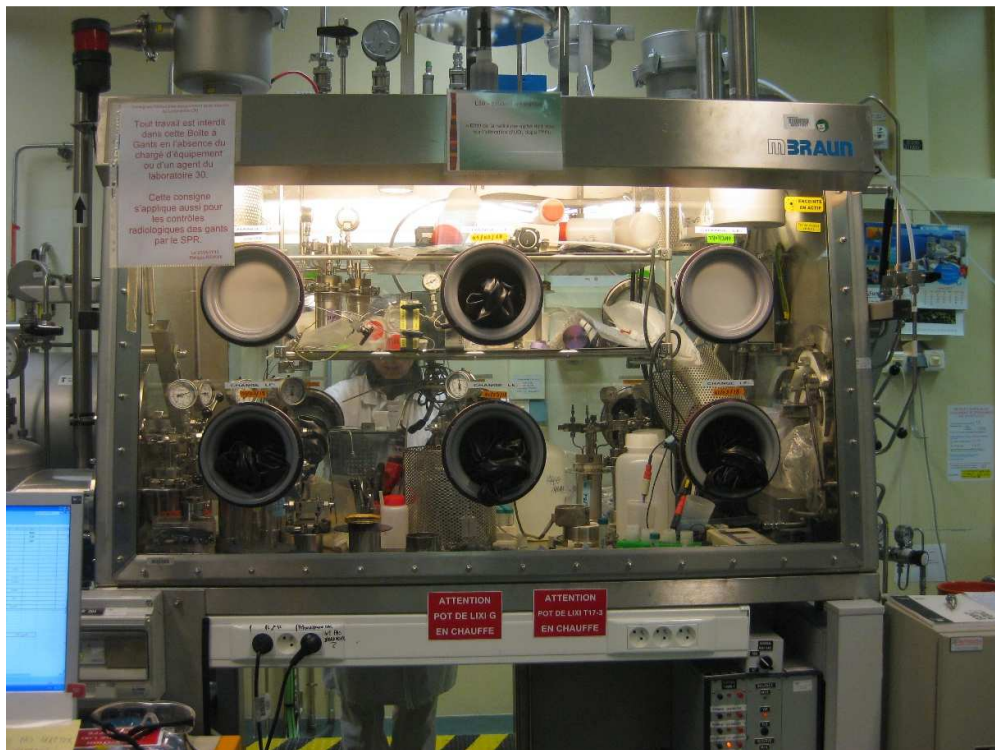
Schlegel, M.L., Martin, C., Brucker, F., Bataillon, C., Blanc, C., Chorro, M., Jollivet, P., 2016. Alteration of nuclear glass in contact with iron and claystone at 90°C under anoxic conditions: Characterization of the alteration products after two years of interaction. *Applied Geochemistry* 70, 27-42.

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

Vienna, J.D., Ryan, J.V., Gin, S., Inagaki, Y., 2013. Current Understanding and Remaining Challenges in Modeling Long-Term Degradation of Borosilicate Nuclear Waste Glasses. *Int. J. Appl. Glass Sci.* 4, 283-294.

Chapitre 5

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



Boîte à gants inertée du laboratoire L30 à DHA - Atalante

1. Introduction

En conditions de stockage, le verre et son environnement proche (l'eau du COx, les enveloppes métalliques) seront aussi soumis à l'irradiation issue de la décroissance des radionucléides confinés dans la matrice vitreuse. On a vu dans les chapitres précédents que la chimie de la solution peut impacter fortement l'altération du verre : c'est le cas du magnésium apporté par l'eau du COx, ainsi que du fer provenant de la corrosion anoxique du surconteneur métallique. De la même façon, on peut penser que la présence des espèces radiolytiquement formées par radiolyse de l'eau pourrait changer les cinétiques, voire les mécanismes, d'altération du verre déjà décrits.

Lorsque l'eau est soumise à une irradiation α , β ou γ , la molécule d'eau se décompose en nouvelles espèces chimiques selon un mécanisme appelé radiolyse (Ferradini and Jay-Gerin, 1999). La radiolyse de l'eau conduit, via un jeu de réactions chimiques, à la production d'espèces radicalaires, d'espèces ioniques et d'espèces moléculaires, dont H_2O_2 (Meesungnoen et al., 2002). La nature et la concentration de ces espèces dépend du rayonnement, de la composition de l'eau (eau pure, eau environnementale, pH associé), ainsi que des conditions environnantes (milieu aéré ou anoxique par exemple) (Burns et al., 1982; Kanda et al., 1996). Ces espèces sont très réactives et la plupart sont rapidement consommées, en particulier les radicaux et les ions. Certaines demeurent plus stables en solution, tel que H_2O_2 , et peuvent interagir avec les solides en présence.

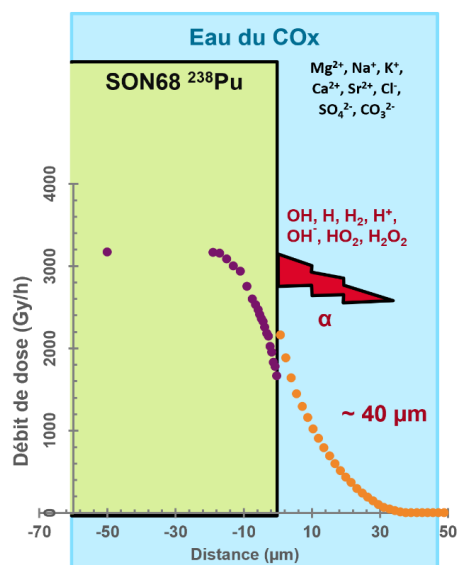


Figure 5.1 – Schéma représentant les espèces radiolytiques susceptibles de se former dans l'eau du COx sous irradiation α . Le profil du débit de dose du verre SON68 ^{238}Pu utilisé dans cette étude à la surface verre/solution est précisé d'après S. Mougnaud et al. (Mougnaud et al., 2015).

En conditions de stockage, il est attendu que la radioactivité α soit prédominante lorsque l'altération aqueuse du verre débutera. D'après une simulation du dépôt d'énergie à l'interface verre/eau à l'aide du code MCNPX (**Figure 5.1**), l'irradiation α est localisée dans une couche d'environ 40 μm d'épaisseur autour du monolithe de verre, et décroît exponentiellement en fonction de la distance (Mougnaud et al., 2015). Dans cette zone, les rendements primaires¹ des espèces formées par

¹ La formation de chacune des espèces formées par radiolyse de l'eau est quantifiée par le rendement radicalaire et moléculaire primaire, exprimé dans le système international en $mol.J^{-1}$ mais plus généralement en nombre de molécules d'espèces primaires pour 100 eV d'énergie absorbée.

radiolyse peuvent dépendre de la composition de l'eau. Cependant, une étude sur le vieillissement de l'eau du COx sous irradiation γ (dose 0,05 kGy.h⁻¹ et 0,5 kGy.h⁻¹) pendant 365 jours à 90°C a montré que la composition de cette eau reste stable au cours du temps. Néanmoins, les radicaux produits par radiolyse peuvent réagir avec les espèces en solution et former de nouvelles espèces comme des oxalates, ou formiates, du fait de la présence initiale de carbonates, ou encore des espèces radicalaires ou ioniques en présence de chlorures (Cai et al., 2001; Kelm et al., 1999)

Des études précédentes sur différents matériaux (dont le combustible ou le fer) ont montré que l'espèce radiolytique H₂O₂ est une des espèces qui peut contribuer le plus, du fait de son pouvoir oxydant, à la dissolution de ces solides (Ekeröth et al., 2006; Kolthoff and Medalia, 1949; Odorowski, 2015). Le rendement primaire¹ α de cette espèce est de 0,98 molécules pour 100 eV d'énergie déposée (Rolland, 2012). La production de H₂O₂ dépend de l'activité de l'échantillon et également de la présence d'oxygène (milieu aéré ou anoxique). Il convient donc de connaître son effet sur l'altération du verre.

Dans ce chapitre, l'influence de l'irradiation sur l'altération du verre SON68, tenant compte de l'environnement de stockage, est étudiée en utilisant deux approches : la première se focalise sur l'influence de l'espèce radiolytique H₂O₂ sur l'altération d'un verre SON68 non radioactif (encadré 1 sur la **Figure 5.2**), la seconde sur l'effet de l'irradiation α d'un verre dopé en ²³⁸Pu en présence de fer (encadré 2 sur la **Figure 5.2**).

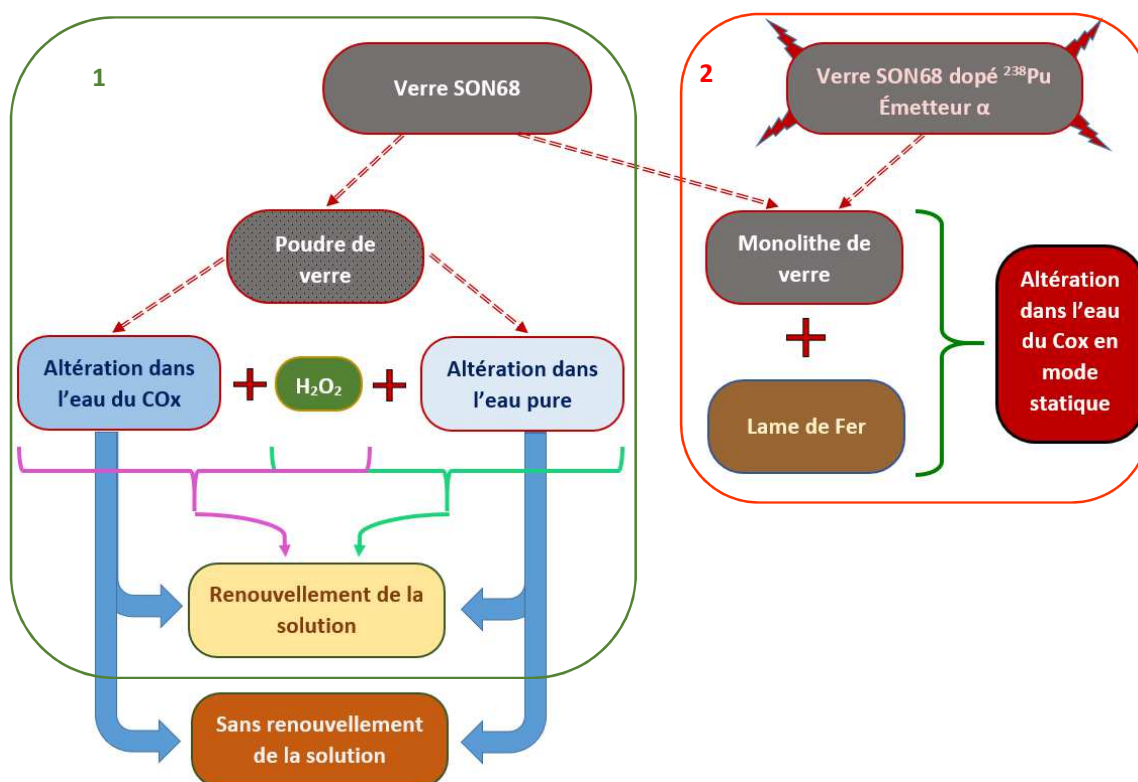


Figure 5.2 – Représentation schématique de la démarche expérimentale pour l'étude de l'altération d'un verre nucléaire en conditions proche du stockage. L'encadré vert représente les expériences réalisées sur l'influence de H₂O₂ lors de l'altération d'un verre SON68 non radioactif, et l'encadré rouge représente les expériences réalisées sur un verre dopé ²³⁸Pu.

2. Altération du verre SON68 en présence de H_2O_2

Différentes expériences de lixiviation du verre SON68 ont été menées dans l’eau du COx à 70°C en mode pseudo-dynamique (rapport du débit de l’eau sur surface du verre de l’ordre de $4.10^{-7} \text{ m.j}^{-1}$) pendant plusieurs mois avec des rajouts réguliers d’eau du COx (solution nominale ou solution dopée en magnésium à 685 mg.L^{-1}) et de H_2O_2 concentré, afin de maintenir la concentration de cette espèce proche à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Il est à noter que cette concentration reste largement supérieure à celle attendue en situation de stockage, entre 10^{-6} et $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (Mougnaud, 2016; Rolland, 2012). Toutes les expériences ont été réalisées dans des conteneurs Savillex® en PFA entourés d’aluminium et contenus dans un Savillex® opaque afin de limiter la dismutation de H_2O_2 par la lumière (**Chapitre 2, section 3.2.2.**). Dans ce cas, seul le verre SON68-TC42 a été utilisé pour ces expériences et les résultats obtenus seront comparés à ceux présentés dans le **Chapitre 3**, en absence de H_2O_2 .

L’altération du verre est suivie régulièrement par dosage de la solution des éléments traceurs de l’altération du verre via différentes techniques (ICP-AES, spectroscopie UV-visible, chromatographie ionique). H_2O_2 est également dosé régulièrement par spectroscopie UV-visible (méthode de Ghormley). La morphologie de la pellicule d’altération formée dans de telles conditions est ensuite caractérisée par microscopie électronique à la fin des expériences (MEB, MET).

2.1. Cinétiques d’altération du verre

Une expérience préliminaire a été réalisée sur la cinétique de dismutation du peroxyde d’hydrogène à 70°C dans l’eau du COx. Nous en avons déduit que la fréquence des ajouts nécessaires pour maintenir la concentration de cette espèce entre 10^{-3} et $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le système devait être de 7 jours. Cependant, lors des expériences en présence de verre, après 7 jours de lixiviation, il a été constaté que la concentration de H_2O_2 atteignait la limite de détection en utilisant la méthode de Ghormley ($< 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) : H_2O_2 est consommé plus rapidement en présence de verre, toutes choses égales par ailleurs (ceci sera discuté à la fin de cette section). Il a donc été choisi de faire deux ajouts par semaine de H_2O_2 pour la suite des expériences en présence de verre afin de maintenir une concentration de cette espèce constamment supérieure à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tous les résultats d’analyse des solutions sont présentés dans l’**Annexe 3**. Pour rappel, l’évolution de la concentration des éléments traceurs de l’altération (bore, lithium et sodium) permet de suivre les cinétiques d’altération du verre en calculant les pertes de masse normalisées. Étant donné qu’elles présentent globalement la même évolution, seuls les résultats issus de l’analyse du bore sont présentés dans la suite de ce chapitre.

Tout d’abord, les résultats obtenus en eau pure en présence (H_2O_2 EP) et absence (EP-S et EP-R) de peroxyde d’hydrogène sont comparés. Les évolutions temporelles de la perte de masse normalisée du verre sont présentées dans la **Figure 5.3**. Il est ainsi possible d’observer que les relâchements en bore sont similaires pour les différents systèmes en eau pure. Ainsi, aux incertitudes près, les vitesses résiduelles calculées à partir de ces données sont semblables dans les trois cas, de l’ordre de $2,5.10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (**Tableau 5.1**). Ceci nous montre donc que H_2O_2 n’a pas d’influence sur l’altération du verre en eau pure, bien qu’il soit consommé plus vite en présence de verre.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux présentés par S. Rolland dans lesquels la présence de peroxyde d’hydrogène (entre 10^{-2} et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) ne semble pas perturber les propriétés protectrices du gel formé lors de l’altération d’un verre borosilicaté simplifié (5 oxydes) en eau pure (Rolland, 2012).

Plusieurs explications peuvent appuyer ces résultats. Dans ces conditions, la précipitation de peroxyde de calcium qui pourrait changer les propriétés protectrices du gel n’est pas possible compte tenu du pH de l’expérience (pH $\approx$ 9,3), la précipitation de peroxyde de calcium n’étant possible que pour un pH hyperalcalin d’environ 13 (Bouniol et al., 1999). De plus, il a été montré que le potentiel d’oxydoréduction a peu d’effet sur l’altération des verres dans ces conditions (eau pure) (Jantzen, 1992). Même si H_2O_2 a un pouvoir oxydant, il est de ce fait logique qu’il n’impacte pas l’altération du verre dans l’eau pure.

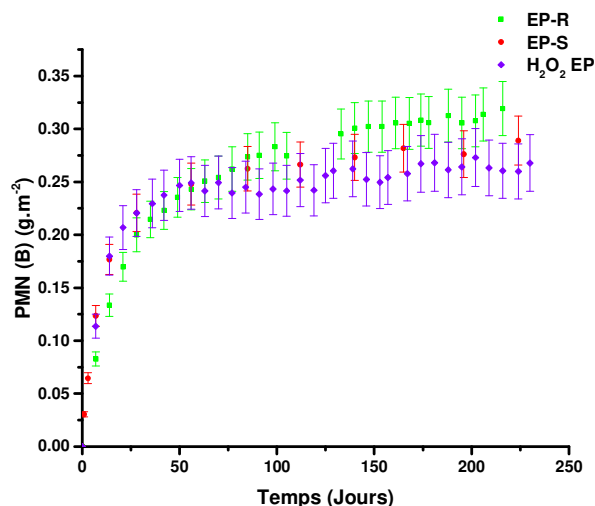


Figure 5.3 – Évolution de la perte de masse normalisée du verre calculée à partir du bore pour les expériences EP-R, EP-S et H_2O_2 EP dans lesquelles le verre SON68 est altéré dans l’eau du COx en mode statique à 70°C.

Vitesse d’altération ($g.m^{-2}.j^{-1}$)		r_B	r_{Li}	r
EP-S	Entre 85 et 224 jours	$(1,7 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ (PR = 0,93)	$(2,0 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ (PR = 0,97)	$(1,9 \pm 0,4) \times 10^{-4}$
EP-R	Entre 85 et 216 jours	$(3,0 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ (PR = 0,94)	$(3,2 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ (PR = 0,93)	$(3,1 \pm 0,6) \times 10^{-4}$
H_2O_2 EP	Entre 85 et 230 jours	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ (PR = 0,95)	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ (PR = 0,97)	$(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-4}$

Tableau 5.1 – Vitesse résiduelle d’altération du verre SON68 calculée à partir du bore, r_B , et du lithium, r_{Li} , et valeur moyenne r en $g.m^{-2}.j^{-1}$ dans l’eau pure à 70°C. Le coefficient de corrélation linéaire de Pearson est présenté pour chaque vitesse d’altération calculée (PR).

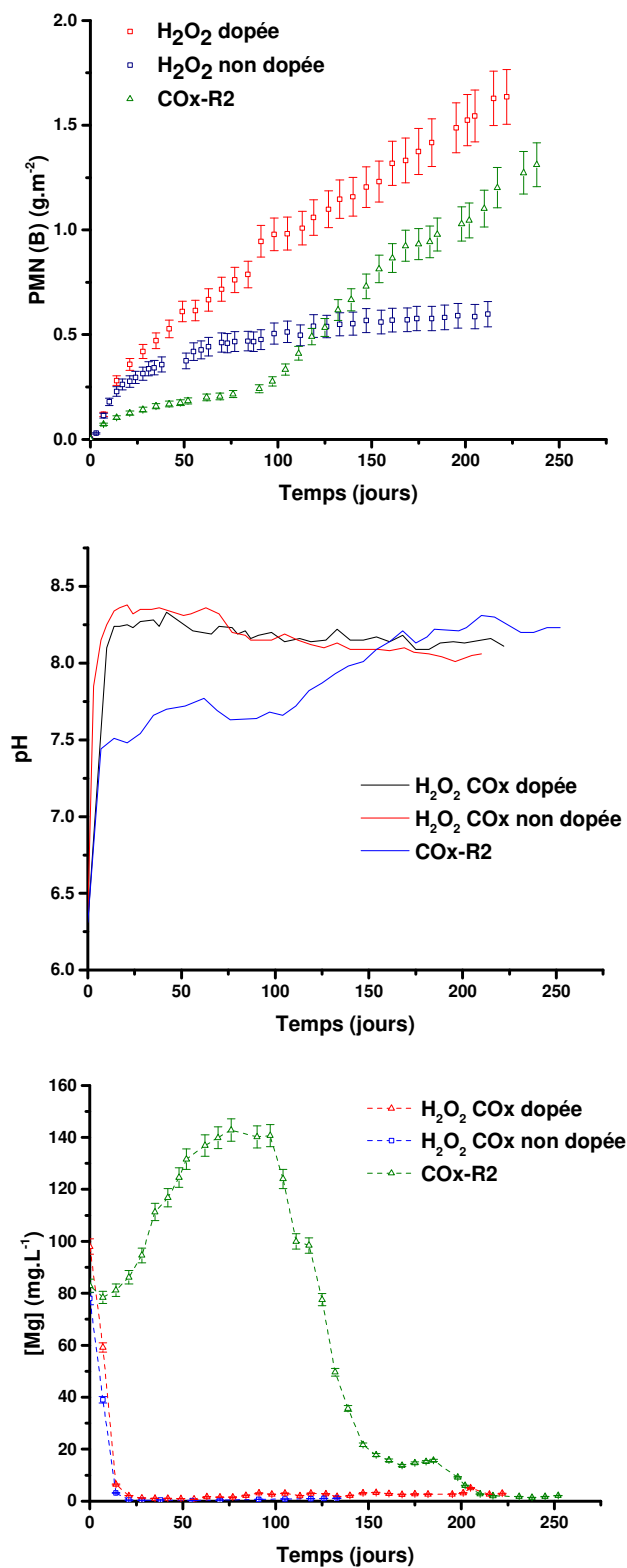


Figure 5.4 – Évolution des pertes de masse normalisées en bore (haut), du pH (milieu) et de la concentration en magnésium (bas) au cours du temps pour les expériences H_2O_2 COx dopée, H_2O_2 COx non dopée et COx-R2.

Néanmoins, une comparaison entre les résultats obtenus dans l'eau du COx en présence et absence de H_2O_2 a été faite afin d'observer le comportement du verre quand la concentration en H_2O_2 est assez élevée et l'apport de magnésium continu. La **Figure 5.4** présente les évolutions au cours du temps des pertes de masse normalisées en bore, du pH du lixiviat et de la concentration en magnésium.

Contrairement à ce qui a été observé dans l'eau pure, la présence de H_2O_2 modifie l'altération du verre dans l'eau du COx. En effet, l'évolution de la perte de masse normalisée en bore se stabilise très rapidement lors de l'utilisation de l'eau du COx dopée en magnésium (H_2O_2 dopée) et non dopée en magnésium (H_2O_2 non dopée). De même, le pH se stabilise à une valeur de 8,2 - 8,3 dès les premiers jours d'altération alors que le magnésium est plus rapidement consommé (dès le premier jour pour l'expérience H_2O_2 COx non dopée). Dans un premier temps, on peut se demander pourquoi dans ces expériences le pH augmente dès le début.

Cette augmentation plus importante du pH pourrait s'expliquer, d'une part, par la décomposition de H_2O_2 dans la solution. Ceci entraînerait la formation de HO^- dans la solution et ainsi favoriserait l'augmentation du pH (Hiroki and LaVerne, 2005). D'autre part, la seule différence entre les expériences en présence et absence de H_2O_2 est le dispositif expérimental (Saville[®] PFA vs réacteur étanche en acier inoxydable). Étant donné que ce type de conteneur n'est pas étanche aux gaz, cette différence de pH pourrait s'expliquer par un échange de CO_2 entre la solution et l'atmosphère, induisant ainsi une diminution de la teneur en carbonates dans la solution et une augmentation du pH. Ceci a été confirmé en faisant des calculs d'équilibre thermochimique à partir du logiciel CHESS (base de données ThermoChimie ANDRA) (Giffaut et al., 2014; Van der Lee, 1998; Van der Lee et al., 2003), dans lesquels une diminution des espèces carbonatées entraîne une augmentation du pH de la solution. De plus, ceci est en bon accord avec l'expérience en eau du COx réalisée en mode statique (COx-S) au cours de laquelle le pH se stabilise à une valeur proche de 8,2 dès les premiers jours d'altération. On peut donc penser que la différence de pH entre les expériences en présence et en absence de H_2O_2 peut être principalement due au dispositif expérimental.

Vitesse d'altération ($g.m^{-2}.j^{-1}$)		r_B	r_{Li}	r
COx-S	Entre 85 et 224 jours	$(3,7 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ (PR = 0,98)	$(4,8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ (PR = 0,99)	$(4,3 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
H_2O_2 COx non dopée	Entre 119 et 212 jours	$(6,0 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ (PR = 0,99)	ND	$(6,0 \pm 0,4) \times 10^{-4}$
COx-R2	Entre 150 et 238 jours	$(6,2 \pm 0,4) \times 10^{-3}$ (PR = 0,99)	$(6,8 \pm 0,4) \times 10^{-3}$ (PR = 0,99)	$(6,5 \pm 0,4) \times 10^{-3}$
H_2O_2 COx dopée	Entre 150 et 238 jours	$(6,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ (PR = 0,99)	$(6,5 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ (PR = 0,99)	$(6,35 \pm 0,2) \times 10^{-3}$

Tableau 5.2 – Vitesse résiduelle d'altération du verre SON68 calculée à partir du bore, r_B , et du lithium, r_{Li} , et valeur moyenne r en $g.m^{-2}.j^{-1}$ dans l'eau du COx à 70°C selon l'expérience prise en compte. Le coefficient de corrélation linéaire de Pearson est présenté pour chaque vitesse d'altération calculée (PR). « ND » représente les données non déterminées.

Les vitesses résiduelles ont été comparés à celles présentées dans le **Chapitre 3** lors de l'altération du verre en eau du COx. On peut voir que les vitesses d'altération du verre en mode pseudo-dynamique

en présence et absence de H_2O_2 sont du même ordre de grandeur (d'environ $6,4 \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). En mode pseudo-dynamique avec une eau du COx non dopée et en présence de H_2O_2 , la vitesse d'altération du verre est légèrement supérieure à celle obtenue en mode statique, mais reste toujours au même ordre de grandeur. Ceci est sûrement dû à une faible augmentation de la quantité de magnésium disponible en solution liée au renouvellement de la solution. Ces faibles différences nous montrent donc que la présence en H_2O_2 ne semble globalement pas avoir une influence sur la vitesse d'altération du verre.

2.2. Morphologie de la couche d'altération

À la fin de chaque expérience, la poudre de verre a été observée au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope électronique en transmission (MET), couplés à des analyses EDS. Des analyses supplémentaires ont été réalisées par DRX. Cependant, celles-ci ne sont pas présentées en raison de l'absence de pic(s), du fait de la faible cristallinité des minéraux formés.

L'observation directe des grains altérés dans les expériences en eau pure, en présence ou absence de H_2O_2 , montrent une faible quantité de phyllosilicates formés de façon uniforme à la surface des grains de verre, usuellement observés (Frugier et al., 2008; Gin et al., 2013; Mitsui and Aoki, 2001). Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus sur les analyses de solution, dans lesquelles aucune différence de composition n'est observée en présence ou absence de H_2O_2 en eau pure.

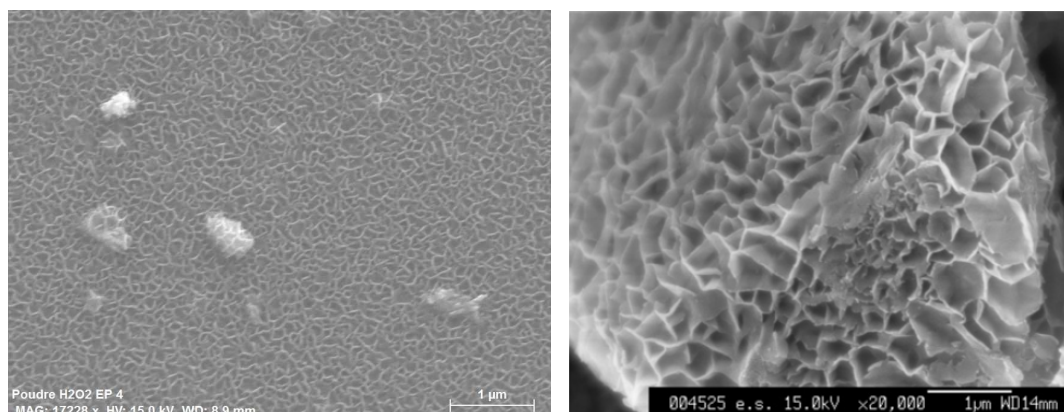


Figure 5.5 – Observation directe d'un grain de verre SON68 altéré en présence de H_2O_2 dans l'eau pure à 70°C pendant 230 jours (gauche). Observation directe d'un grain de verre SON68 altéré dans l'eau pure à 90°C pendant 673 jours d'après P. Jollivet (Jollivet et al., 2012) (droite).

Sur les grains altérés en présence de H_2O_2 et avec un renouvellement de la solution en eau du COx dopée en magnésium, la formation de phyllosilicates à la surface du verre a été mise en évidence. Des zones enrichies en magnésium ont été observées (**Figure 5.6**), sûrement en raison d'une précipitation locale plus importante de ces phases. Ceci est en bon accord avec les résultats des analyses de solution pour lesquelles le magnésium est totalement consommé et le pH est favorable à la précipitation de ces phases dès le début de l'expérience. Cette consommation en magnésium peut donc être attribuée à la précipitation de silicates magnésiens, comme décrit dans le **Chapitre 3**.

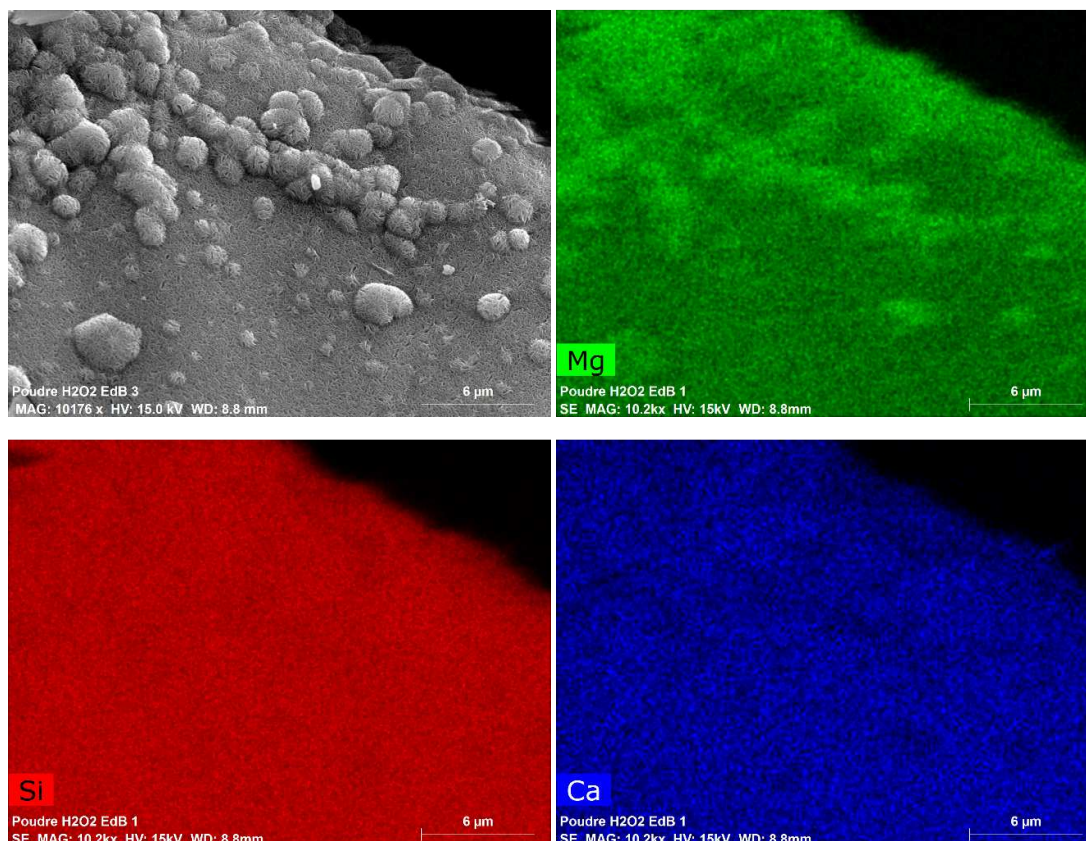


Figure 5.6 – Observation directe d'un grain de verre SON68 altérée dans l'eau du COx et en présence de peroxyde d'hydrogène à 70°C. Dans ce cas, le renouvellement de la solution a été réalisée avec de l'eau du COx dopée en magnésium.

La **Figure 5.7** montre les clichés MEB obtenus sur la tranche de la poudre de verre SON68 altérée dans l'eau du COx en présence de H_2O_2 . Selon le grain observé, l'épaisseur de la couche d'altération est différente : cette valeur varie entre une épaisseur inférieure à la limite de détection du MEB (< 300 nm) jusqu'à une valeur de 6 μm , ce qui pourrait suggérer des hétérogénéités de la composition du fluide dans le réacteur et par conséquent, de l'altération du verre. Des analyses MET ont donc été réalisées sur un grain fortement altéré afin de mieux étudier la structure et la composition du gel d'altération du verre et de ces phases secondaires. Cet échantillon a été comparé à un échantillon de verre altéré dans les mêmes conditions, mais en absence de H_2O_2 .

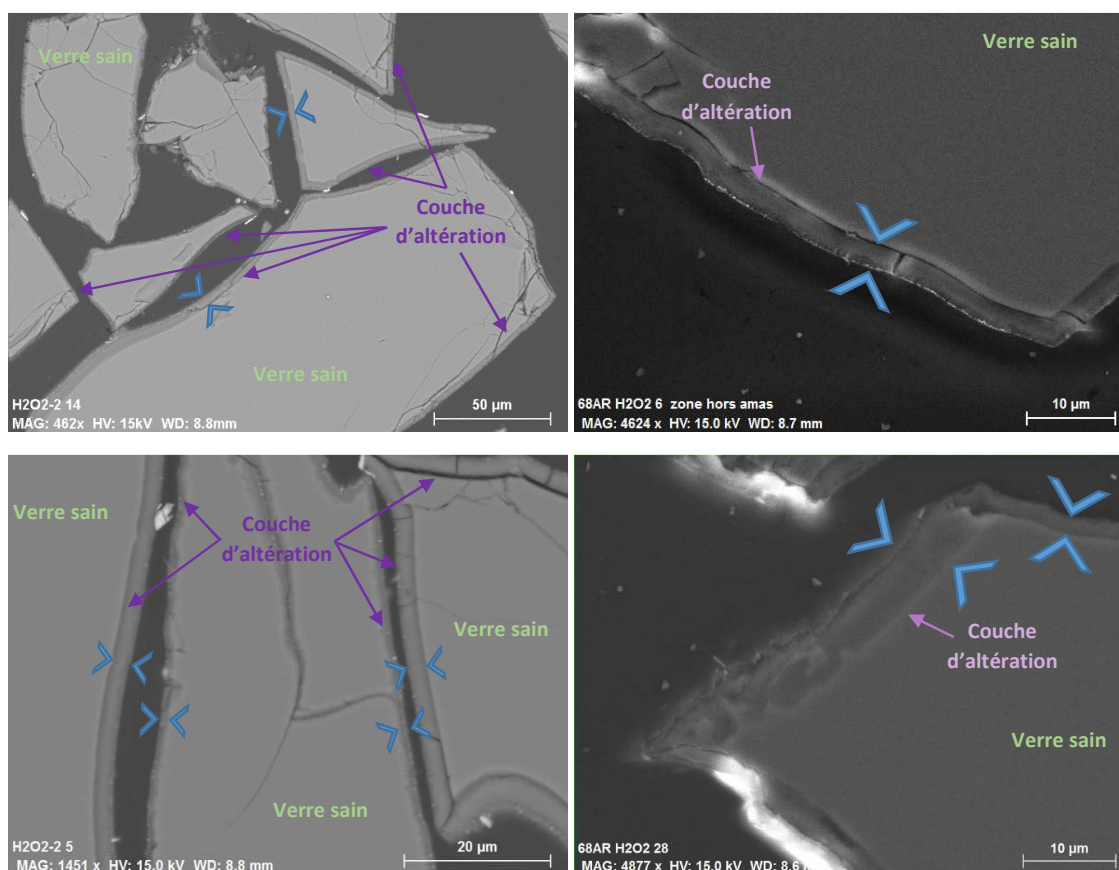
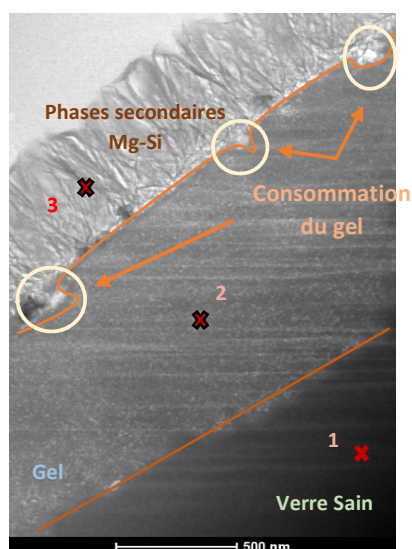


Figure 5.7 – Clichés MEB des grains de verre SON68 altérés à 70°C dans l'eau du COx en présence de H_2O_2 avec un renouvellement de la solution en eau du COx dopée en magnésium (685 mg.L^{-1}) pendant 222 jours.

Tout d'abord, la couche d'altération du verre SON68-TC42 altéré dans l'eau du COx en absence de H_2O_2 a été analysée par MET. La **Figure 5.8** montre que lors de l'altération de ce verre, les phases secondaires de silicates de magnésium précipitent en consommant le silicium du gel et en créant ainsi des pores plus grands dans le gel. Ceci est conforme aux observations MET du verre SON68-T7 (**Chapitre 3**). Par contre, ces images montrent également une épaisseur du gel d'altération d'environ 800 nm alors que, d'après les résultats obtenus à partir des relâchements du bore en solution, cette épaisseur devrait être d'environ 450 nm. Il est important de noter que cette zone ne représente qu'une zone restreinte de l'échantillon. D'après les images MEB obtenues sur l'échantillon altéré en absence de H_2O_2 , des différences importantes de l'épaisseur de la couche d'altération n'ont pas été mis en évidence contrairement à la poudre de verre altérée en présence de H_2O_2 . Ainsi, dans ce cas, cette différence peut s'expliquer par le choix d'un grain légèrement plus altéré que la moyenne.

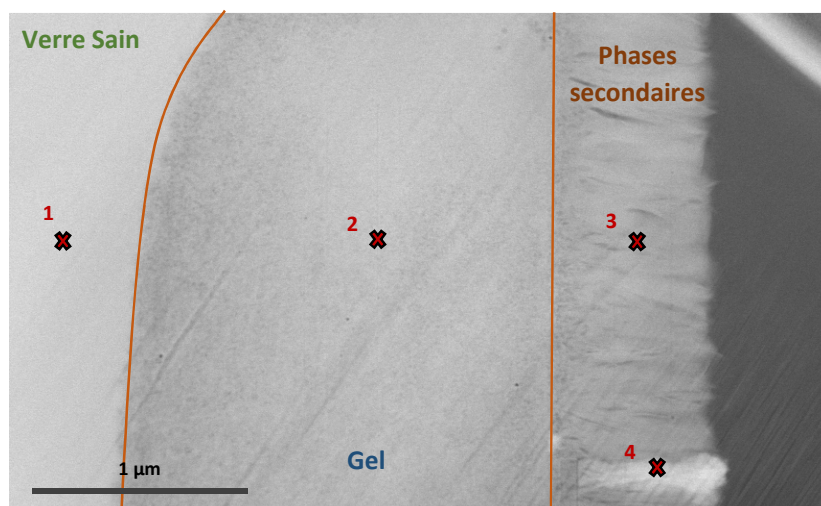


Élément %.mol	O	Na	Al	Si	Ca	Fe	Mg	Zr	Nd+Ba+La+ Ce+Cs+(Mo/S)
1	66,5	5,8	2,7	20,0	1,7	0,8	0,0	1,0	0,8
2	67,0	2,1	2,6	18,1	1,0	0,9	5,0	1,3	1,0
3	62,7	3,4	1,9	18,9	0,4	0,6	8,4	1,4	0,4

Figure 5.8 – Observation MET de la couche d'altération du verre SON68-TC42 altéré à 70 °C dans l'eau du COx avec renouvellement de la solution en eau du COx dopée en magnésium (685 mg.L⁻¹) pendant 252 jours. Tableau représentant le pourcentage molaire par élément du verre sain (1), le gel d'altération (2) et les phases secondaires (3).

En ce qui concerne l'échantillon altéré dans l'eau du COx en présence de H₂O₂ et avec un renouvellement de la solution en eau du COx dopée en magnésium, la couche d'altération du verre semble avoir la même morphologie que celle formée en l'absence de H₂O₂ (**Figure 5.9**) : il est possible de distinguer le verre sain, le gel d'altération et les phases secondaires. Même si les résultats obtenus par EDS sont qualitatifs, il semble que la composition des phases secondaires soit la même qu'en absence de H₂O₂.

Un gradient de porosité des phases secondaires au verre sain n'a pas été mis en évidence dans ce cas. Ceci pourrait s'expliquer par la préparation de l'échantillon par FIB, qui dans ce cas a donné une lame plus épaisse, rendant difficile l'observation de la porosité.



Élément %.mol	O	Na	Al	Si	Ca	Fe	Mg	Zr	P	Nd+Ba+La+ Ce+Cs+(Mo/S)
1	62,5	8,4	2,7	19,7	1,8	0,8	0,2	1,0	-	1,3
2	60,7	4,6	3,6	22,4	2,9	0,1	0,3	2,0	-	1,4
3	61,0	4,6	1,5	18,8	0,9	0,6	9,6	0,8	-	-
4	63,9	1,8	0,9	11,3	3,0	0,2	3,9	-	8,4	5,4

Figure 5.9 – Observation MET d’un grain de verre SON68 altéré dans l’eau du COx en présence de H_2O_2 et avec des renouvellements de la solution en eau du COx dopée en magnésium pendant 222 jours.

L’épaisseur d’altération du gel obtenu par MET dans ces conditions montrent une couche d’altération du verre d’environ $2,4\ \mu m$ d’épaisseur, dont $1,7\ \mu m$ correspondent au gel d’altération et $700\ nm$ correspondent aux phases secondaires. D’après les résultats obtenus par relâchement en bore, l’altération du verre est de l’ordre de $600\ nm$, valeur 2,7 fois inférieure à celle obtenue par les observations MET. Ces résultats sont donc en bon accord avec les observations MEB. En effet, certains grains sont plus altérés que d’autres, induisant ainsi une altération hétérogène du verre. Ces différences pourraient s’expliquer par une réaction locale de H_2O_2 à la surface du verre. Les ajouts étant réalisés du même côté du Savillex® PFA, ceci aurait pu entraîner une réaction de H_2O_2 plus important sur les grains à la surface que sur les grains au fond du réacteur (**Figure 5.10**).

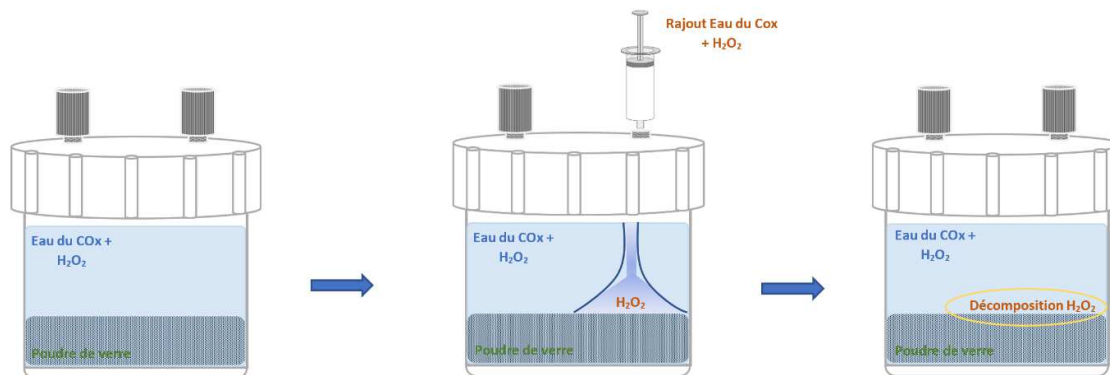


Figure 5.10 – Schéma représentant la décomposition de H_2O_2 située principalement à la surface des grains proches de la tête du réacteur. Cette espèce peut ne pas interagir avec les grains situés au fond du réacteur.

En effet, d'après les analyses de solution en H_2O_2 , la décomposition de cette espèce est plus importante en présence du verre SON68 qu'en absence de celui. La littérature indique que la décomposition de H_2O_2 est plus importante à la surface de certains oxydes (Hiroki and LaVerne, 2005; Lousada and Jonsson, 2010; Suh et al., 2000), la vitesse de décomposition de cette espèce dépendant de la nature de l'oxyde. Les études proposent que la décomposition de H_2O_2 se produit par la formation de radicaux $HO^\bullet$ qui peuvent être sorbés à la surface de l'oxyde. Cependant, il a été vu qu'en eau pure, la présence de H_2O_2 n'a pas d'impact sur l'altération du verre. Même si ces réactions ont lieu, leur effet sur les propriétés du gel est négligeable.

Cependant, la décomposition de H_2O_2 à la surface du gel, lors de chaque ajout, pourrait favoriser localement une précipitation plus importante de phases secondaires Mg-Si. Dans ce cas, la précipitation de ces phases entraînerait une consommation plus importante de silicium et ainsi une altération du verre plus importante localement. Ceci pourrait expliquer que certains grains soient plus altérés que la moyenne attendue en l'absence de H_2O_2 . Cependant, d'après les résultats obtenus sur les expériences présentées dans cette étude et vu l'absence de données dans la littérature, cette hypothèse reste à confirmer.

2.3. Bilan sur l'effet de H_2O_2 sur l'altération du verre

Dans cette partie, l'effet de H_2O_2 sur l'altération du verre a été étudié sur un verre de référence SON68 non radioactif, à 70°C, dans le régime de vitesse résiduelle, et il a été démontré que la décomposition de cette espèce est plus importante en présence du verre.

Globalement, l'altération du verre SON68 dans l'eau pure ne semble pas être impactée par la présence de H_2O_2 . De même, dans l'eau du COx avec un renouvellement de solution dopée en magnésium, globalement, la vitesse d'altération du verre est du même ordre de grandeur en présence ou en absence de H_2O_2 . Cependant, l'altération du verre est différente selon le grain observé, montrant ainsi qu'un effet local de H_2O_2 est possible. D'après les résultats obtenus sur la référence en eau pure, on peut en déduire que la décomposition de H_2O_2 à la surface du gel d'altération favorise la précipitation de silicates magnésiens, induisant ainsi une consommation totale du magnésium et une altération du verre plus importante. Par contre, nous ne pouvons apporter plus de précision sur la nature du mécanisme sous-jacent. Néanmoins, d'après ces résultats, même pour des concentrations très élevées

en H_2O_2 (environ $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ contre 10^{-5} à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ attendus en stockage), cette espèce n'a pas d'impact significatif sur l'altération du verre en régime résiduel dans la géométrie considérée (poudre de verre générant un fort rapport S/V).

Toutefois, dans la géométrie du stockage géologique profond, la formation de H_2O_2 aura lieu proche de la surface du verre. Même si les concentrations seront globalement plus faibles que celle testée ici, ceci pourrait localement augmenter la précipitation de silicates magnésiens, et ainsi l'altération du verre. Dans ce cas, la quantité de magnésium disponible en solution serait le facteur limitant l'altération du verre. Afin de mieux quantifier cet effet, il serait important de continuer les caractérisations du solide de l'essai dans lequel une eau de COx non dopée est utilisée (expérience H_2O_2 COx non dopée).

Il est important donc de comprendre les mécanismes mis en jeu dans ces expériences et pour cela des expériences, ainsi que des analyses supplémentaires doivent être réalisées. D'une part, une expérience similaire pourrait être mise en place pour réaliser, en fin d'essai, une coupe verticale de l'empilement des grains après congélation et lyophilisation. Ceci permettrait d'observer s'il existe des variations d'épaisseur de la couche d'altération du verre en fonction de la distance à la solution surnageante. D'autre part, une expérience complémentaire en utilisant un monolithe de verre en présence de H_2O_2 permettrait de se focaliser sur la surface de la couche d'altération du verre et mieux la caractériser.

Le **Chapitre 4** a montré que la précipitation de silicate magnésien est inhibée lors de la présence de fer en solution par la formation de silicates de fer. Dans cette étude, la présence de H_2O_2 à la surface du verre semble favoriser la précipitation de silicate magnésiens, mais cette espèce est également connue pour avoir un impact sur le degré d'oxydation du fer (Winterbourn, 1995). Si les équilibre $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ sont modifiés, les phases pouvant se former peuvent différer et ainsi, l'impact du fer sur l'altération du verre pourrait être différent.

3. Altération du verre SON68 dopée α en conditions proche du stockage

Dans cette ultime étude, nous nous intéressons à l’effet de l’irradiation α sur l’altération du verre dans l’eau du COx et en présence de fer. Dans ce cas, un verre de type SON68 dopé en ^{238}Pu avec un débit de dose d’environ $3,4 \text{ kGy.h}^{-1}$ a été utilisé. Ce débit de dose est du même ordre de grandeur que celui attendu en conditions de stockage si l’eau arrive au contact du verre après quelques centaines d’années (**Chapitre 1, Figure 1.1**). Il est important de noter que ce verre ne présente pas de dose cumulée significative, qui aurait pu modifier sa structure et donc sa réactivité (Mougnaud et al., 2018), et ainsi, seule l’influence du débit de dose est étudiée.

Par ailleurs, une géométrie légèrement différente de celle présentée dans le **Chapitre 4** a été conçue pour ces expériences. Un monolithe de verre de dimensions $12 \times 12 \times 3 \text{ mm}$ poli sur une seule grande face a été placé à $80 \mu\text{m}$ d’une lame de fer de dimensions $12 \times 12 \times 0,125 \text{ mm}$, la face polie étant placée du côté de la lame de fer. Cette géométrie ne permet pas une irradiation directe du fer, le parcours moyen des particules α dans l’eau étant de $40 \mu\text{m}$ maximum (**Figure 5.1**). Elle permet toutefois d’étudier un système dans lequel les espèces produites par radiolyse de l’eau seront confinées entre les deux matériaux. Ces assemblages ont été lixiviés à 70°C pendant 34 et 104 jours. À la fin de chaque expérience, le lixiviat a été filtré à $0,45 \mu\text{m}$ et ultra-filtré à $0,02 \mu\text{m}$. Deux expériences complémentaires de référence ont été réalisées sur le verre SON68 non radioactif dans les mêmes conditions et avec la même géométrie. Toutes ces expériences ont été préparées dans une boîte à gants inertée (cf. **Chapitre 2, section 3.3.3**). Au début et à la fin de chaque expérience, la solution a été analysée par différentes techniques (ICP-AES, chromatographie ionique, radiométrie). Il est à noter que des caractérisations du solide (Raman, MEB-EDS) ont été effectuées uniquement sur l’assemblage lixivié pendant 104 jours.

3.1. Altération du verre non radioactif

Les résultats obtenus sur les références non radioactives vont tout d’abord être présentés et comparés à ceux réalisés dans le **Chapitre 4**. Par soucis de simplification, seules les caractérisations du solide vont être comparées dans cette section.

3.1.1. Couche d’altération du verre

Des observations par MEB ont été réalisées sur les assemblages Verre – Fer de référence, lixiviés pendant 34 et 104 jours, afin de mesurer l’épaisseur moyenne de la couche d’altération du verre dans les milieux confiné et dilué. Dans le milieu confiné, la couche d’altération du verre a une épaisseur de $1,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ après 34 jours de lixiviation, et $2,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ après 104 jours. Ces résultats sont en bon accord à ceux obtenus lors de la lixiviation du verre SON68 non radioactif en présence de fer avec des pastilles de plus grande taille (cf. **Chapitre 2, Tableau 2.8**). Cependant, en ce qui concerne l’altération du verre dans le milieu dilué, l’épaisseur de la couche d’altération du verre varie fortement selon la zone observée. Ceci est sûrement dû à la forte rugosité initiale de la surface (non polie). Les mesures vont de 3 à $6 \mu\text{m}$ après 34 jours d’altération et de 5 à $12 \mu\text{m}$ après 104 jours de lixiviation (**Figure 5.11 et Tableau 5.3**).

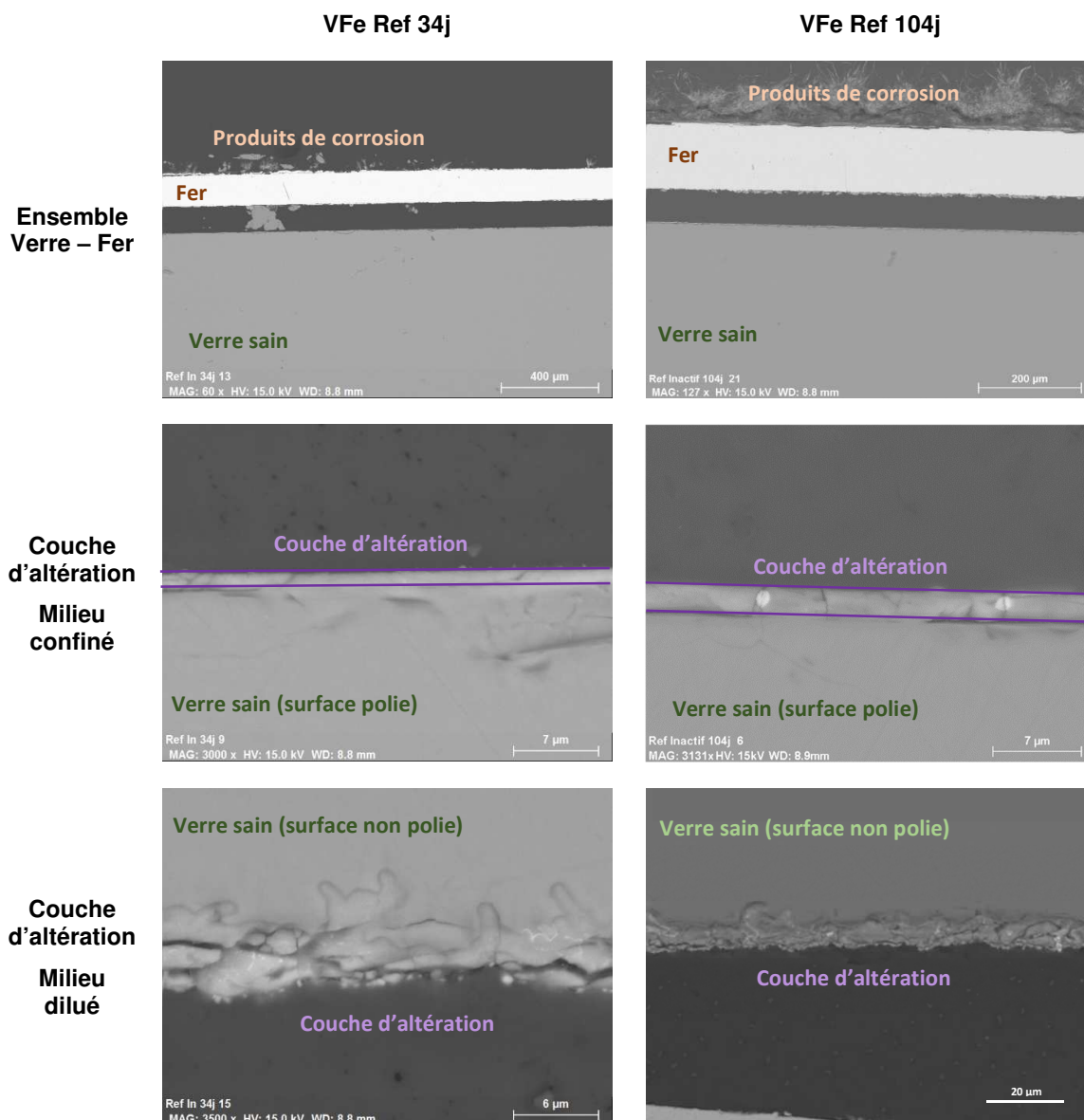


Figure 5.11 – Observations MEB des assemblages Verre – Fer altéré dans l'eau du COx pendant 34 et 104 jours à 70°C (VFe Ref). Selon le milieu observé, l'échelle varie selon la zone observée.

Échantillon	Milieu confiné	Milieu dilué
VFe 70 – 30 (Chapitre 4)	$1,7 \pm 0,3 \mu\text{m}$	$3,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$
VFe Ref 34	$1,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$	entre 3 et 6 μm (surface non polie)
VFe 70 – 105 (Chapitre 4)	$2,0 \pm 0,4 \mu\text{m}$	$6,0 \pm 0,9 \mu\text{m}$
VFe Ref 104	$2,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$	entre 5 et 12 μm (surface non polie)

Tableau 5.3 – Comparaison des épaisseurs de la couche d’altération du verre non radioactif dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué pour les expériences en présence d’une lame de fer après 30 (VFe 70 – 30) et 105 jours (VFe 70 – 105) de lixiviation à 70°C dans l’eau du COx (Chapitre 4) et pour les expériences de référence non radioactives lixiviées pendant 34 (VFe Ref 34) et 104 jours (VFe Ref 104) à 70°C dans l’eau du COx.

Des observations MET de la couche d’altération du verre lixivié dans le milieu confiné ont aussi été réalisées. À ces deux échéances, on peut distinguer le gel d’altération des phases secondaires et noter une incorporation importante du fer dans cette couche. La teneur en fer dans la couche d’altération diminue de la surface externe vers le verre sain (Figure 5.12 et Figure 5.13). Les analyses EDS montrent un gel appauvri en sodium, silicium et aluminium, mais enrichi en fer. Les phases secondaires, quant à elles, présentent deux compositions différentes : d’une part, une fine couche à la surface du gel a été mise en évidence, contenant principalement du fer et du silicium dont le ratio molaire Fe:Si est d’environ 1 avec des faibles quantités d’aluminium et des traces en calcium et sodium. D’autre part, une deuxième zone de phases secondaires plus abondantes à la surface est observée, contenant principalement du fer et du silicium avec des traces en sodium et un rapport Fe:Si d’environ 1,1.

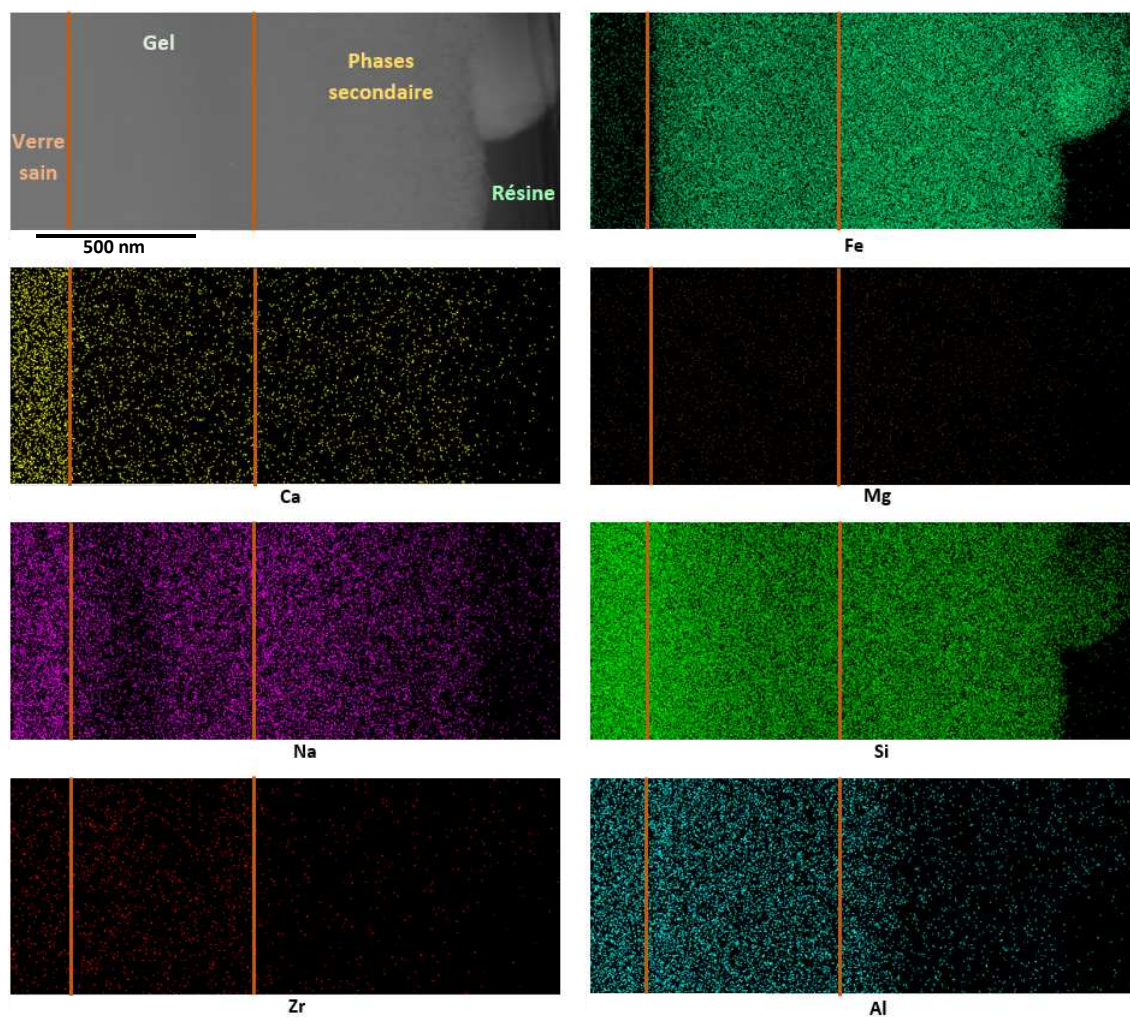


Figure 5.12 – Cartographie d'une lame FIB de la couche d'altération du verre du milieu confiné de l'assemblage Verre – Fer de référence, lixivié pendant 34 jours dans l'eau du CO_x à 70°C.

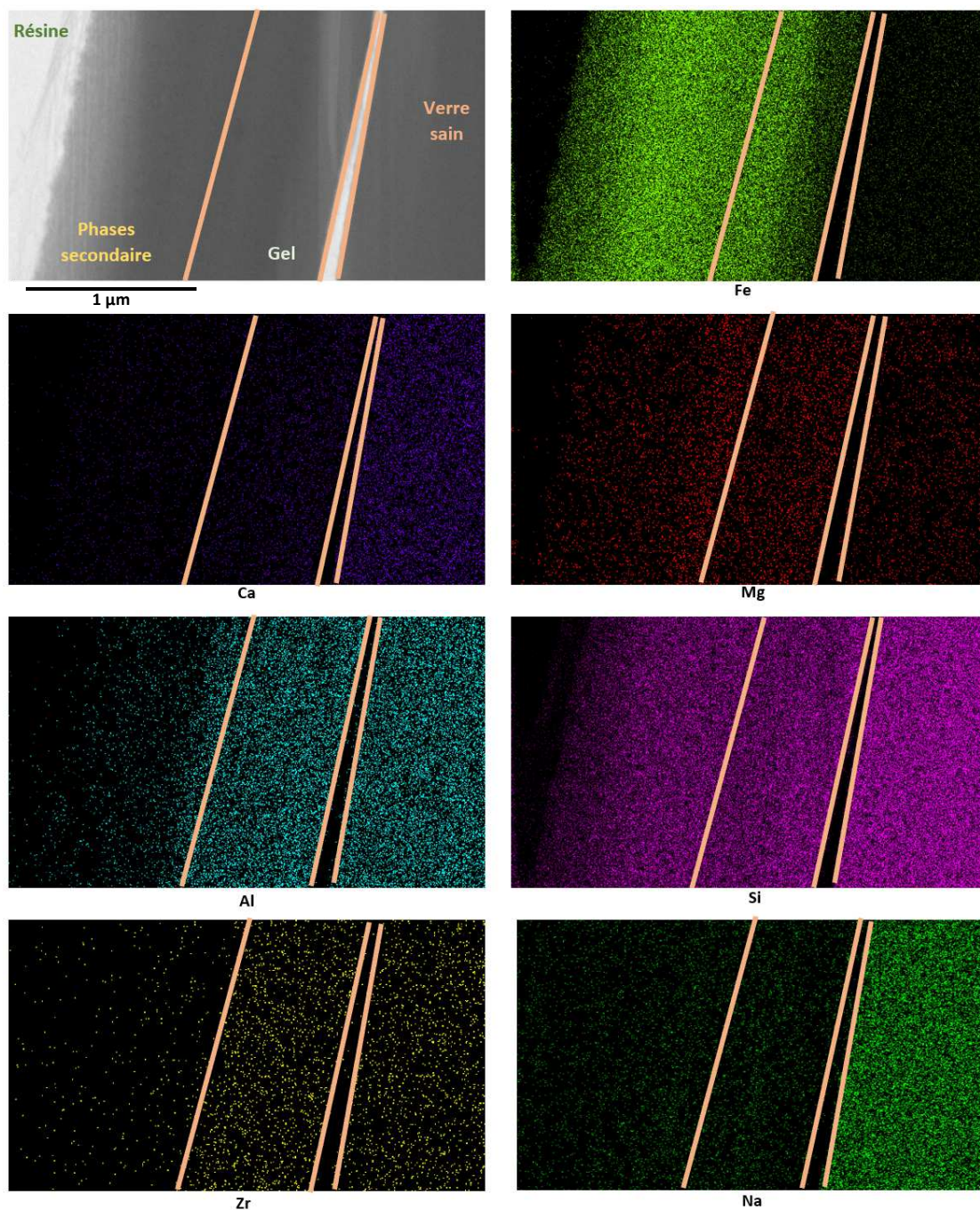


Figure 5.13 – Cartographie d’une lame FIB de la couche d’altération du verre du milieu confiné de l’assemblage Verre – Fer de référence, lixivié pendant 104 jours dans l’eau du COx à 70°C. La couche d’altération est détachée du verre sain.

Des observations MET de la couche d’altération du verre SON68 dans le milieu dilué, ont aussi été réalisées sur l’échantillon lixivié pendant 104 jours. Dans ce cas, la couche d’altération est divisée en trois zones comme observé dans le **Chapitre 4** sur l’échantillon lixivié à 90°C pendant 105 jours (cf. **Chapitre 4, section 2.4., Figure 4.10**) : une première zone à côté du verre sain contenant le gel d’altération, une deuxième zone mixte contenant le gel d’altération et des phases secondaires et une troisième zone à la surface, ne contenant que des phases secondaires. Les analyses EDS confirment

que la quantité de fer diminue des phases secondaires vers le verre sain. De plus, selon la zone observée, le rapport Fe:Si diminue de 1,1 dans les phases secondaires à 0,3 dans le gel. Enfin, dans la zone mixte, on peut observer des précipités de terres rares contenant principalement du phosphore et du néodyme.

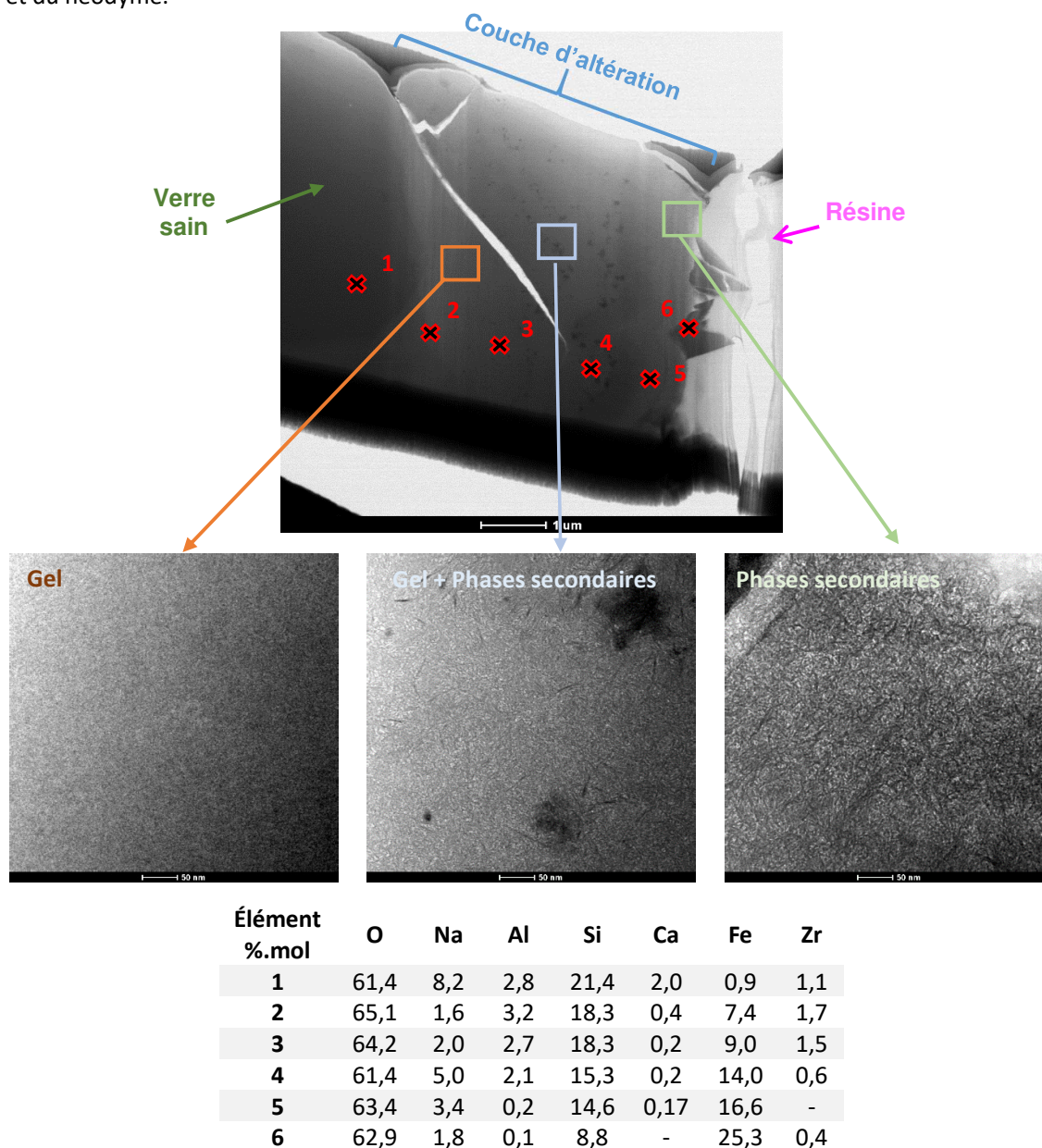


Figure 5.14 – Clichés MET (en haut) de la lame FIB fabriquée au niveau de la couche d'altération du verre du milieu dilué de l'échantillon Verre – Fer de référence, lixivié à 70°C pendant 104 jours. Les images MET (milieu) montrent les différentes zones observées : gel, gel + phases secondaires et phases secondaires. Les résultats semi-quantitatifs (%.mol) par EDS des différents éléments sont présentés dans le tableau (bas).

En conclusion, dans cette géométrie modifiée, les résultats obtenus sur la couche d'altération du verre dans le milieu confiné et dans le milieu dilué sont en bon accord avec ceux obtenus dans le **Chapitre 4**. Même si la taille des échantillons de verre et de fer change, leur comportement demeure le même dans le milieu confiné.

3.1.2. Corrosion du fer

Les observations par MEB des assemblages Verre – Fer ont mis en évidence des précipités à la surface du fer dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué (**Figure 5.15**). La quantité de ces précipités augmente au cours du temps, ce qui est en bon accord avec les résultats présentés dans le **Chapitre 4**. De plus, la surface du fer exposée au milieu dilué est plus corrodée que celle exposée au milieu confiné. Les analyses EDS montrent que ces phases sont riches en oxygène calcium et/ou fer avec des faibles concentrations en silicium. Des analyses supplémentaires en spectroscopie Raman ont été ainsi réalisées sur ces phases et les deux minéraux qui ont principalement été identifiés sont la sidérite et l'aragonite, comme présenté précédemment dans le **Chapitre 4** (cf. **Chapitre 4**, section 2.2.1.).

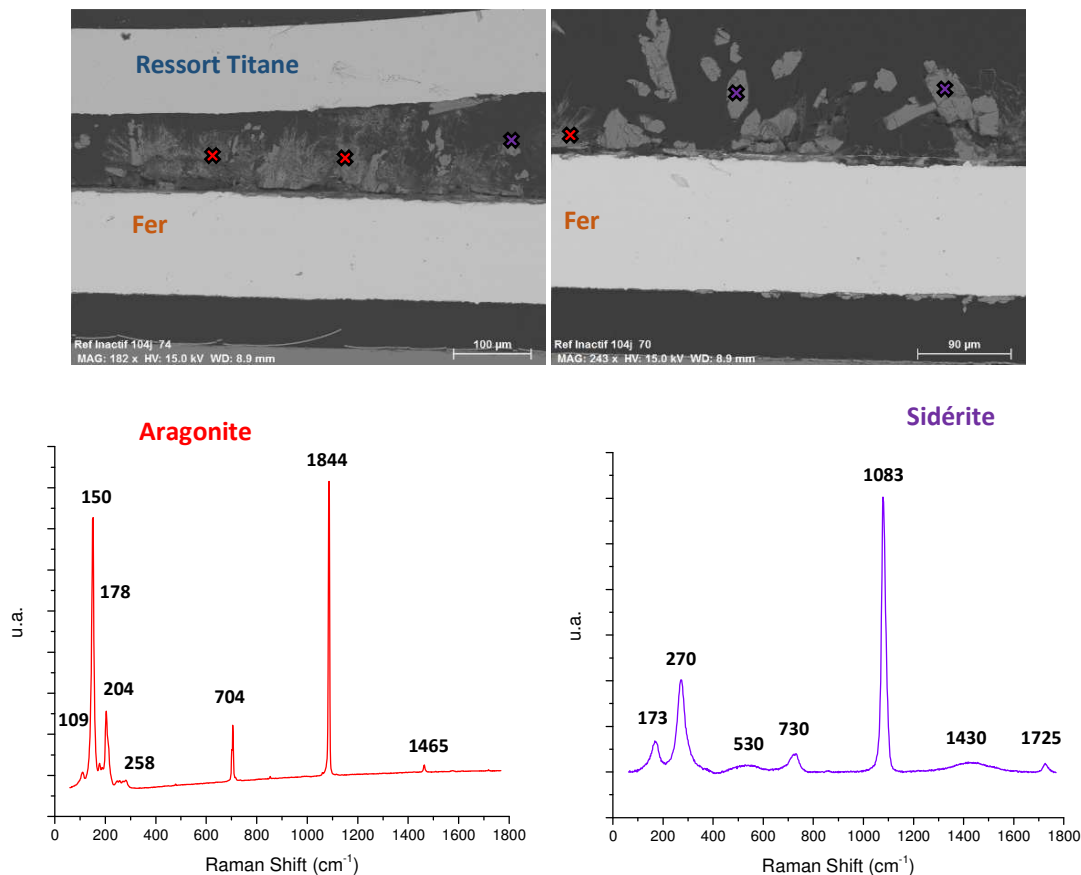


Figure 5.15 – Clichés MEB obtenus sur la section polie de l'assemblage Verre – Fer (VFe Ref) lixivié dans l'eau du COx pendant 104 jours à 70°C. Spectres Raman obtenus sur différentes zones du fer corrodé.

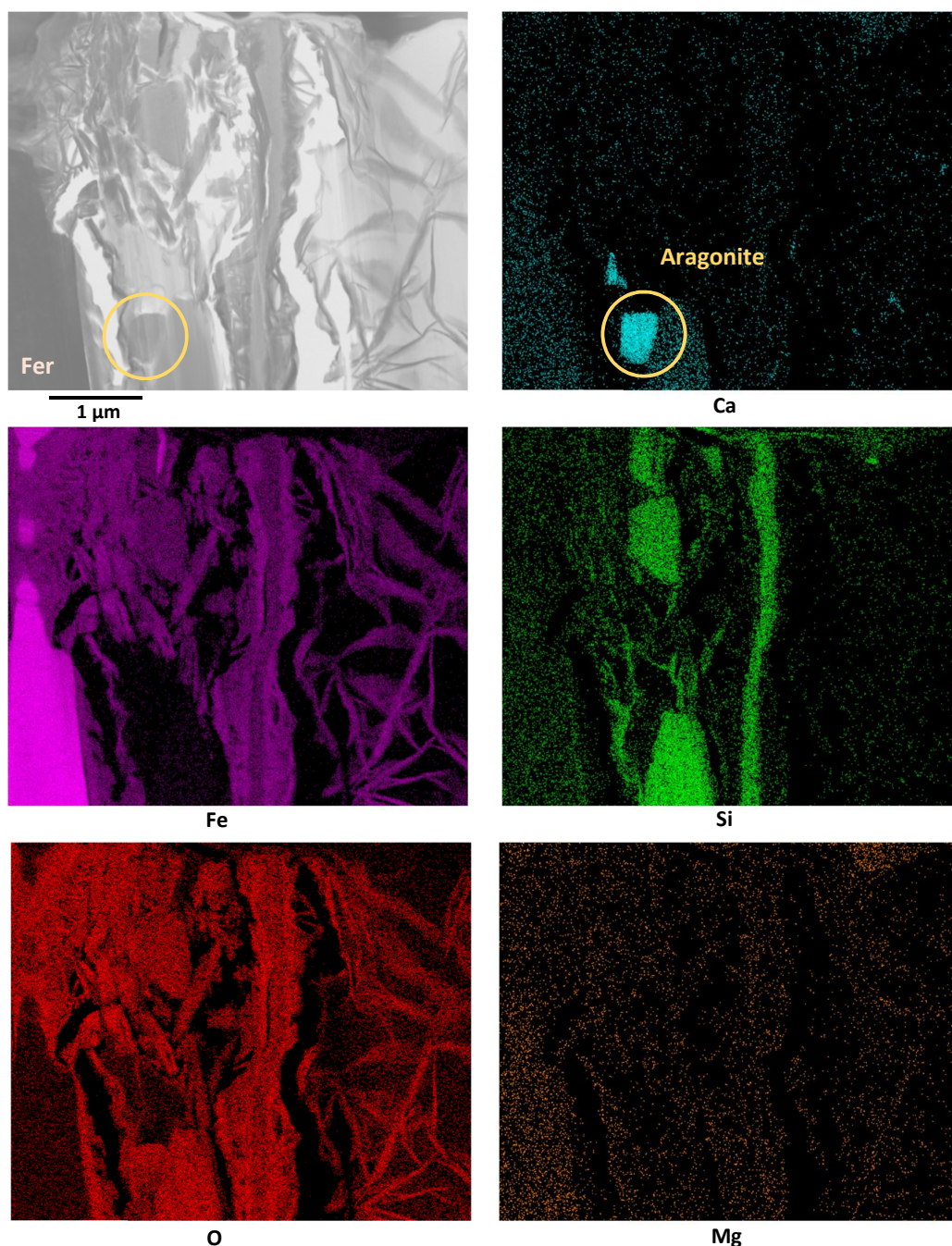
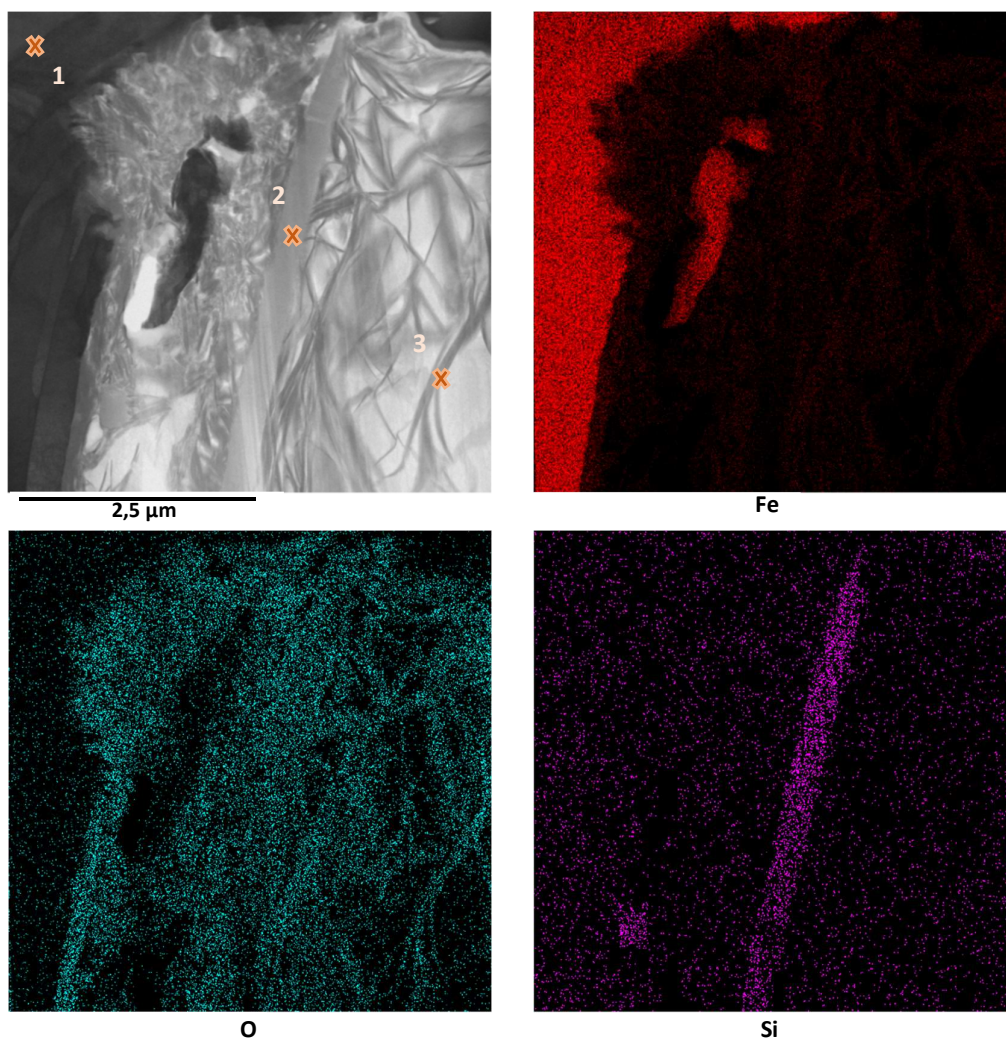


Figure 5.16 – Cartographie d’une lame FIB préparée sur la face corrodée du fer du milieu confiné de l’assemblage de référence Verre – Fer lixivié pendant 34 jours à 70°C.

Des observations par MET ont été réalisées sur des lames FIB obtenues sur le fer corrodé dans le milieu confiné des assemblages lixiviés pendant 34 et 104 jours (**Figure 5.16** et **Figure 5.17**). Ceci nous a permis d’obtenir des informations supplémentaires sur les précipités formés proche du fer, par rapport aux données présentées dans le **Chapitre 4**. Les produits de corrosion formés à ce niveau sont principalement constitués de fer et d’oxygène avec des faibles quantités en sodium et silicium. D’autre part, une zone contenant une forte quantité de silicium est mise en évidence dans ces deux échantillons. Ces zones sont constituées principalement de fer et silicium avec un ratio Fe:Si de 0,9 et contiennent de faibles quantités en sodium. Ce résultat est important et nouveau car il montre que les

silicates de fer ne se forment pas uniquement à la surface du verre. De plus, sur l’échantillon lixivié pendant 34 jours, un précipité riche en calcium a été mis en évidence. En effet, celui-ci a été identifié comme l’aragonite grâce à des analyses de diffraction des électrons par MET. Ceci corrobore les résultats obtenus par spectroscopie Raman.



Élément %.mol	O	Na	Al	Si	Ca	Fe
1	2,4	0,2	-	0,5	-	97
2	66,0	3,8	0,3	15,0	0,1	13,9
3	72,4	1,8	0,1	1,6	-	23,4

Figure 5.17 – Cartographie d’une lame FIB préparée sur la face corrodée du fer du milieu confiné de l’assemblage de référence Verre – Fer lixivié pendant 104 jours à 70°C.

Les assemblages de référence (VFe Ref) montrent des résultats similaires à ceux obtenus sur les assemblages présentés dans le **Chapitre 4**, soit du côté verre ou du côté fer dans le milieu confiné. En effet, dans le milieu confiné, les épaisseurs mesurées de la couche d’altération du verre sont du même ordre de grandeur dans ces deux géométries. Malgré le fait que le verre ne soit poli que sur une face, les résultats du milieu dilué demeurent tout de même qualitativement similaires. De plus, les

observations par MET nous ont permis d’obtenir des informations complémentaires sur les précipités formés proche du fer et avec l’observation de silicates de fer. On peut donc en conclure que les résultats obtenus sur ces deux géométries sont comparables.

3.2. Altération du verre radioactif

Dans cette section nous comparons les résultats obtenus sur les assemblages Verre dopé ^{238}Pu – Fer, à ceux réalisés avec le verre de référence non radioactif.

3.2.1. Évolution des éléments en solution

Il convient tout d’abord de noter qu’à la fin de chaque expérience sur le verre dopé en ^{238}Pu , des pertes de solution ont été constatées, alors que pendant les expériences sur le verre non radioactif le volume de la solution était le même au début et à la fin de l’expérience. En effet, dans l’expérience sur 34 jours de lixiviation, cette perte est due à la présence d’un liner et l’évaporation et la condensation de l’eau sur les rebords de celui-ci. Par contre, dans l’expérience sur 104 jours de lixiviation, cette perte est due à un défaut d’étanchéité du pot. Néanmoins, étant donné que les expériences ont été réalisées dans une boîte à gants inertée ($[\text{O}_2] < 1 \text{ ppm}$) dans un pot demeurant en surpression, on considère que la lixiviation s’est tout de même déroulée dans un milieu anoxique et réducteur. Le **Tableau 5.4** présente les résultats obtenus par analyse de la solution. Ces résultats sont présentés en mmol afin de s’abstenir de la perte de la solution. La comparaison entre solutions filtrées et ultra-filtrées montre qu’il n’y a pas eu de formation de colloïdes en solution.

Dans les conditions de cette étude, le magnésium n’est pas consommé ni en présence du verre ^{238}Pu ni lors de l’altération du verre de référence. Par contre, le silicium est fortement consommé dans les deux expériences, mais en présence du verre ^{238}Pu , après 104 jours de lixiviation la quantité de matière en solution est inférieure à la limite de détection. Le silicium semble donc plus consommé sous irradiation qu’hors irradiation. En ce qui concerne le fer, la quantité en solution suit le même comportement sous irradiation et hors irradiation. En effet, après 34 jours de lixiviation, celle-ci augmente légèrement et puis elle diminue. Ce phénomène a déjà été observé dans le **Chapitre 4** et est dû à un fort relâchement de fer en solution lors de la corrosion de la lame de fer au début de l’expérience. D’autre part, le strontium et le calcium sont plus fortement consommés lors de l’altération du verre ^{238}Pu qu’avec le verre de référence. La consommation de ces éléments pourrait s’expliquer par leur précipitation en solution et/ou incorporation dans la couche d’altération du verre. De plus, il est à noter que le pH est une unité pH supérieure avec le verre radioactif par rapport au milieu de référence.

	Solution initiale	^{238}Pu VFe – 34 j	^{238}Pu VFe – 104 j	VFe Ref – 34 j	VFe Ref – 104 j
Si	17,8 $\pm$ 0,8	3,7 $\pm$ 0,2	< 0,5	2,9 $\pm$ 0,2	1,9 $\pm$ 0,1
B	-	4,7 $\pm$ 0,5	10,3 $\pm$ 0,4	6,4 $\pm$ 0,3	13 $\pm$ 1
Li	-	4,3 $\pm$ 0,2	4,3 $\pm$ 0,1	3,0 $\pm$ 0,1	5,2 $\pm$ 0,1
Fe	-	13 $\pm$ 1	2,3 $\pm$ 0,9	18,3 $\pm$ 1	10 $\pm$ 1
Na	1230 $\pm$ 30	1190 $\pm$ 40	1226 $\pm$ 40	1253 $\pm$ 30	1262 $\pm$ 29
Ca	298 $\pm$ 20	220 $\pm$ 13	90 $\pm$ 12	240 $\pm$ 10	221 $\pm$ 9
Mg	99 $\pm$ 3	89 $\pm$ 3	91 $\pm$ 3	97 $\pm$ 3	94 $\pm$ 3
Sr	6,2 $\pm$ 0,5	4,4 $\pm$ 0,5	1,6 $\pm$ 0,4	4,9 $\pm$ 0,4	4,4 $\pm$ 0,4
pH ^{20°C}	6,3 $\pm$ 0,2	7,7 $\pm$ 0,1	8,2 $\pm$ 0,1	7,2 $\pm$ 0,1	7,2 $\pm$ 0,1

Tableau 5.4 – Composition de la solution initiale en mmol et quantité de matière (mmol) des différents éléments en solution lors de l’altération du verre SON68 ^{238}Pu dans l’eau du COx en présence d’une lame de fer pendant 34 et 104 jours à 70°C, ainsi que celles des références non radioactives.

D’après ces résultats, en considérant les éléments traceurs (B, Li), il est possible de calculer les épaisseurs équivalentes moyennes de verre altéré. Pour l’échéance 34 jours en milieu radioactif, les épaisseurs équivalentes en bore et lithium sont différentes, ce qui semble peu réaliste. En effet, si on ne considère que les résultats obtenus à partir du lithium, l’épaisseur de la couche d’altération du verre serait la même après 34 et 104 jours d’altération, alors que les résultats en bore montrent une augmentation de l’altération du verre au cours du temps. On considèrera donc que la valeur de la concentration en lithium à 34 jours est erronée. Ainsi, seuls les résultats en bore seront exploités dans la suite de ce chapitre.

D’après les résultats obtenus en suivant les relâchements en bore, la dissolution du verre est globalement identique pour le verre dopé en ^{238}Pu ou le verre de référence. En effet, après 34 jours de lixiviation, dans les deux cas, l’épaisseur moyenne du verre altéré est d’environ 1,2 μm alors qu’après 104 jours de lixiviation, elle est d’environ 2,5 μm . Cependant, ces résultats donnent uniquement une vision globale du comportement de ces échantillons de verre. Des caractérisations du solide sont nécessaires pour appréhender d’éventuelles différences à une échelle plus fine.

	^{238}Pu VFe – 34 j	^{238}Pu VFe – 104 j	VFe Ref – 34j	VFe Ref – 104 j
Épaisseur (μm) Bore	1,1 $\pm$ 0,2	2,3 $\pm$ 0,3	1,3 $\pm$ 0,2	2,6 $\pm$ 0,3
Épaisseur (μm) Lithium	2,8 $\pm$ 0,3	2,6 $\pm$ 0,3	1,6 $\pm$ 0,2	2,9 $\pm$ 0,3

Tableau 5.5 – Épaisseurs moyennes de la couche d’altération du verre dans les expériences Verre SON68 ^{238}Pu – Fer pendant 34 et 104 jours de lixiviation dans l’eau du COx à 70°C ainsi que dans les expériences de référence. Ces valeurs ont été obtenues par le relâchement en bore dans la solution.

3.2.2. Comportement du plutonium

Le relâchement en plutonium du verre dopé en ^{238}Pu a été mesuré par spectrométrie α dans les deux expériences. Les calculs sont basés sur les mesures obtenues sur les isotopes ^{239}Pu et ^{240}Pu (représentant 60 % de la masse élémentaire du verre d'après le logiciel de décroissance isotopique CALDERA, **Chapitre 2, section 2.2.1.**).

Notons que lors des analyses du plutonium dans le lixiviat (solution brute, filtrée ou ultra-filtrée), la mesure ne dépasse pas la limite de détection de cette technique d'analyse ($\text{LD} = 1 \text{ Bq.mL}^{-1}$), ce qui signifie que le plutonium est très peu présent dans la solution dans ces conditions (quel que soit sa forme, soluble ou non). Cependant, les solutions de rinçages acides des parois du réacteur contiennent une forte activité en plutonium, ce qui montre que cet élément s'est principalement sorbé sur les parois du pot en titane au cours de l'expérience.

On peut remarquer que la quantité totale en plutonium augmente avec la durée de la lixiviation, ce qui signifie que cet élément est relâché de façon croissante au cours du temps, comme les autres éléments du verre tels que le bore et le lithium.

	Plutonium total	
	34 jours	104 jours
Lixiviat à la fin de l'expérience	$< 2,3.10^{-11} \text{ mol}$	$< 4,5.10^{-11} \text{ mol}$
Rinçage des parois du réacteur	$9,6.10^{-10} \text{ mol}$	$8,7.10^{-9} \text{ mol}$

Tableau 5.6 – Quantité de matière dans le lixiviat à la fin des expériences comparée à celle obtenue lors des rinçages acides du pot de lixiviation.

Afin de comparer les relâchements en éléments traceurs à ceux du plutonium, le facteur de rétention du plutonium dans la pellicule d'altération du verre a été calculé à partir de la quantité totale sorbée sur les parois du réacteur et du relâchement en bore en solution à la fin de l'expérience à partir de l'équation suivante :

$$FR (\text{en } \%) = 100 \times \left(1 - \frac{PMN(Pu)}{PMN(B)} \right) \quad \text{Équation 5.1}$$

D'après ces calculs, le taux de rétention est de 98 % après 34 jours de lixiviation et de 90 % après 104 jours de lixiviation. Ceci indique une bonne rétention de cette espèce dans le gel d'altération.

En effet, dans le verre, le plutonium se trouve au degré d'oxydation IV. Mais, la chimie en solution du plutonium est complexe étant donné que le degré d'oxydation de cette espèce peut varier de III à VI et que cette espèce peut se complexer avec différentes espèces anioniques (sulfates, chlorure, carbonates) ainsi qu'avec des silicates en solution. D'après les analyses réalisées à la fin des expériences, et étant donné que les concentrations de plutonium en solution demeurent au-dessous de la limite de détection, il est difficile de savoir sous quelle forme le plutonium se trouve dans la solution (hydroxydes de Pu^{IV} ? Silicates de plutonium ?). Toutefois, dans l'eau pure, il a été observé que le relâchement en solution du plutonium est faible (environ 95 % de rétention) (Rolland, 2012; Rolland et al., 2013) et pouvait correspondre au fait que le plutonium demeure au degré IV en solution

dans ces conditions. Néanmoins, la composition de l’eau et les conditions d’oxydo-réductions peuvent avoir un impact sur la solubilité des actinides (Gin et al., 2017). Dans l’eau carbonatée et en milieu oxydant, le relâchement du plutonium est plus important qu’en milieu réducteur (Bidoglio et al., 1987). Dans le cas présent, en eau du CO_x, les concentrations des ions chlorures et sulfates étant assez faibles, seule la complexification du plutonium par les carbonates est prise en compte (Kersting, 2013). Ainsi, dans nos conditions expérimentales (pH $\approx$ 8 ; Eh $\approx$ -230 mV/ESH), le diagramme de Pourbaix montre que cette espèce est principalement attendue au degré d’oxydation IV. Ceci est cohérent avec la forte rétention calculée dans la pellicule d’altération et en accord avec les données de la littérature (Gin et al., 2017). Néanmoins, à la vue de nos résultats, il semble que cette rétention diminue avec la durée de lixiviation, traduisant peut-être une évolution des conditions d’oxydo-réduction ou de la nature et de la capacité de rétention du gel d’altération. Afin d’être plus conclusif sur ce point, des lixiviations de plus longues durées des assemblages Verre SON68 ²³⁸Pu – Fer devraient être réalisées.

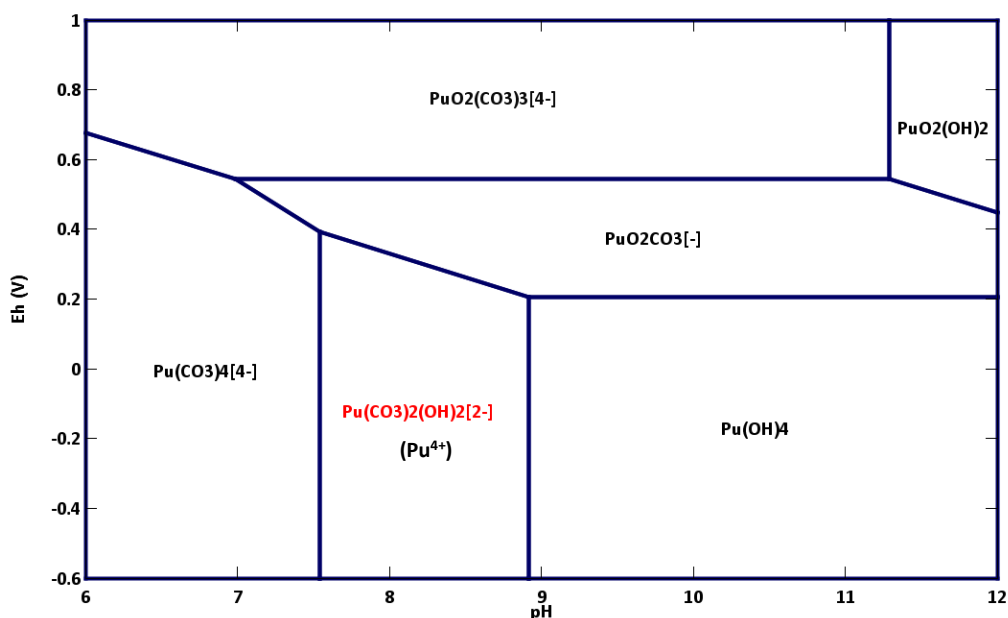


Figure 5.18 – Diagramme de Pourbaix du plutonium ($[PuO_2] = 3.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) à 70°C en présence de CO_3^{2-} ($[CO_3^{2-}] = 3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) réalisé à partir du logiciel CHESS et de la base de données ThermoChimie développée par l’ANDRA (Giffaut et al., 2014; Van der Lee, 1998; Van der Lee et al., 2003).

3.2.3. Morphologie de l’échantillon après altération

Une comparaison entre les échantillons radioactif et non radioactif lixiviés pendant 104 jours a été faite, après enrobage et polissage sur la tranche des assemblages Verre – Fer. Dans un premier temps, les **Figure 5.19** et **Figure 5.20** montrent les observations réalisées par microscopie optique sur l’assemblage radioactif, de façon à décrire l’allure générale des échantillons altérés. Le verre présente une géométrie irrégulière du côté de la surface non polie. De plus, des précipités (phases blanches sur l’image) ont été mis en évidence et identifiés comme des chromites, sans doute formés lors de l’élaboration du verre.

Par ailleurs, la séparation entre l’assemblage Verre SON68 ²³⁸Pu – Fer, initialement dimensionnée autour de 80 μm , s’avère en réalité varier fortement selon la zone observée (d’environ 50 à 300 μm),

alors que sur les échantillons de référence, la séparation d'environ 80 μm est respectée (**Figure 5.21**). Ceci vient sans doute de la préparation de ces assemblages en boîte à gants, fortement contrainte par la durée très limitée d'exposition du préparateur aux rayonnements. Sur l'assemblage Verre SON68 ^{238}Pu – Fer, il est possible de voir que les zones dans lesquelles la séparation est la plus faible, la quantité de produits de corrosion et/ou phases secondaires dans le milieu confiné est plus importante. Au contraire, dans les zones dans lesquelles la séparation est plus élevée, le fer semble plus corrodé dans le milieu dilué que dans le milieu confiné. Ceci est en bon accord avec les observations des échantillons de référence non radioactif.

Ces comparaisons macroscopiques tendent toutefois à montrer que la corrosion du fer est plus importante lors de l'altération d'un verre dopé en émetteur α (**Figure 5.22**), expérience dans laquelle le fer est corrodé même au centre de la lame.

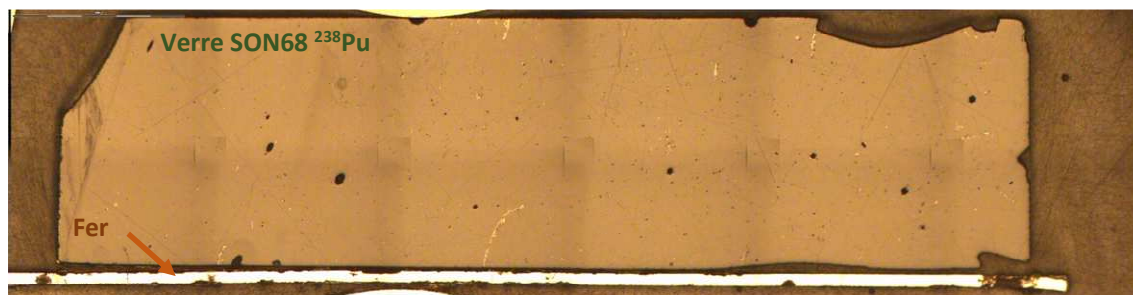


Figure 5.19 – Observation générale par microscopie optique de l'assemblage Verre SON68 ^{238}Pu – Fer lixivié pendant 104 jours à 70 °C.

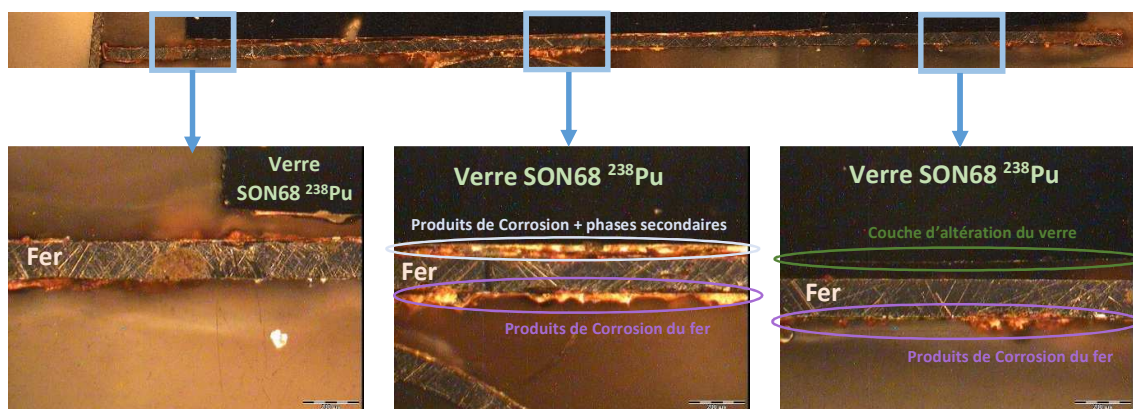


Figure 5.20 – Images par microscopie optique en lumière polarisée de l'assemblage Verre SON68 ^{238}Pu – Fer lixivié pendant 104 jours à 70 °C. Observations de la séparation entre le verre et le fer.

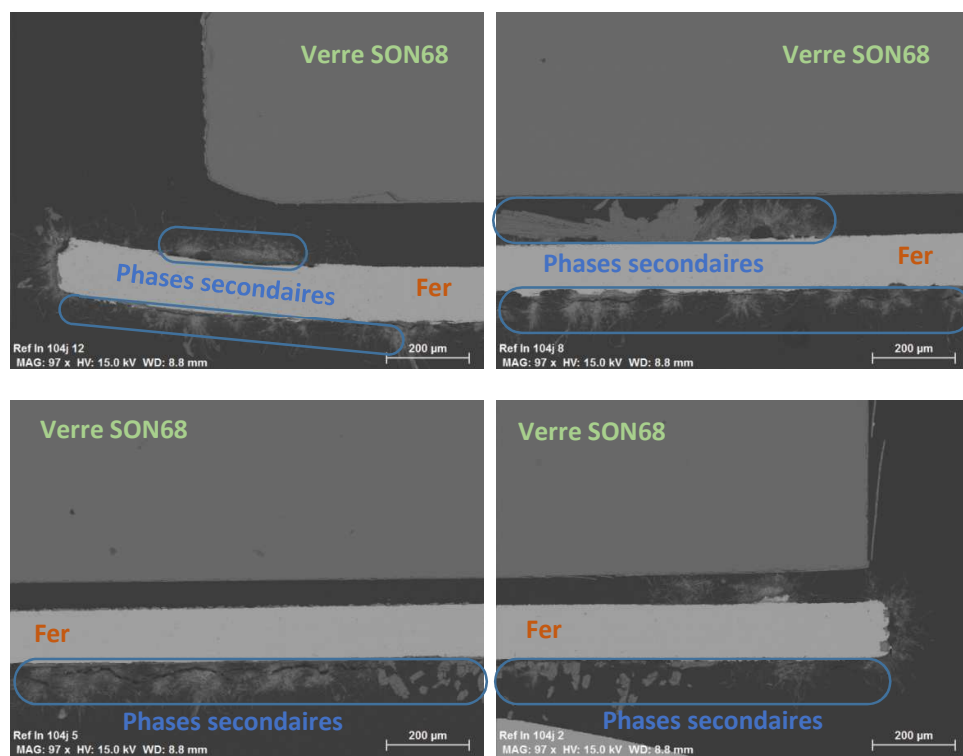


Figure 5.21 – Observations globales au MEB de l’échantillon de référence non radioactif Verre – Fer lixivié pendant 104 jours à 70°C dans l’eau du COx.

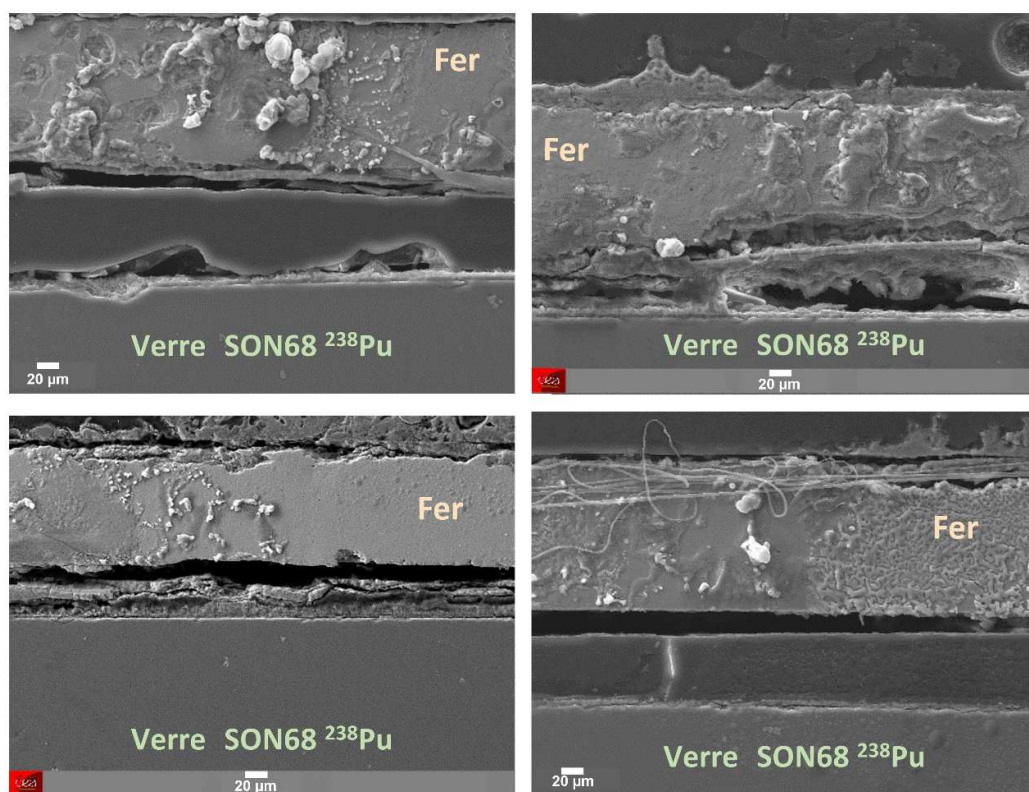


Figure 5.22 – Clichés MEB des observations globales de l’assemblage Verre SON68 ^{238}Pu – Fer lixivié pendant 104 jours à 70°C dans l’eau du COx.

Afin de mieux caractériser et observer la couche d’altération du verre, des observations au MEB ont été réalisées sur l’assemblage Verre SON68 ^{238}Pu – Fer lixivié pendant 104 jours, dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué. La **Figure 5.23** nous a permis de montrer qu’une couche d’altération se forme à la surface du verre dans ces deux milieux lors de la lixiviation du verre radioactif en présence de fer. L’épaisseur de cette couche varie entre 2,4 et 2,9 μm dans le milieu confiné (valeur obtenue d’après analyse de plusieurs images MEB). Cette épaisseur est légèrement plus élevée que celle observée sur le verre de référence non radioactif, toute chose égale par ailleurs, indiquant donc une faible augmentation de l’altération du verre dans ce milieu (**Tableau 5.7**). En ce qui concerne le milieu dilué, une couche d’altération hétérogène se forme, comme observé sur l’échantillon de référence non radioactif. Ceci est dû à la surface rugueuse, non polie, du verre exposé au milieu dilué. Néanmoins, du fait de l’hétérogénéité de l’épaisseur de la couche d’altération du verre dans ce milieu, une comparaison directe entre le verre SON68 dopée en ^{238}Pu et le verre de référence non radioactive n’a pas pu être exploitée. Par la suite, que les résultats sur la couche d’altération du milieu confiné seront montrés.

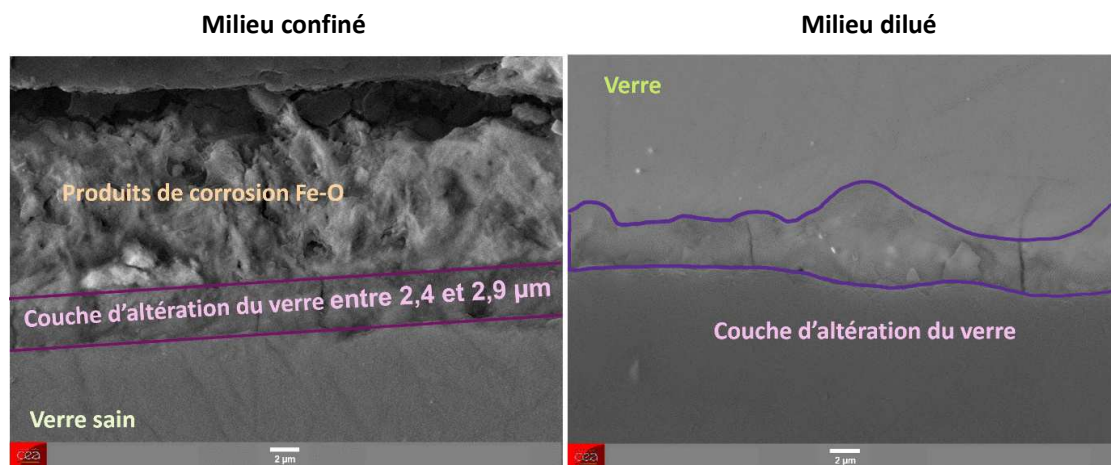


Figure 5.23 – Clichés MEB de la couche d’altération du verre SON68 ^{238}Pu altéré pendant 104 jours en présence de fer. Observation du milieu confiné (gauche) ainsi que du milieu dilué (droite).

	^{238}Pu VFe – 104 j	VFe Ref 104 j
Épaisseur (μm) Milieu confiné	2,4 – 2,9	1,9 – 2,3
Épaisseur (μm) Milieu dilué	4,5 – 9,0	5,0 – 12,0

Tableau 5.7 – Comparaison des épaisseurs de la couche d’altération du verre SON68 non radioactif et du verre radioactif SON68 ^{238}Pu dans le milieu confiné ainsi que dans le milieu dilué pour les expériences en présence d’une lame de fer après 104 jours de lixiviation dans l’eau du COx à 70°C.

Des analyses supplémentaires en EDS ont aussi été réalisées afin de connaître la composition chimique de la couche d’altération du verre dans le milieu confiné (**Figure 5.24**). Il a été observé que cette couche est principalement composée de silicium et de fer, montrant ainsi une forte incorporation de fer dans la couche d’altération du verre, comme observé dans les expériences hors irradiation. Il est important de noter qu’aucune incorporation de calcium dans la couche d’altération n’a été mise en évidence, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus hors irradiation. Néanmoins, en utilisant cette

technique d'analyse, la précipitation de silicates magnésiens, ainsi que la composition exacte de cette couche n'ont pas pu être mises en évidence.

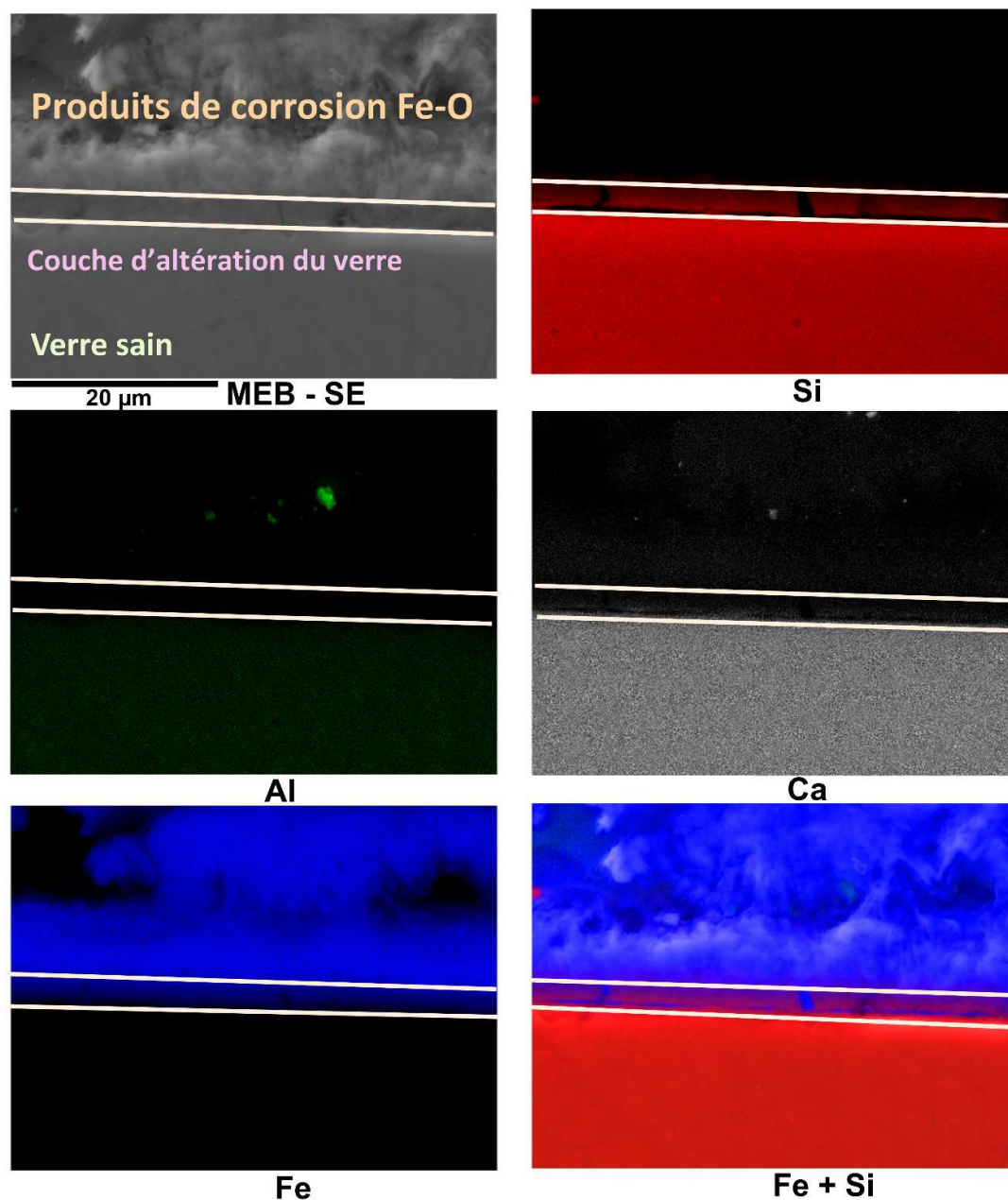
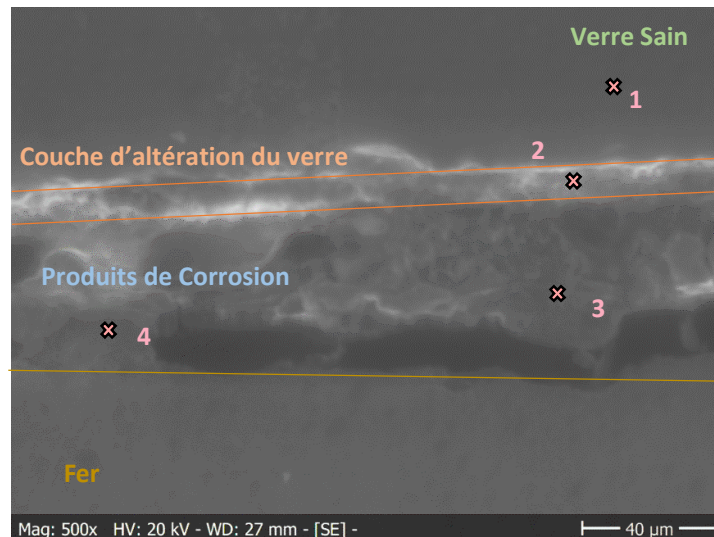


Figure 5.24 – Cliché MEB et cartographie de la couche d'altération du verre SON68 ^{238}Pu dans le milieu confiné après 104 jours de lixiviation à 70°C.

Une deuxième zone, dans laquelle la séparation entre le verre et le fer est d'environ 50 μm et où les produits de corrosion et/ou phases secondaires sont en contact direct avec le verre, a été analysée par EDS (**Figure 5.25**). Ces résultats sont semi-quantitatifs et ont été normalisés à 100 %. La couche d'altération du verre a ainsi été mise en évidence montrant qu'un gel se forme à la surface du verre. On note également une incorporation importante de fer dans cette couche, comme cela avait été observé en milieu non radioactif. Par ailleurs, les précipités formés entre le verre et la lame de fer sont

des produits de corrosion du fer contenant principalement du fer et de l'oxygène, avec de faibles quantités en silicium.



Élément %.massique	O	Na	Al	Si	Ca	Fe
1	45,3	9,5	3,2	34,0	4,5	3,5
2	29,0	4,3	1,6	19,8	1,5	43,8
3	24,9	1,0	-	1,5	0,4	72,2
4	24,9	-	-	1,1	-	74,0

Figure 5.25 – Clichés MEB du milieu confiné de l'assemblage Verre SON68 ^{238}Pu – Fer lixivié dans l'eau du COx pendant 104 jours. Analyses semi-quantitatifs par EDS de différentes zones. Les résultats ont été normalisés à 100 %.

Afin de mieux identifier ces phases, des analyses supplémentaires ont été réalisées par spectroscopie Raman sur différentes zones. Cependant, des précautions ont dû être prises. En effet, des études précédentes ont montré que l'échauffement de l'échantillon pouvait entraîner des modifications de la nature des phases en présence (Bersani et al., 1999; de Faria et al., 1997; El Mendili et al., 2011; Neff, 2003). De plus, dans le cas de mélange de phases, la superposition des bandes peut engendrer une différence sur l'intensité et la position des pics.

Une étude préalable a été réalisée sur la transformation de la goethite en hématite sous le faisceau afin de connaître la puissance avec laquelle on pouvait travailler dans nos conditions (**Figure 5.26**). Lors de l'identification des produits de corrosion, il a été choisi de ne pas dépasser 0,27 mW et donc de travailler avec les filtres de densité D 1.5 (puissance de 0,13 mW) ou D 1.3 (puissance de 0,27 mW). Cependant, afin d'obtenir un spectre du verre, le filtre de densité D 0.3 a été utilisé (puissance de 2,2 mW). À ces puissances, le temps d'acquisition des spectres est d'environ 10 minutes.

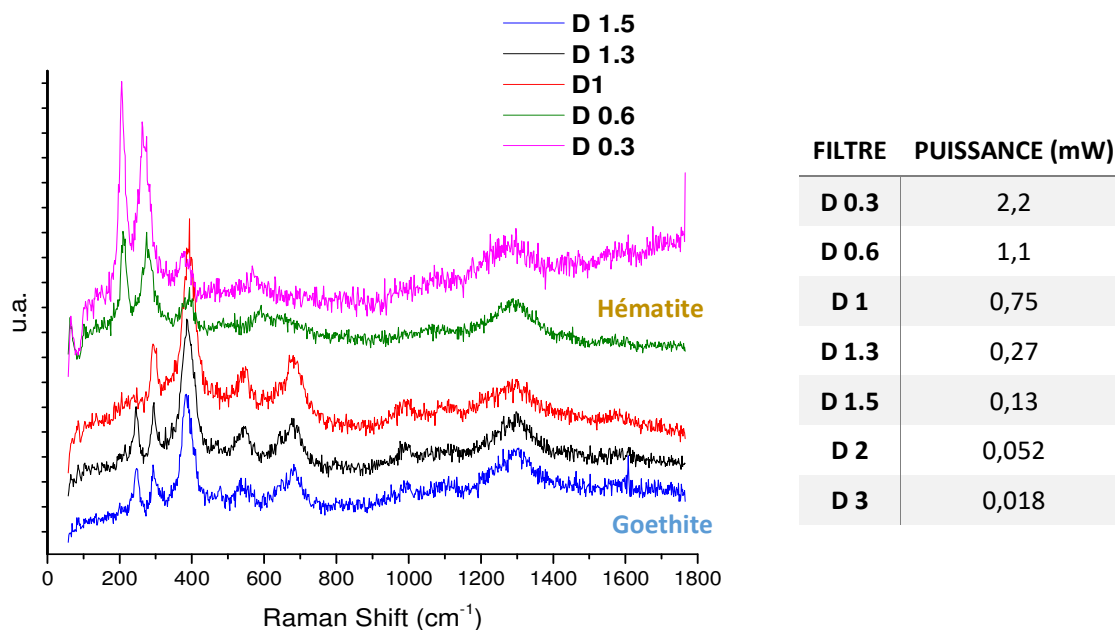


Figure 5.26 – Évolution du spectre Raman de la goethite en fonction de la puissance du laser du spectromètre Raman utilisé sur DHA à Atalante.

Différentes analyses ponctuelles et une cartographie ont été réalisées dans le milieu confiné dans lequel les produits de corrosion du fer atteignent le monolithe de verre (**Figure 5.27**).

Le spectre de la goethite (α -FeO(OH)) ainsi que celui de la ferrihydrite ($(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ont ainsi été obtenus autour de la lame de fer (**Figure 5.27**). Le spectre de la goethite a été identifié grâce à ses pics caractéristiques. Malgré un décalage des pics de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ce spectre est en accord avec ceux de la littérature (de Faria et al., 1997; Hanesch, 2009; Neff, 2003). Le pic principal est situé à 383 cm^{-1} et les pics de plus fortes intensités à 241 et 672 cm^{-1} . D'autre part, la ferrihydrite présente des bandes plus larges à 350 , 510 , 702 et 1340 cm^{-1} . Ces résultats sont également en accord avec la littérature (Das et al., 2011; Hanesch, 2009; Mazzetti and Thistlethwaite, 2002; Müller et al., 2010). Dans notre étude, un pic supplémentaire de faible intensité à 1045 cm^{-1} a été obtenu. Ceci a déjà été observé dans deux études, dans lesquelles les auteurs attribuent ce pic à une pollution en nitrate (Das et al., 2011; Lutze et al., 1988). Ces oxydes de fer sont principalement au degré d'oxydation III, contrairement à ce qui a été observé dans le **Chapitre 4**, dans lequel le degré d'oxydation des précipités de fer proche de la lame de fer est principalement au degré d'oxydation II (sidérite notamment). Il est important de noter que dans le milieu confiné ni la sidérite ni l'aragonite n'ont pu être identifiés, contrairement à ce qui a été observé sur les échantillons de référence non radioactifs.

Le spectre du verre sain (**Figure 5.27**) présente trois pics classiquement observés sur le verre SON68 (Peugot et al., 2014) : un premier pic à environ 330 cm^{-1} , qui pourrait être attribué à la liaison entre les alcalins et l'oxygène (Hehlen and Neuville, 2015), un deuxième pic à environ 500 cm^{-1} correspondant à la vibration dite de « respiration » de la liaison Si-O-Si et une troisième bande située entre 800 et 1200 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des liaisons Si-O des tétraèdres de silices présentant jusqu'à 4 oxygènes pontant. Notons toutefois qu'aucune signature caractéristique du gel d'altération, ni du fer non corrodé, n'a été obtenue par spectroscopie Raman étant donné que le signal Raman ne présente pas de pics caractéristiques pour ces deux matériaux.

Afin d’illustrer les hétérogénéités de ces oxydes de fer dans la zone confinée, une cartographie a été réalisée. Les résultats ont été traités en utilisant la méthode d’analyse CLS *fitting* (*Classical Least Squares fitting*) grâce au logiciel Labspec d’Horiba. En utilisant cette méthode d’analyse, l’ensemble des spectres de la cartographie sont comparés à des spectres sélectionnés ou introduits, ainsi nous avons utilisé les différents spectres de référence du verre sain, fer et produits de corrosion du fer, afin de les comparer avec ceux obtenus dans la zone étudiée. En effet, cette comparaison permet de connaître, selon la zone observée, le pourcentage d’accord du spectre obtenu par rapport à un spectre de référence. Grâce à ces données, une cartographie de la zone étudiée peut être obtenue (**Figure 5.27**). Il a ainsi été possible de montrer qu’entre ces deux matériaux, des oxydes de fer se forment.

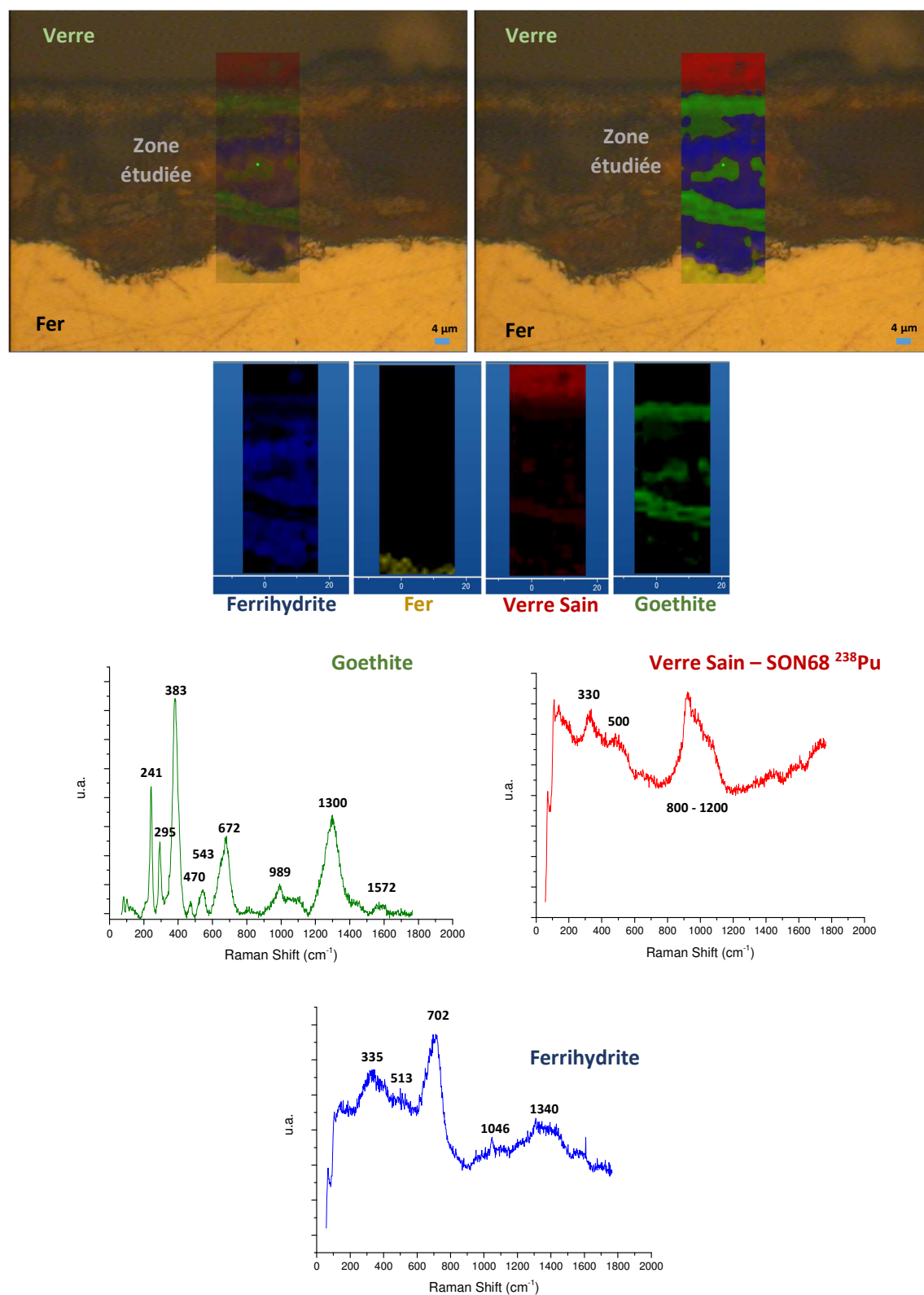


Figure 5.27 – Cartographie Raman du milieu confiné de l'échantillon Verre SON68 ^{238}Pu – Fe lixivié pendant 104 jours dans l'eau du COx à 70°C, zone dans laquelle les produits de corrosion atteignent le verre. Spectre Raman des différents oxydes identifiés, ainsi que celui du verre non altéré.

Des analyses supplémentaires de l'extérieur de la lame de fer et proche des ressorts en titane ont montré la présence d'un nouveau composé contenant principalement du fer et de l'oxygène, ainsi que du calcium (**Figure 5.28**). Les pics obtenus par spectroscopie Raman montrent des pics à 273 et 1080 cm^{-1} principalement attribués aux carbonates de structure cristalline rhomboédrique (Bernard et al., 2002). Les spectres Raman des carbonates, dont la calcite (CaCO_3), sidérite (FeCO_3) ou ankérite ($\text{Ca(Fe,Mg,Mn)(CO}_3)_2$) sont très proches (Bernard et al., 2002; Schlegel et al., 2014; Steele et al., 2007). Cependant, les résultats obtenus par EDS montrent que ce minéral est composé principalement de fer mais contient aussi du calcium. Les pics identifiés sont légèrement décalés par rapport à ceux de la sidérite pure (Hanesch, 2009). Ce spectre peut ainsi être identifié comme de la sidérite riche en calcium (Wajon et al., 1985).

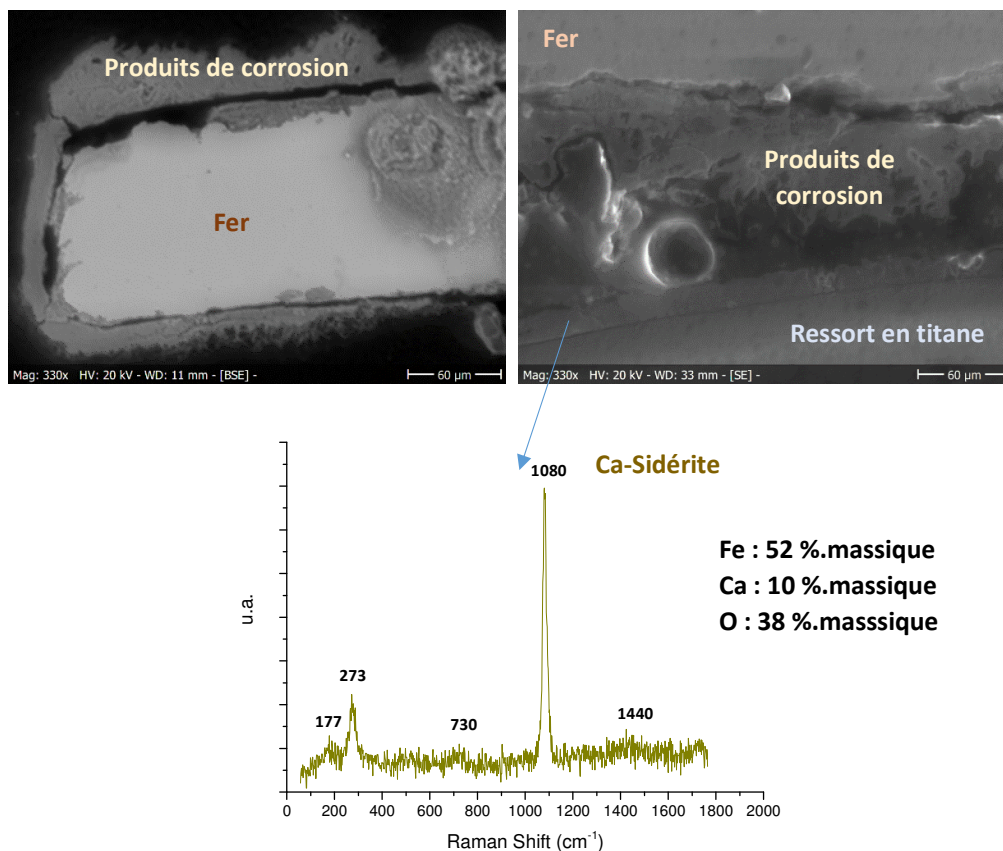


Figure 5.28 – Clichés MEB du fer corrodé dans le milieu dilué lors de la lixiviation de l'assemblage Verre SON68 ^{238}Pu – Fer dans l'eau du CO_2 à 70°C pendant 104 jours. Identification par spectroscopie Raman des phases formées à la surface des ressorts en titane.

D'après toutes les caractérisations Raman réalisées sur cet assemblage, la sidérite est le seul composé contenant du fer au degré d'oxydation II dans le système et il a été retrouvé uniquement sur les ressorts en titane loin de la surface du verre (et non pas à la surface de la lame de fer comme dans le cas des expériences de référence). La plupart des oxydes de fer identifiés au cours de ces expériences sur verre radioactif, observés dans la zone confinée entre le verre et le fer, ou sur la lame de fer, sont au degré d'oxydation III. Ces différences sont ainsi illustrées dans la **Figure 5.29**.

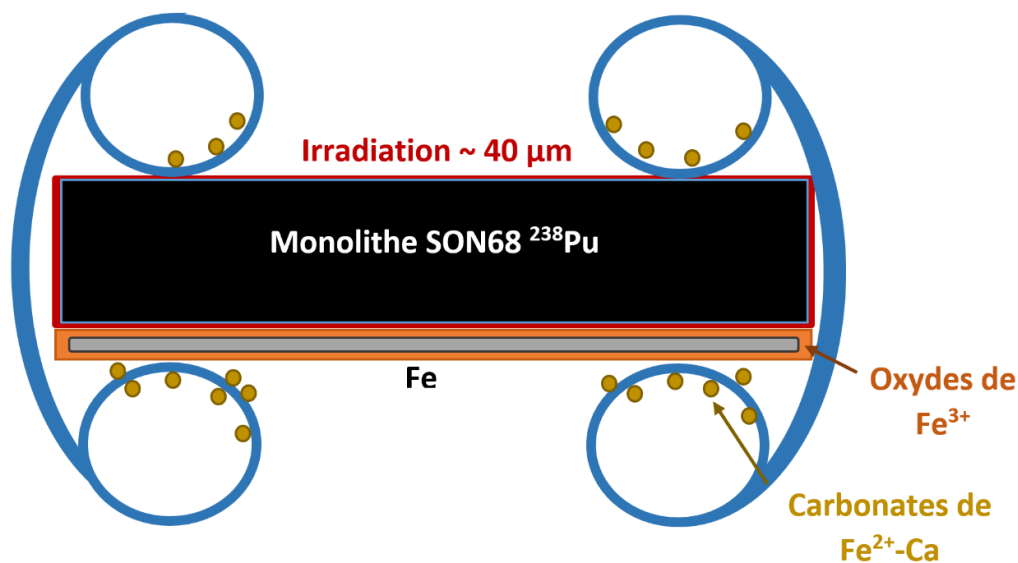


Figure 5.29 – Schéma représentant l'assemblage Verre SON68 ^{238}Pu – Fer après lixiviation dans l'eau du COx à 70°C pendant 104 jours.

3.3. Bilan sur l'effet de l'irradiation α lors de l'altération du verre en présence de fer

D'après les observations globales des échantillons, il apparaît que la corrosion du fer est plus marquée en présence du verre dopé en ^{238}Pu . Dans les systèmes Verre SON68 ^{238}Pu – Fer, l'identification de la goethite et de ferrihydrite ont permis de conclure que les oxydes de fer qui se forment dans ce système sont principalement au degré d'oxydation III, contrairement à ce qui a été observé sur les échantillons non radioactifs. Cette oxydation du fer pourrait s'expliquer par un milieu localement plus oxydant, induit par le champ d'irradiation α et de la radiolyse de l'eau qui en résulte (**Figure 5.29**).

La réaction suivante entre Fe^{II} avec H_2O_2 , produit par radiolyse de l'eau, pourrait donc à la fois affecter le comportement du fer et augmenter le pH de la solution du fait de la formation de HO^- :



Ces résultats sont en accord avec ceux d'une étude précédente dans lesquels des pastilles de UO_2 dopé en émetteur α ont été lixiviées dans l'eau du COx désaérée et en présence de fer (Odorowski, 2015).

Après 104 jours de lixiviation, la formation d'hydroxydes et oxy-hydroxydes de fer III est importante, et ces oxydes de fer ne contiennent que de faibles quantités en silicium. Le mode d'incorporation du silicium dans ces phases (sorption, intégration dans la structure de l'oxyde de fer ou précipitation concomitante de silicate de fer et d'oxydes de fer) reste à déterminer.

Proche des crochets en titane, la sidérite riche en calcium a pu être identifiée. Différentes études ont montré que lors de la corrosion du fer dans l'eau carbonatée, la formation de carbonates de fer, ainsi

que de carbonates de calcium, est possible. Pour des températures inférieures à 50°C, la chukanovite est favorisée ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) (Badet, 2013; Neff, 2003; Odorowski, 2015), tandis que la formation de sidérite semble plus favorable à partir de 70°C (Bernard et al., 2002), ce qui est en accord avec nos observations.

En ce qui concerne l'altération du verre, d'après les analyses en solution, le relâchement en bore est le même pour le verre émetteur α et le verre non radioactif. Cependant, ce résultat demeure global et certainement dépendant de la géométrie de l'expérience et de la durée de lixiviation. En outre, il ne permet pas de décrire, ni de comprendre ce qui se passe localement. Les caractérisations du solide ont montré qu'une couche d'altération appauvrie en alcalins et enrichie en fer se forme à la surface du verre radioactif. Dans le milieu confiné, elle semblerait légèrement plus épaisse lors de l'utilisation du verre SON68 ^{238}Pu que du verre de référence non radioactif. D'autre part, les phases secondaires ont été principalement identifiées comme des oxydes de fer, contrairement aux résultats obtenus sur les références non radioactif dans lesquelles elles sont principalement des silicates de fer avec un ratio Fe:Si d'environ 1.

Malgré le peu d'informations obtenues à ce stade de l'étude, certains mécanismes peuvent être proposés mais devront être confirmés par la suite. La **Figure 5.30** présente les mécanismes possibles mis en jeu en présence de l'irradiation α . Dans la même figure, ceux-ci sont comparés avec ceux présentés en absence d'irradiation (**Chapitre 4**). Sous irradiation, il semblerait que l'espèce moléculaire H_2O_2 , formée proche du verre, diffuse vers le fer et oxyde le Fe^{II} en Fe^{III} . Cette oxydation favoriserait la précipitation d'oxyde de fer III dont la goethite et la ferrihydrite, contrairement à ce qui a été observé hors irradiation avec des précipitations de carbonates de fer II et de carbonates de calcium majoritaires. Dans les deux cas, une incorporation du fer dans la couche d'altération du verre a été observée, indiquant ainsi que ce mécanisme semble perdurer. Néanmoins, à l'état actuel de l'étude, il n'est pas possible de connaître la composition exacte de cette couche d'altération. Ainsi, on peut s'interroger sur plusieurs points :

- Comment le fer s'incorpore dans la couche d'altération ?
- Quelle est la composition des phases secondaires à la surface du gel ?
- Est-ce qu'il y a précipitation de silicates de fer ? si oui, quelle est sa composition ?

Ces différents points devront être approfondi par la suite.

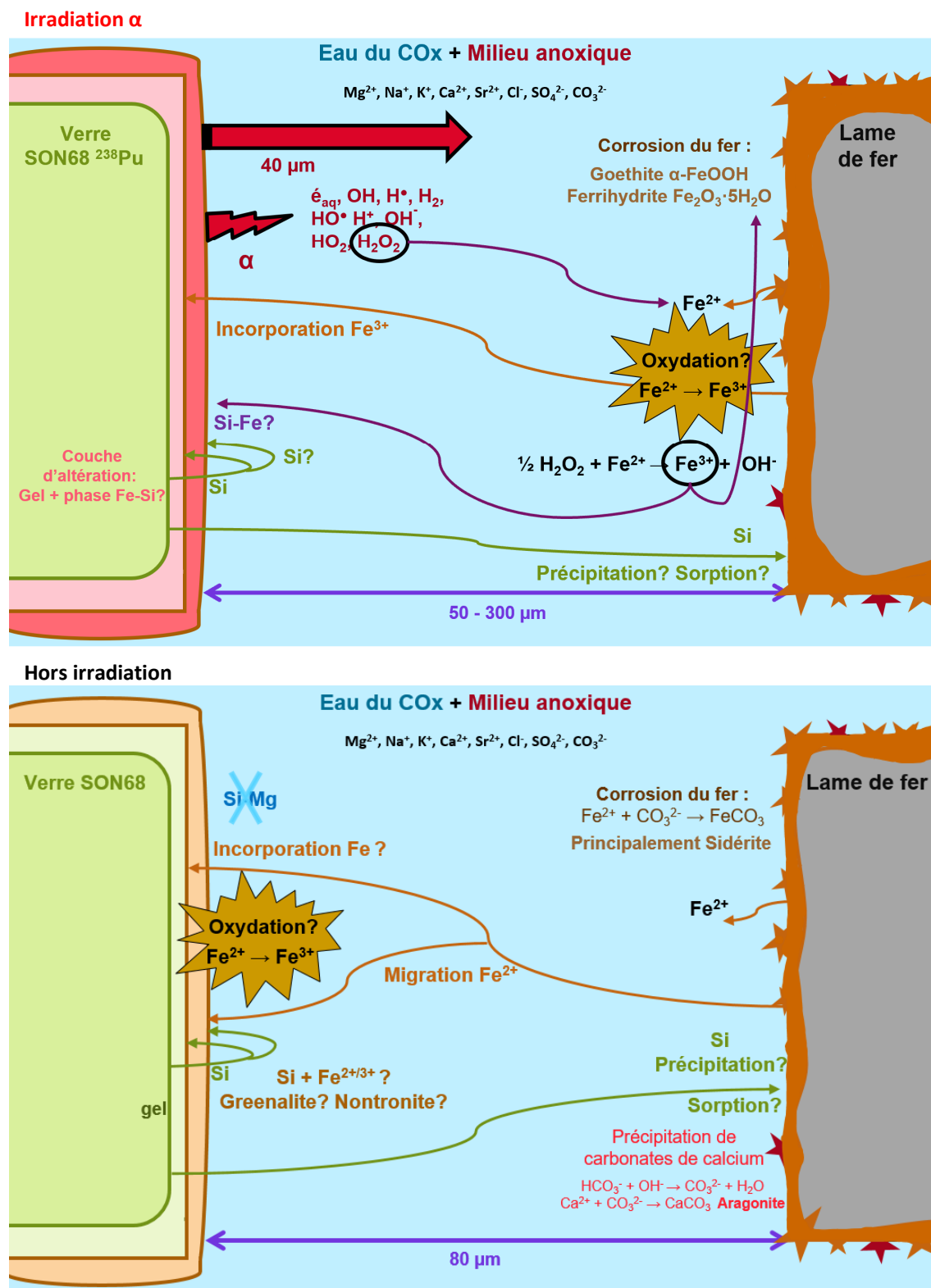


Figure 5.30 – Représentation schématique des mécanismes mis en jeu lors de l'altération du verre en présence d'une source de fer sous irradiation α (schéma du haut). Le milieu représenté est le milieu confiné entre le verre et le fer dont la séparation varie entre 50 et 300 μm . Comparaison avec la représentation schématique des mécanismes proposés lors de l'altération du verre en présence d'une source de fer hors irradiation (schéma du bas) (**Chapitre 4**).

Dans la continuité de cette étude, des analyses supplémentaires à l’échelle nanométrique (MET-EDS) doivent être réalisées sur les assemblages Verre SON68 ^{238}Pu – Fer lixivié pendant 104 jours. Ceci nous permettrait de mieux quantifier la composition de la couche d’altération du verre. De plus, les observations par microscopie optique laissent penser que l’épaisseur de la couche d’altération du verre dépend de la distance entre le verre et le fer. Ceci serait en bon accord avec des études précédentes montrant que le verre, ainsi que le fer, sont plus altérés lorsque ces deux matériaux sont plus proches (Rébiscoul et al., 2013). Ainsi, des caractérisations plus fines de cet échantillon devront être réalisées.

D’autre part, des caractérisations du solide (MEB, spectroscopie Raman) doivent être effectuées sur l’assemblage lixivié pendant 34 jours. Ceci permettra de confirmer la présence de goethite et ferrihydrite dans nos systèmes, de comprendre la formation de ces phases (oxydation du fer immédiate ? présence de silicium dans ces phases ?) ainsi que de mesurer l’épaisseur de la couche d’altération du verre. Ces résultats pourront ainsi être comparés avec ceux obtenus sur l’échantillon de référence non radioactif correspondant.

On comprendra que ces résultats sont préliminaires et, afin de mieux comprendre le comportement du verre au cours du temps, des lixiviations supplémentaires d’assemblages Verre SON68 ^{238}Pu – Fer devront être réalisées. De plus, étant donné que la rétention du plutonium diminue au cours du temps entre ces deux expériences, une altération plus longue de ces assemblages est nécessaire afin de confirmer cette évolution.

4. Conclusions du chapitre 5

L'impact de l'irradiation α a été étudiée sur l'altération du verre indirectement en se focalisant tout d'abord sur l'espèce radicalaire H_2O_2 , puis ensuite directement en utilisant un verre SON68 dopé en ^{238}Pu .

Les résultats obtenus lors de l'altération du verre SON68 en eau du COx et en présence de H_2O_2 ont montré que cette espèce se décompose plus rapidement en présence du verre. Cette décomposition, qui a lieu à la surface des grains de verre, ne semble pas avoir un impact global sur l'altération du verre dans la géométrie étudiée. Néanmoins, plus localement, des épaisseurs différentes de la couche d'altération ont été mises en évidence. En effet, il semblerait que la présence de cette espèce à la surface des grains favorise la précipitation de silicates magnésiens. Cependant, cet effet ne se produit que sur les grains en surface du réacteur et n'est pas représentatif du système global. On peut donc en conclure que dans cette géométrie, malgré les concentrations très élevées en H_2O_2 , cette espèce ne semble pas avoir un impact significatif sur l'altération du verre. Toutefois, dans le concept du stockage géologique profond, la formation de H_2O_2 restera proche du verre. Ceci pourrait ainsi localement augmenter la précipitation de silicates magnésiens, et ainsi l'altération du verre. Dans ce cas, la quantité de magnésium disponible en solution serait le facteur limitant l'altération du verre.

D'autre part, nous nous sommes également intéressés à l'influence du rayonnement α sur l'altération du verre en conditions de stockage. Dans ce but, un verre dopé en émetteurs α a été lixivié proche d'une lame de fer dans l'eau du COx à 70°C . Les résultats obtenus montrent une plus forte oxydation du fer due au champ d'irradiation. Cette oxydation peut s'expliquer par la présence de l'espèce radiolytique H_2O_2 qui oxyde le fer en solution ($\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$) favorisant la formation d'oxydes de fer III et conduisant à augmenter le pH. Ainsi, la goethite et la ferrihydrite ont été identifiées dans cette étude. Par contre, globalement, il a pu être observé grâce aux analyses de la solution, que la dissolution du verre est la même en présence qu'en absence d'irradiation. Néanmoins, des caractérisations complémentaires du solide ont montré que l'altération du verre est légèrement plus importante dans le milieu confiné lors de l'utilisation du verre radioactif. Ainsi, des caractérisations supplémentaires sur d'autres échéances doivent être réalisées afin de confirmer ces observations. Enfin, le plutonium est fortement retenu par le gel ($\geq 90\%$), mais d'après ces résultats, il semblerait que la rétention de cette espèce diminue au cours de l'expérience. Par conséquent, des expériences supplémentaires doivent être réalisées à des échéances plus longues afin de mieux cerner les mécanismes limitants (fer en solution, formation de H_2O_2 , silicium dissout, entre autres).

5. Références – Chapitre 5

- Badet, H., 2013. Effet de la radiolyse sur les systèmes de corrosion anoxiques à très long terme des alliages ferreux, Physique et physique des matériaux. Université Pierre et Marie Curie.
- Bernard, M.C., Duval, S., Joiret, S., Keddam, M., Ropital, F., Takenouti, H., 2002. Analysis of corrosion products beneath an epoxy-amine varnish film. *Progress in Organic Coatings* 45, 399-404.
- Bersani, D., Lottici, P.P., Montenero, A., 1999. Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses. *Journal of Raman Spectroscopy* 30, 355-360.
- Bidoglio, G., Offermann, P., De Plano, A., Lazzari, G.P., 1987. Influence of Groundwater Composition on Glass Leaching and Actinide Speciation. *MRS Proceedings* 112, 621.
- Bouniol, P., Baldacchino, G., Hickel, B., 1999. Le rôle du Calcium dans la radiolyse du béton. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 44-49.
- Burns, W.G., Hughes, A.E., Marples, J.A.C., Nelson, R.S., Stoneham, A.M., 1982. Radiation effects and the leach rates of vitrified radioactive-waste. *Nature* 295, 130-132.
- Cai, Z., Li, X., Katsumura, Y., Urabe, O., 2001. Radiolysis of Bicarbonate and Carbonate Aqueous Solutions: Product Analysis and Simulation of Radiolytic Processes. *Nuclear Technology* 136, 231-240.
- Das, S., Hendry, M.J., Essilfie-Dughan, J., 2011. Transformation of Two-Line Ferrihydrite to Goethite and Hematite as a Function of pH and Temperature. *Environmental Science & Technology* 45, 268-275.
- de Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S., de Oliveira, M.T., 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* 28, 873-878.
- Ekeröth, E., Roth, O., Jonsson, M., 2006. The relative impact of radiolysis products in radiation induced oxidative dissolution of UO₂. *Journal of Nuclear Materials* 355, 38-46.
- El Mendili, Y., Bardeau, J.-F., Randrianantoandro, N., Gourbil, A., Greneche, J.-M., Mercier, A.-M., Grasset, F., 2011. New evidences of in situ laser irradiation effects on γ -Fe₂O₃ nanoparticles: a Raman spectroscopic study. *Journal of Raman Spectroscopy* 42, 239-242.
- Ferradini, C., Jay-Gerin, J.-P., 1999. La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité. *Canadian Journal of Chemistry* 77, 1542-1575.
- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.E., Jollivet, P., Ayrat, A., De Windt, L., Santarini, G., 2008. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials* 380, 8-21.
- Giffaut, E., Grivé, M., Blanc, P., Vieillard, P., Colàs, E., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Marty, N., Madé, B., Duro, L., 2014. Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Applied Geochemistry* 49, 225-236.
- Gin, S., Frugier, P., Jollivet, P., Bruguier, F., Curti, E., 2013. New Insight into the Residual Rate of Borosilicate Glasses: Effect of S/V and Glass Composition. *Int. J. Appl. Glass Sci.* 4, 371-382.
- Gin, S., Jollivet, P., Tribet, M., Peugeot, S., Schuller, S., 2017. Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview. *Radiochim. Acta* 105, 927-959.

- Hanesch, M., 2009. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International* 177, 941-948.
- Hehlen, B., Neuville, D.R., 2015. Raman Response of Network Modifier Cations in Alumino-Silicate Glasses. *The Journal of Physical Chemistry B* 119, 4093-4098.
- Hiroki, A., LaVerne, J.A., 2005. Decomposition of Hydrogen Peroxide at Water–Ceramic Oxide Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 3364-3370.
- Jantzen, C.M., 1992. Nuclear Waste Glass Durability: I, Predicting Environmental Response from Thermodynamic (Pourbaix) Diagrams. *Journal of the American Ceramic Society* 75, 2433-2448.
- Jollivet, P., Frugier, P., Parisot, G., Mestre, J.P., Brackx, E., Gin, S., Schumacher, S., 2012. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68. *Journal of Nuclear Materials* 420, 508-518.
- Kanda, Y., Momose, T., Taira, M., 1996. Characterization of radiolytic products from air at a high-energy electron-positron storage ring. *Radiat. Phys. Chem.* 48, 49-54.
- Kelm, M., Pashalidis, I., Kim, J.I., 1999. Spectroscopic investigation on the formation of hypochlorite by alpha radiolysis in concentrated NaCl solutions. *Applied Radiation and Isotopes* 51, 637-642.
- Kersting, A.B., 2013. Plutonium Transport in the Environment. *Inorganic Chemistry* 52, 3533-3546.
- Kolthoff, I.M., Medalia, A.I., 1949. The Reaction between Ferrous Iron and Peroxides. II. Reaction with Hydrogen Peroxide, in the Presence of Oxygen. *Journal of the American Chemical Society* 71, 3784-3788.
- Lousada, C.M., Jonsson, M., 2010. Kinetics, Mechanism, and Activation Energy of H₂O₂ Decomposition on the Surface of ZrO₂. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 11202-11208.
- Lutze, W., Müller, R., Montserrat, W., 1988. Chemical Corrosion of Cogema Glass R7T7 in High Saline Brines. *MRS Proceedings* 112, 575.
- Mazzetti, L., Thistlethwaite, P.J., 2002. Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite. *Journal of Raman Spectroscopy* 33, 104-111.
- Meesungnoen, J., Jay-Gerin, J.P., Filali-Mouhim, A., Mankhetkorn, S., 2002. Monte-Carlo calculation of the primary yields of H₂O₂ in the H⁻¹⁽⁺⁾, H⁻²⁽⁺⁾, He⁻⁴⁽²⁺⁾, Li⁻⁷⁽³⁺⁾, and C⁻¹²⁽⁶⁺⁾ radiolysis of liquid water at 25 and 300 degrees C. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* 80, 68-75.
- Mitsui, S., Aoki, R., 2001. Effect of a siliceous additive on aqueous alteration of waste glass with engineered barrier materials. *Journal of Nuclear Materials* 298, 184-191.
- Mougnaud, S., 2016. Effets de l'irradiation sur l'évolution de la pellicule d'altération formée lors de la lixiviation des verres borosilicatés nucléaires, Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB). Université Paris-Saclay.
- Mougnaud, S., Tribet, M., Renault, J.-P., Gin, S., Peugeot, S., Podor, R., Jégou, C., 2018. Heavy ion radiation ageing impact on long-term glass alteration behavior. *Journal of Nuclear Materials* 510, 168-177.

Mougnaud, S., Tribet, M., Rolland, S., Renault, J.P., Jegou, C., 2015. Determination of alpha dose rate profile at the HLW nuclear glass/water interface. *Journal of Nuclear Materials* 462, 258-267.

Müller, K., Ciminelli, V.S.T., Dantas, M.S.S., Willscher, S., 2010. A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy. *Water Research* 44, 5660-5672.

Neff, D., 2003. Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols Université de Technologie de Compiègne.

Odorowski, M., 2015. Etude de l'altération de la matrice (U,Pu)O₂ du combustible irradié en conditions de stockage géologique : Approche expérimentale et modélisation géochimique, Hydrologie et hydrogéologie quantitatives. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Peuget, S., Delaye, J.M., Jégou, C., 2014. Specific outcomes of the research on the radiation stability of the French nuclear glass towards alpha decay accumulation. *Journal of Nuclear Materials* 444, 76-91.

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

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

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

Schlegel, M.L., Bataillon, C., Brucker, F., Blanc, C., Prêt, D., Foy, E., Chorro, M., 2014. Corrosion of metal iron in contact with anoxic clay at 90°C: Characterization of the corrosion products after two years of interaction. *Applied Geochemistry* 51, 1-14.

Steele, A., Fries, M.D., Amundsen, H.E.F., Mysen, B.O., Fogel, M.L., Schweizer, M., Boctor, N.Z., 2007. Comprehensive imaging and Raman spectroscopy of carbonate globules from Martian meteorite ALH 84001 and a terrestrial analogue from Svalbard. *Meteoritics & Planetary Science* 42, 1549-1566.

Suh, M., Bagus, P.S., Pak, S., Rosynek, M.P., Lunsford, J.H., 2000. Reactions of Hydroxyl Radicals on Titania, Silica, Alumina, and Gold Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* 104, 2736-2742.

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

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

Wajon, J.E., Ho, G.-E., Murphy, P.J., 1985. Rate of precipitation of ferrous iron and formation of mixed iron-calcium carbonates by naturally occurring carbonate materials. *Water Research* 19, 831-837.

Winterbourn, C.C., 1995. Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction. *Toxicology Letters* 82-83, 969-974.

Conclusion Générale et Perspectives



Pot de lixiviation Verre SON68 ^{238}Pu – laboratoire L30 à DHA - Atalante

En France, les produits de fission et actinides mineurs, déchets ultimes issus du combustible usé, sont vitrifiés et destinés à être stockés en couche géologique profonde. Ce concept repose sur une succession de barrières interposées entre les radionucléides contenus dans le verre et la biosphère. La première barrière se compose du verre lui-même. Le colis de verre est ensuite inclus dans un surconteneur en acier faiblement allié, constituant la seconde barrière, pour enfin être introduit dans la roche du Callovo-Oxfordien, qui est considérée comme la dernière barrière. Néanmoins, après quelques centaines à quelques milliers d'années, l'eau arrivera au contact de ce verre et constituera le principal vecteur de dissémination des radionucléides. De ce fait, afin de répondre aux exigences de sûreté, il est nécessaire de connaître et déterminer la durabilité chimique de ces verres sur le long terme dans un environnement si complexe.

L'altération du verre suit une phénoménologie bien spécifique. Une première phase, dite de vitesse initiale, est marquée par la diffusion de l'eau dans le solide, les échanges d'ions, et surtout l'hydrolyse du réseau vitreux. Ensuite, une fois la solution saturée en silicium, un gel se forme en surface du verre, induisant une diminution de la vitesse d'altération de plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, l'altération du verre atteint un régime de vitesse dite résiduelle, qui, si les conditions géochimiques sont favorables, deviendrait prédominant sur le long terme. En absence d'irradiation, dans l'eau pure, ce régime d'altération est contrôlé par deux mécanismes concomitants : la formation du gel passivant retenant les principaux formateurs de réseau du verre et pouvant incorporer des éléments de la solution, et la précipitation de phases secondaires qui, généralement réduit l'effet passivant du gel. Néanmoins, dans le concept du stockage géologique profond, différents matériaux sont susceptibles de perturber les cinétiques d'altération bien décrites et modélisées en eau pure. De plus, le manque de données en conditions environnementales et sous irradiation sur ce régime cinétique soulève plusieurs questions sur la durabilité de ce verre en conditions de stockage. Il convient donc de s'interroger sur l'influence des différents matériaux conçus pour le stockage géologique profond, et parallèlement sur l'effet de l'irradiation sur les mécanismes identifiés en présence de ces matériaux. Nous avons ainsi tenté de répondre à cette problématique en utilisant une approche de complexification progressive du système étudié. Ainsi, dans ce travail de thèse, tout d'abord, les premières études ont été réalisées hors irradiation afin d'identifier les mécanismes d'altération mis en jeu dans des conditions environnementales : à 70°C, dans l'eau représentative du Callovo-Oxfordien, puis en présence de fer. Ensuite, l'irradiation a été prise en compte en utilisant des systèmes complexes simulant l'environnement de stockage et le verre irradiant.

Dans le concept du stockage géologique profond développé en France, la roche d'accueil est une argilite du Callovo-Oxfordien. L'eau porale à l'équilibre avec cet argilite (eau du COx) contient des cations et anions susceptibles de modifier la cinétique d'altération du verre. Pour préciser cet effet, une étude hors irradiation a été réalisée (**Chapitre 3**). À cause du fort dégagement thermique lié aux désintégrations des radionucléides présents dans le verre, il a été choisi de stocker les colis de verre à une température maximale de 100°C en paroi de colis afin d'éviter des modifications des propriétés physico-chimiques de la roche hôte. Cette température va décroître au cours du temps. Néanmoins, il a été choisi dans cette thèse de travailler à une température de 70°C, pour se placer dans le cas d'une arrivée précoce de l'eau au contact du verre. De façon générale, l'ensemble des résultats montrent que l'altération du verre est plus élevée dans l'eau du COx qu'en eau pure et cette augmentation est corrélée à la présence de magnésium en solution. Toutefois, cette augmentation dépend fortement des conditions expérimentales (quantité de magnésium disponible en solution, pH de la solution, taux de renouvellement). En effet, le magnésium précipite pour former des silicates magnésiens mais cette précipitation n'est possible que si un pH seuil est atteint. Cette étude a donc montré qu'à 70°C, le pH seuil de précipitation de ces phases est de 7,5 – 7,8. La précipitation de ces phases mobilise du silicium et se fait donc au détriment du gel passivant, expliquant pourquoi ce milieu a un impact négatif sur la

durabilité chimique du verre. Le pH et la disponibilité du magnésium apparaissent donc être les deux paramètres principaux gouvernant le comportement du verre dans ce système encore simple.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur la présence du surconteneur en acier faiblement allié dans le concept du stockage géologique profond (**Chapitre 4**). Afin de le simuler, le verre a été placé à proximité d'une lame de fer pur ou pré-corrodé. Cette étude a été réalisée hors irradiation, afin de bien comprendre les mécanismes mis en jeu dans ce système. Étant donné que la corrosion du fer dépend du potentiel d'oxydo-réduction du milieu, toutes les expériences en présence de fer ont été réalisées dans un milieu anoxique. En effet, après fermeture du site, l'environnement va évoluer d'un milieu aéré et sec à un milieu aqueux, anoxique et réducteur. Les expériences sont conçues comme suit : un monolithe de verre a été altéré en présence d'une lame de fer, mis en regard et séparés d'environ 80 μm , puis immergés dans l'eau du COx à 70 et 90°C (température test pour accélérer les cinétiques). Le fer se corrode, conduisant principalement à la précipitation de sidérite (carbonate de fer au degré d'oxydation II) et d'aragonite (carbonate de calcium). Dans cette géométrie, les deux faces du monolithe de verre ont été étudiées : la face interne évoluant dans le milieu dit « confiné » dans lequel les deux matériaux sont mis en regard, et la face externe évoluant dans le milieu dit « dilué ». D'une part, dans ces conditions, quelle que soit la face considérée, l'altération du verre est plus importante en présence du fer qu'en absence de celui-ci et la couche d'altération contient une quantité importante de fer. La cause la plus probable de cette plus forte altération du verre est la précipitation de silicates de fer, qui, comme les silicates magnésiens, se forment au détriment du gel passivant. Ces phases ont été identifiées principalement au degré d'oxydation III, indiquant ainsi une diffusion du fer et une oxydation de celui-ci proche du verre. Dans ce cas, la précipitation de silicates magnésiens est inhibée et seuls les silicates de fer précipitent. D'autre part, une différence liée au confinement a pu être mise en évidence indiquant ainsi que la formation de la couche d'altération du verre dépend des conditions physico-chimiques locales : l'altération du verre ainsi que la corrosion du fer est moins importante dans le milieu confiné que dans le milieu dilué. De plus, dans le milieu dilué, il a été observé que l'incorporation du fer dans la couche d'altération du verre se déroule principalement par précipitation de phases secondaires Fe-Si dans les pores du gel. Enfin, il a été montré que dans ces conditions, la température n'induit qu'un faible impact sur les cinétiques d'altération et les réactions qui contrôlent l'altération du verre, contrairement à ce qui est observé en eau pure.

Dans la suite de notre démarche de complexification du système, l'irradiation du verre est prise en compte (**Chapitre 5**). Lors de la fabrication du verre industriel, l'activité totale (α , β , γ) est dominée par les émetteurs β , γ . Cependant, cette radioactivité diminue au cours du temps et après quelques centaines d'années, l'activité α deviendra prédominante sur le long terme une fois que l'eau arrivera au contact du verre. Dans la suite de cette étude, nous nous sommes donc focalisés sur l'effet de l'irradiation α du verre, d'une part indirectement en s'intéressant à l'impact de H_2O_2 , espèce moléculaire issue de la radiolyse de l'eau, et d'autre part directement par l'étude de l'altération d'un verre dopé en émetteur α en présence de fer.

Les résultats de la première approche sur l'altération d'un verre en présence de H_2O_2 dans le régime de cinétique résiduelle, montrent que la décomposition de cette espèce à la surface des grains de verre semble avoir un impact local favorisant la précipitation de silicates magnésiens et, par conséquent, induisant une augmentation de l'altération du verre. Cet effet est immédiat et ne se produit que très localement sur les grains en surface du réacteur. Par contre, dans la géométrie choisie, les données montrent que, globalement, cette espèce n'a pas un impact significatif sur l'altération du verre dans le régime cinétique considéré. Néanmoins, dans le contexte du stockage géologique profond, la formation de cette espèce pourrait localement induire une forte consommation du magnésium par

précipitation de silicates magnésiens. Dans ce cas-là, l'impact sur la cinétique d'altération du verre ne peut être estimé qu'en statuant sur le facteur limitant, en considérant la production de H_2O_2 par radiolyse de l'eau et l'apport de magnésium par le débit de l'eau du site.

Pour la seconde approche, nous nous sommes intéressés à l'influence du rayonnement α provenant du verre. Dans ce but, un verre dopé en émetteurs α , présentant un débit de dose de $3,4 \text{ kGy.h}^{-1}$, a été lixivié en présence de fer dans l'eau du COx à 70°C . Pour cela, une géométrie similaire à celle présentée sur les verres non radioactifs a été utilisée. Par rapport aux témoins non radioactifs, une plus forte oxydation du fer est mise en évidence, avec des phases précipitées comme la goethite et la ferrihydrite, des oxydes de fer au degré d'oxydation III, autour du verre. Des carbonates de fer II ont aussi précipité mais loin du champ d'irradiation α . Sur la base des analyses de solutions et des premières observations par MEB, il semble que les épaisseurs de verre altéré soient proches en présence d'un champ d'irradiation α et dans le milieu non radioactif témoin. Néanmoins, des caractérisations complémentaires du solide nous ont permis de mettre en évidence une légère augmentation de la couche d'altération dans la zone confinée. Enfin, il est noté que le plutonium est fortement retenu par le gel ($\geq 90\%$), et que cette rétention tendrait à diminuer au cours du temps. Par conséquent, des expériences sur des durées plus longues sont proposées pour approfondir ces premiers résultats.

À la lumière de ces résultats, on peut s'interroger sur les différentes expériences à poursuivre afin de continuer dans notre démarche découplant les différents facteurs environnementaux qui pourraient avoir une influence sur l'altération du verre.

D'une part, notre étude nous a permis de montrer que tant que du magnésium est disponible dans la solution, la précipitation de silicates magnésiens se fait au détriment du gel. Cependant, en présence de H_2O_2 la précipitation de cette espèce semble être favorisée. Étant donné que la formation de H_2O_2 est localisée proche du verre, on peut s'interroger sur son effet lors de la précipitation des silicates magnésiens. Une expérience utilisant le verre dopé en ^{238}Pu dans l'eau du COx, dont l'irradiation peut induire la formation continue d'espèces radiolytiques telles que H_2O_2 , avec un renouvellement de la solution similaire à celui présenté dans cette étude, pourrait donc être envisagé. Ceci nous permettrait de mieux cerner l'effet du débit de dose α lors de l'altération du verre SON68 ^{238}Pu dans l'eau du COx.

D'autre part, les expériences sur le verre dopé en émetteur α ont montré que globalement l'altération, ainsi que la corrosion du fer peuvent être dépendants de la géométrie de l'expérience. Des expériences supplémentaires pourraient donc être envisagées afin de mieux comprendre cet effet de distance entre le verre dopé et le fer. Ainsi, différents assemblages Verre ^{238}Pu – Fer, avec des épaisseurs de séparation différentes pourraient être lixiviés sur des échéances similaires. Ceci pourrait constituer une étape en vue de modéliser le comportement du verre dans la géométrie du stockage.

De plus, un point important non considéré dans ce travail de thèse est l'impact de la dose cumulée dans le verre quand l'eau sera en contact de celui-ci. En effet, notre étude s'est concentrée uniquement sur l'effet d'un fort débit de dose α , alors que, le verre sera soumis à des désintégrations α/β pendant des centaines d'années. Le cumul de ces désintégrations au sein de la matrice vitreuse va modifier les propriétés du verre par l'accumulation de défauts dans sa structure et il a été montré que cela peut changer les cinétiques d'altération de celui-ci. Afin de découpler ces deux paramètres « débit de dose » et « dose cumulée », il a été choisi dans cette thèse de ne s'intéresser qu'à l'effet du débit de dose. Cependant, dans la suite, il conviendrait d'étudier aussi l'effet de la dose cumulée dans des conditions proches du stockage. Pour cela, des expériences pourront être réalisées dans la même géométrie que celle présentée dans ce travail et à différentes échéances d'intérêt, en utilisant un verre de même composition mais présentant une dose cumulée α significative.

Sur la base de nos première expériences verre irradiant/fer en eau du COx, il est possible de conclure que l'irradiation α aura un impact sur la nature et les quantités de précipités formés en solution. Cet impact dépend du champ d'irradiation α ainsi que de la diffusion des espèces formées par radiolyse de l'eau. Cependant, dans la géométrie étudiée, le fer n'est pas irradié directement à cause du faible parcours des particules α . Même si sur le long terme l'irradiation α sera prédominante, l'irradiation β/γ ne doit pas être négligée. Ces rayonnements ont un parcours moyen plus élevé et peuvent atteindre les différentes barrières conçues pour le stockage (acier du conteneur primaire, fer et produits de corrosion du surconteneur). Une irradiation directe du fer pourrait conduire à un changement des propriétés physico-chimiques du métal et ainsi à la formation d'autres espèces (oxydes de fer ou carbonates de fer), ce qui aboutirait à des cinétiques de corrosion différentes. Il conviendrait donc aussi d'étudier l'altération simultanée du verre et du fer sous rayonnement β/γ .

En replaçant l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse dans un contexte plus large, partons du constat que la composition de l'eau peut avoir un fort impact sur l'altération du verre. Nos expériences ont été conduites avec une eau synthétique, en équilibre avec l'argilite du Callovo-Oxfordien, loin de toutes perturbations. Néanmoins, lors de l'ajout d'un nouveau facteur dans le système (dont le fer ou même le matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA)), la composition de l'eau change. Dans le site de stockage, l'eau qui arrivera au niveau du verre, sera tout d'abord rééquilibrée avec les matériaux conçus pour le stockage géologique profond. Le calcul de la composition de cette eau reste difficile, dès lors que l'on considère les gradients thermiques créés par la présence du verre. Cependant, la prise en compte des variations potentielles de la composition de l'eau et leur impact sur le verre peut se faire par le biais d'études paramétriques. Il s'agit là d'une piste pour de futurs travaux.

De plus, le stockage géologique est un milieu ouvert, et, expérimentalement, on a pu mettre en évidence un fort impact du renouvellement de la solution du COx sur la vitesse d'altération du verre. Pour obtenir des vitesses plus représentatives du stockage géologique profond, il conviendrait aussi de simuler des conditions hydrodynamiques plus réalistes des conditions locales que le verre subira.

De ce fait, la méthodologie mise en place dans cette thèse permet d'identifier, étape par étape, les mécanismes impactant la durabilité des verres. Même si, les expériences les plus complexes réalisées ici, ne prennent pas encore toutes les variables en compte, cette démarche prudente permet de comprendre les processus en vue de les modéliser, étape indispensable pour mieux prédire le comportement sur le long terme de ces verres.

Annexes



Laboratoire L30 à DHA - Atalante

1. Annexe 1 : Résultats des expériences réalisées dans l'eau pure

1.1. Expérience EP-S

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L^{-1} :

Durée (jours)	B	Li	Mo	Na	Si	Cr	Ca	Mg	Sr	Al	pH
0	-	-	-	0,00	0,00	< 0,05	380	0,00	0,00	0,00	7,00
1	13,1	3,4	2,7	25,50	26,29	0,08	376	0,08	0,03	0,59	9,15
3	28,0	6,6	5,6	48,94	46,29	0,17	288	0,18	0,02	0,44	9,22
7	54,1	12,3	10,3	88,53	69,26	0,35	290	0,36	0,03	0,37	9,31
14	78,0	17,5	14,4	124,80	80,77	0,50	271	0,51	0,03	0,40	9,35
28	98,0	21,7	24,4	150,19	89,50	0,59	239	0,61	0,04	0,36	9,36
56	111	24,5	26,6	167,63	91,43	0,64	191	0,66	0,05	0,37	9,30
85	118	26,2	27,7	179,00	93,36	0,68	170	0,71	0,06	0,37	9,30
112	120	26,5	27,7	180,86	92,13	0,69	151	0,72	0,07	0,36	9,25
140	124	27,6	28,1	187,34	93,89	0,71	148	0,74	0,08	0,35	9,18
165	128	28,6	28,7	193,48	95,18	0,74	144	0,77	0,08	0,36	9,19
196	125	28,4	25,8	194,16	93,55	0,71	141	0,73	0,08	0,45	9,18
224	132	29,6	28,2	201,09	94,75	0,74	166	0,77	0,10	0,38	9,19
224 (UF)	127	29,5	27,5	199,29	91,97	0,73	163	0,75	0,11	0,39	9,19

Perte de masse normalisée en g.m^{-2} :

Durée (jours)	B	Li	Na
0	0,00	0,00	0,00
1	0,03	0,03	0,03
3	0,06	0,07	0,06
7	0,12	0,12	0,11
14	0,18	0,17	0,15
28	0,22	0,21	0,18
56	0,25	0,24	0,20
85	0,26	0,25	0,21
112	0,27	0,26	0,22
140	0,27	0,27	0,22
165	0,28	0,27	0,23
196	0,28	0,27	0,23
224	0,29	0,28	0,24
224 (UF)	0,28	0,28	0,23

1.2. Expérience EP-R

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L^{-1} :

Durée (jours)	Al	B	Ca	Li	Mo	Na	Si	Cr	Sr	pH
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7
7	0,29	36,04	0,43	8,32	9,66	60,56	53,58	0,21	0,00	9,28
14	0,39	57,52	0,68	12,92	14,83	92,61	67,89	0,33	0,03	9,42
21	0,31	72,22	0,71	16,03	18,21	112,66	73,69	0,40	0,03	9,37
28	0,34	83,85	1,02	18,49	20,87	129,38	77,11	0,46	0,04	9,38
35	0,36	93,46	0,93	20,52	22,95	142,71	79,06	0,50	0,04	9,34
42	0,36	95,43	1,02	20,97	23,04	145,98	76,98	0,52	0,04	9,36
49	0,35	99,36	1,01	21,71	24,04	150,48	77,72	0,53	0,04	9,37
56	0,36	101,54	1,16	22,26	24,40	154,82	77,77	0,55	0,05	9,33
63	0,36	103,46	1,16	22,84	24,51	159,52	75,13	0,56	0,06	9,35
70	0,37	103,37	1,16	22,64	24,46	157,33	75,42	0,57	0,06	9,35
77	0,41	105,46	1,02	23,04	24,77	161,13	78,97	0,58	0,05	9,29
85	0,43	108,72	1,10	23,66	25,21	165,29	81,66	0,59	0,05	9,27
91	0,41	107,29	1,11	23,36	24,68	163,48	80,97	0,60	0,06	9,31
99	0,40	108,68	1,20	23,68	25,38	165,28	81,04	0,60	0,06	9,29
105	0,38	103,97	1,08	22,56	23,53	157,99	78,41	0,57	0,05	9,31
119	0,45	131,56	1,58	28,62	29,94	203,22	98,31	0,71	0,08	9,27
133	0,33	105,67	1,20	23,25	23,82	162,96	78,39	0,56	0,06	9,21
140	0,32	106,63	1,28	23,48	23,94	165,37	79,16	0,58	0,07	9,25
147	0,32	105,61	1,23	23,23	23,65	162,77	78,72	0,58	0,07	9,25
154	0,31	103,95	1,22	22,93	23,15	161,53	77,53	0,56	0,07	9,23
161	0,31	103,00	1,33	22,67	22,76	159,82	76,75	0,57	0,07	9,23
168	0,30	102,17	1,28	22,51	22,82	159,17	76,75	0,55	0,07	9,19
174	0,32	102,38	1,98	22,58	22,66	164,64	75,57	0,57	0,09	9,23
178	0,32	100,22	1,28	21,93	22,19	154,92	75,18	0,55	0,07	9,20
188	0,29	99,40	1,30	21,90	21,88	154,60	74,72	0,54	0,07	9,21
195	0,37	95,10	1,30	21,24	20,94	147,53	73,70	0,53	0,07	9,21
202	0,41	94,37	1,34	20,77	20,75	144,53	73,56	0,53	0,06	9,25
206	0,38	95,88	1,38	21,54	21,26	150,85	75,42	0,54	0,07	9,25
216	0,39	94,25	1,40	21,05	20,80	147,41	74,67	0,53	0,07	9,19
216 (UF)	0,36	90,80	1,54	20,66	19,40	143,13	72,88	0,50	0,06	9,14

Perte de masse normalisée en g.m^{-2} :

Durée (jours)	B	Li	Na
0	0,00	0,00	0,00
7	0,08	0,08	0,07
14	0,13	0,13	0,12
21	0,17	0,16	0,14
28	0,20	0,19	0,17
35	0,21	0,21	0,18
42	0,22	0,21	0,18
49	0,24	0,22	0,19
56	0,24	0,23	0,20
63	0,25	0,24	0,21
70	0,25	0,24	0,21
77	0,26	0,25	0,22
85	0,27	0,26	0,22
91	0,28	0,26	0,23
99	0,28	0,27	0,23
105	0,27	0,26	0,23
119	0,34	0,33	0,29
133	0,30	0,28	0,24
140	0,30	0,29	0,25
147	0,30	0,29	0,25
154	0,30	0,29	0,25
161	0,31	0,29	0,25
168	0,31	0,29	0,26
174	0,31	0,30	0,26
178	0,31	0,29	0,25
188	0,31	0,30	0,26
195	0,31	0,30	0,25
202	0,31	0,29	0,25
206	0,31	0,30	0,26
216	0,32	0,31	0,27

2. Annexe 2 : Résultats des expériences réalisées dans l'eau du COx

2.1. Expérience COx-S

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L⁻¹ :

Durée (jours)	B	Li	Mo	Na	Si	K	Cr	Ca	Mg	Sr	pH
0	-	-	-	924	15,4	39,0	-	380	78,4	16,8	6,31
1	8,1	2,8	1,7	966	28,0	42,7	< 0,1	376	79,7	16,5	7,83
3	14,7	4,5	3,3	944	30,9	37,3	< 0,1	288	74,4	12,4	7,93
7	43,5	11,6	10,7	1027	34,2	36,6	< 0,1	290	50,0	11,4	8,09
14	105,2	26,4	26,7	1147	38,2	34,2	0,62	271	5,3	9,5	8,29
28	140,3	35,6	38,8	1238	44,2	40,0	0,9	239	0,3	8,0	8,39
56	156,3	40,3	42,1	1230	47,0	35,1	0,9	191	< 0,1	6,7	8,35
85	175,4	45,5	46,3	1308	52,7	39,8	1,1	170	< 0,1	6,4	8,27
112	180,2	46,3	46,7	1288	53,5	33,2	1,1	151	< 0,1	5,8	8,26
140	188,6	48,6	47,7	1324	57,6	38,5	1,1	148	< 0,1	5,8	8,20
165	193,9	49,8	47,2	1341	59,8	36,6	1,1	144	< 0,1	5,7	8,21
196	196,8	51,6	49,3	1354	63,8	34,6	1,1	141	0,1	5,7	8,19
224	201,2	53,1	47,5	1547	74,9	40,5	1,1	166	0,4	6,7	8,25
224 (UF)	196,3	163,8	47,1	1534	73,9	39,9	1,1	163	0,4	6,6	8,25

Concentration en solution obtenus par Chromatographie ionique en mg.L^{-1} :

Durée (jours)	Cl^-	SO_4^{2-}
0	1436	1151
14	1431	1131
224	1621	1298
224 (UF)	1592	1267

Perte de masse normalisées en g.m^{-2} :

Durée (jours)	B	Li	Na
0	0,00	0,00	419,34
1	6,83	10,28	438,62
3	12,30	16,35	428,79
7	35,90	41,96	465,48
14	85,92	94,06	517,64
28	114,20	126,40	556,96
56	126,24	141,61	553,84
85	140,43	158,59	584,83
112	143,94	161,29	576,98
140	149,95	168,31	591,10
165	153,70	172,12	597,34
196	155,72	177,64	602,27
224	158,70	182,07	673,06

2.2. Expérience COx-R1

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L^{-1} :

Durée (jours)	B	Ca	K	Li	Mg	Mo	Na	Si	Sr	pH
7	39,3	335,3	52,3	9,2	74,1	7,29	1048	50,4	13,4	6,32
14	53,0	293,4	64,6	13,1	77,6	8,86	1158	61,2	11,1	7,52
21	60,1	265,4	54,3	14,0	84,2	9,59	1071	52,4	9,48	7,52
35	78,6	236,8	128,0	18,5	63,4	13,0	1089	46,4	7,64	7,66
42	102,4	250,9	120,71	24,6	62,5	17,7	1327	60,7	7,94	7,80
64	146,3	240,5	78,11	33,1	16,9	28,3	1264	61,2	6,76	7,97
70	164,6	236,7	150,10	38,2	16,0	31,0	1375	61,1	6,45	7,92
77	180,7	256,3	158,68	43,6	13,8	32,7	1554	71,8	7,11	8,01
84	178,6	252,5	62,62	42,0	11,3	33,8	1446	62,3	6,69	8,01
91	184,7	254,8	116,65	43,6	11,5	34,5	1457	66,9	6,71	7,99
105	187,6	242,2	79,63	44,6	6,7	35,7	1459	68,1	6,33	7,97
112	189,9	236	133,3	44,4	8,96	36,6	1398	57,8	6,25	8,00
120	204,6	259,1	57,4	47,7	12,68	36,6	1471	63,1	6,71	8,00
128	205,2	261,1	64,5	48,8	13,43	38,5	1513	61,3	6,89	7,99
137	208,6	251,5	92,4	49,7	9,82	37,7	1490	66,0	6,64	8,01
147	188,0	233,5	148,7	43,9	13,72	36,2	1294	55,0	6,18	8,01
158	206,4	246,4	398,0	48,9	13,70	37,0	1424	68,7	6,67	7,95
176	223,1	241,6	48,7	53,5	7,24	41,6	1493	77,5	6,45	7,97
185	229,7	250,5	45,2	52,1	3,74	43,0	1403	63,2	6,51	8,06
224	237,1	229,8	41,4	53,7	1,66	50,0	1380	50,2	5,89	8,18
224 (UF)	221,6	218,3	34,1	50,3	1,60	47,1	1300	47,1	5,59	8,18

Concentration en solution obtenus par Chromatographie ionique en mg.L^{-1} :

Durée (jours)	Cl^-	SO_4^{2-}
35	1544	1147
112	1844	1201
224	2892	1128
224 (UF)	1914	1117

Perte de masse normalisées en g.m^{-2} :

Durée (jours)	B	Li
7	0,09	0,10
14	0,12	0,14
21	0,14	0,15
35	0,19	0,20
42	0,24	0,27
64	0,35	0,37
70	0,40	0,42
77	0,44	0,48
84	0,44	0,47
91	0,46	0,50
105	0,48	0,52
112	0,48	0,52
120	0,52	0,56
128	0,53	0,58
137	0,55	0,60
147	0,51	0,54
158	0,55	0,60
176	0,60	0,66
185	0,61	0,64
224	0,64	0,67

2.3. Expérience COx-R2

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L⁻¹ :

Durée (jours)	B	Ba	Ca	Cr	K	Li	Mg	Mo	Na	Si	Sr	pH
0	-	-	415	< 0,10	46,99	-	82,94	-	995	18,32	17,40	6,31
7	32,23	0,23	347	< 0,10	49,46	8,56	78,43	7,15	1064	48,46	14,18	7,44
14	48,68	0,16	294	< 0,10	56,58	12,63	81,20	9,92	1113	55,35	11,29	7,51
21	59,20	0,14	275	< 0,10	53,31	15,35	86,16	11,43	1180	59,71	10,05	7,48
28	65,49	0,14	270	< 0,10	52,04	16,69	94,62	12,67	1162	59,47	9,56	7,54
35	71,65	0,15	276	< 0,10	58,97	18,23	111,29	13,78	1233	64,54	9,66	7,66
42	76,39	0,15	281	< 0,10	53,06	19,56	116,79	14,46	1254	64,88	9,61	7,70
48	77,76	0,15	277	< 0,10	46,25	19,75	124,55	14,81	1257	63,01	9,41	7,70
52	79,84	0,31	280	< 0,10	50,85	20,24	131,65	15,09	1237	55,82	9,45	7,72
62	86,13	0,15	293	< 0,10	56,89	21,74	136,87	16,20	1283	69,30	9,67	7,77
76	90,39	0,13	279	0,26	44,29	22,67	142,84	17,72	1249	56,85	9,33	7,69
90	101,04	0,13	285	0,35	43,64	24,81	140,19	20,98	1244	64,26	9,25	7,63
97	115,15	0,13	285	0,40	84,74	27,97	140,67	24,65	1299	58,08	9,18	7,64
104	139,09	0,14	289	0,54	59,40	33,15	124,05	31,78	1301	53,33	9,01	7,68
111	176,87	0,15	292	0,67	45,27	42,64	99,96	40,82	1417	59,83	8,73	7,66
118	213,48	0,15	294	0,98	87,58	50,55	98,41	50,47	1446	58,50	8,50	7,72
125	225,96	0,16	285	1,01	34,97	53,60	77,58	57,09	1478	49,75	8,15	7,82
147	303,41	0,16	264	1,52	59,44	71,28	21,76	80,82	1552	46,88	7,11	7,87
168	380,31	0,16	253	1,92	35,77	92,34	13,78	92,96	1806	51,92	6,91	7,93
185	398,58	0,18	259	2,10	30,81	95,65	15,67	95,60	1770	51,23	7,07	7,98
210	427,30	0,22	213	2,41	29,98	103,91	2,81	115,14	1790	51,47	6,24	8,01
238	535,12	0,23	186	2,90	131,18	64,98	1,39	114,34	2156	86,50	6,12	8,09
252	491,08	0,24	175	2,77	119,21	28,28	2,17	139,91	1883	50,53	5,64	8,14
252 (UF)	471,58	0,26	170	2,74	115,69	31,89	2,03	135,59	1827	48,99	5,41	8,21

Concentration en solution obtenus par Chromatographie ionique en mg.L⁻¹ :

Durée (jours)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
0	1425	1141
28	1624	1188
252	2211	1088
252 (UF)	2330	1114

Perte de masse normalisées en g.m^{-2} :

Durée (jours)	B	Li
0	0,00	0,00
7	0,07	0,08
14	0,10	0,12
21	0,13	0,14
28	0,14	0,16
35	0,16	0,18
42	0,17	0,19
48	0,17	0,19
52	0,18	0,20
62	0,20	0,22
76	0,22	0,24
90	0,24	0,26
97	0,28	0,29
104	0,33	0,35
111	0,41	0,43
118	0,49	0,51
125	0,53	0,55
147	0,73	0,75
168	0,92	0,98
185	0,98	1,02
210	1,10	1,17
238	1,31	1,40
252	1,27	1,34

3. Annexe 3 : Résultats des expériences réalisées dans l'eau du COx et H₂O₂

3.1. Expérience H₂O₂ EP

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L⁻¹ :

Durée (jours)	Al	B	Ca	Li	Mo	Na	Si	Cr	Sr	pH
7	0,37	55,79	0,54	12,35	14,18	88,37	71,16	0,56	0,03	9,29
14	0,37	79,87	0,82	17,47	19,68	123,29	81,72	0,81	0,03	9,27
21	0,37	91,60	0,70	19,91	22,14	139,96	84,24	0,94	0,04	9,27
28	0,37	94,65	0,83	20,52	22,34	143,78	81,65	1,03	0,04	9,28
36	0,37	96,67	0,90	21,33	22,29	149,09	81,13	1,07	0,05	9,30
42	0,38	96,39	0,88	20,92	22,24	147,22	79,21	1,11	0,05	9,24
50	0,37	94,17	1,14	20,57	21,69	144,30	76,05	1,14	0,06	9,19
56	0,38	94,90	0,96	20,56	21,47	144,07	75,88	1,17	0,05	9,21
63	0,36	92,78	1,07	20,21	20,80	141,89	74,00	1,17	0,05	9,13
70	0,36	88,95	1,18	19,50	19,81	136,34	70,88	1,17	0,06	9,20
77	0,41	89,28	1,20	19,79	19,63	138,73	71,58	1,20	0,05	9,10
84	0,37	87,71	1,29	19,64	19,71	138,25	70,43	1,21	0,06	9,07
91	0,39	85,52	1,70	18,98	18,78	133,98	69,01	1,22	0,06	9,06
98	0,38	81,65	1,54	18,17	17,64	127,86	66,23	1,18	0,06	9,07
105	0,36	80,29	1,30	18,24	17,51	128,51	65,94	1,20	0,06	9,08
112	0,35	81,44	1,33	18,16	17,62	128,03	66,58	1,25	0,06	8,99
119	0,35	82,35	1,35	18,30	17,82	129,76	67,00	1,28	0,07	8,95
125	0,35	80,16	1,37	18,19	17,13	126,32	65,81	1,27	0,07	9,00
129	0,34	78,41	1,27	17,44	16,81	123,80	64,91	1,27	0,06	9,01
139	0,34	79,63	1,33	17,66	16,96	125,90	65,30	1,31	0,06	8,99
146	0,29	75,07	1,26	17,28	16,05	121,25	62,71	1,25	0,07	8,99
167	0,28	72,06	1,31	16,49	15,11	116,35	62,28	1,27	0,07	9,01
188	0,28	68,49	1,44	15,79	14,09	111,17	60,76	1,30	0,07	9,00
209	0,27	64,43	1,47	14,89	13,09	105,36	58,77	1,30	0,07	8,97
216	0,29	63,23	1,37	14,59	12,91	103,68	59,09	1,32	0,07	8,96
230	0,27	61,33	1,26	14,14	12,24	100,34	57,62	1,29	0,07	8,98
230 (UF)	0,23	60,66	1,50	14,15	11,69	99,88	56,96	1,22	0,07	8,98

Perte de masse normalisées en g.m^{-2} :

Durée (jours)	B	Li
7	0,13	0,12
14	0,19	0,18
21	0,22	0,21
28	0,23	0,22
36	0,25	0,24
42	0,25	0,24
50	0,26	0,24
56	0,26	0,24
63	0,26	0,25
70	0,26	0,25
77	0,27	0,26
84	0,27	0,26
91	0,27	0,26
98	0,26	0,26
105	0,27	0,26
112	0,27	0,26
119	0,28	0,27
125	0,28	0,27
129	0,28	0,27
139	0,29	0,28
146	0,28	0,28
167	0,29	0,28
188	0,29	0,29
209	0,29	0,29
216	0,29	0,29
230	0,29	0,29

3.2. Expérience H₂O₂ COx non dopée

Résultats obtenus par Spectroscopie UV-Visible

Durée (jours)	[B] mg.L ⁻¹	PMN (B) g.m ⁻²	pH
0	-	0,00	6,36
3	12,53	0,03	7,85
7	48,64	0,11	8,15
10	75,56	0,18	8,25
14	96,05	0,23	8,34
17	108,82	0,26	8,36
21	113,95	0,28	8,38
24	118,81	0,30	8,32
28	125,15	0,31	8,35
31	132,12	0,34	8,35
34	132,41	0,34	8,35
38	135,34	0,36	8,36
51	139,17	0,37	8,31
55	155,01	0,42	8,32
59	152,01	0,43	8,31
63	157,02	0,44	8,36
70	160,85	0,46	8,32
73	154,92	0,46	8,31
77	156,09	0,47	8,20
84	154,32	0,47	8,18
87	150,27	0,47	8,15
91	152,84	0,48	8,15
98	159,44	0,50	8,15
105	158,70	0,51	8,19
112	147,17	0,50	8,15
119	162,21	0,54	8,12
126	156,69	0,54	8,10
133	156,95	0,55	8,13
140	154,47	0,55	8,09
147	156,85	0,57	8,09
155	149,21	0,56	8,09
161	149,10	0,57	8,08
169	145,92	0,57	8,10
174	143,28	0,58	8,07
182	139,31	0,58	8,06
189	138,74	0,58	8,04
196	138,94	0,59	8,01
205	134,90	0,59	8,05
210	135,92	0,60	8,06

3.3. Expérience H₂O₂ COx dopée

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L⁻¹ :

Durée (jours)	Ba	B	Ca	Li	Mo	Na	Si	Cr	K	Mg	Sr	pH
7	0,39	52	380	14	13	1290	43	0,58	48,63	59,19	14,05	6,31
14	0,30	120	346	30	31	1413	47	0,92	46,04	6,49	11,52	8,10
21	0,29	149	316	38	39	1468	47	1,34	54,26	2,10	10,49	8,24
28	0,26	172	311	43	45	1503	48	1,82	45,71	1,21	9,89	8,24
35	0,26	188	271	47	50	1525	48	1,91	49,51	1,10	9,26	8,25
42	0,24	206	259	52	55	1572	48	2,17	49,88	1,06	9,00	8,23
49	0,24	239	265	61	63	1727	52	2,55	48,88	0,97	9,30	8,27
56	0,20	239	232	60	64	1617	48	2,31	39,82	0,78	8,28	8,28
63	0,20	252	228	63	67	1643	47	2,55	37,78	1,70	8,24	8,24
70	0,18	267	225	66	72	1685	48	2,55	41,85	1,56	8,23	8,33
77	0,18	278	224	69	74	1724	48	2,58	43,71	1,55	8,26	8,21
84	0,20	281	211	70	75	1666	48	3,61	41,00	2,19	7,87	8,19
91	0,21	335	205	81	96	1700	46	3,41	12,81	3,15	8,21	8,24
98	0,20	341	199	82	96	1662	46	3,63	18,92	2,67	7,76	8,23
105	0,18	328	188	79	93	1568	44	3,56	33,37	3,05	7,28	8,19
113	0,16	332	177	81	93	1561	43	3,52	44,03	2,10	6,89	8,21
119	0,18	346	179	83	98	1581	44	3,82	44,35	3,04	6,86	8,16
127	0,15	355	175	86	102	1593	42	3,95	50,28	2,84	6,81	8,18
133	0,15	375	172	91	107	1659	44	4,17	43,27	1,77	6,70	8,20
140	0,18	372	170	91	106	1628	43	4,14	44,78	2,17	6,63	8,14
147	0,24	381	172	94	108	1662	42	4,18	40,73	3,17	6,88	8,16
154	0,36	383	168	93	108	1625	43	4,45	43,88	3,31	6,80	8,14
161	0,20	414	176	102	117	1750	43	4,59	36,83	2,88	7,02	8,15
168	0,17	411	169	101	116	1710	43	4,58	33,50	2,59	6,77	8,22
175	0,18	421	171	103	119	1737	42	4,71	39,01	2,82	6,83	8,15
182	0,18	432	170	105	121	1741	43	4,85	35,82	2,72	6,79	8,15
195	0,15	445	167	108	125	1767	42	5,05	35,58	2,73	6,78	8,17
201	0,15	450	169	109	125	1764	42	5,13	34,12	3,17	6,81	8,14
205	0,16	450	173	110	126	1787	41	5,12	33,66	5,07	7,06	8,18
215	0,15	476	171	116	132	1844	43	5,31	37,75	2,64	6,85	8,09
222	0,17	468	171	115	128	1820	42	5,33	33,14	2,97	6,95	8,09
222 (UF)	0,16	459	168	111	126	1779	41	5,25	34,97	2,89	6,77	8,13

Concentration en solution obtenus par Chromatographie ionique en mg.L^{-1} :

Durée (jours)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
56	1731	1223
84	1828	1251
140	2082	1121
222	2706	1263
222 (UF)	2348	1076

Perte de masse normalisées en g.m^{-2} :

Durée (jours)	B	Li
7	0,12	0,14
14	0,28	0,30
21	0,36	0,39
28	0,42	0,46
35	0,47	0,52
42	0,53	0,58
49	0,61	0,67
56	0,62	0,67
63	0,67	0,72
70	0,72	0,78
77	0,76	0,83
84	0,79	0,86
91	0,95	1,01
98	0,98	1,03
105	0,98	1,04
113	1,01	1,08
119	1,06	1,12
127	1,10	1,17
133	1,15	1,22
140	1,16	1,24
147	1,20	1,30
154	1,23	1,31
161	1,32	1,41
168	1,33	1,42
175	1,37	1,47
182	1,42	1,51
195	1,49	1,59
201	1,52	1,62
205	1,54	1,65
215	1,63	1,73
222	1,63	1,75

4. Annexe 4 : Résultats des expériences réalisées avec le verre SON68 dopé en ^{238}Pu

4.1. Concentrations mesurées en mg.L^{-1}

Lixiviation pendant 34 jours :

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L^{-1} :

	Al	B	Ca	Fe	Li	K	Mg	Na	Si	Sr
Solution initiale	< 1,0	< 1,0	414	< 0,10	< 0,10	42,4	85,5	1007	16,7	18,1
Lixiviat 34 j non filtrée	< 1,0	2,48	433	34,9	1,49	56,4	106,0	1341	5,22	19,0
Lixiviat 34 j filtrée	< 1,0	2,25	429	34,6	1,47	56,2	105,3	1331	4,68	18,9
Lixiviat 34 j ultra-filtrée	< 1,0	2,25	434	24,6	1,49	57,0	106,4	1343	4,45	19,0
Rinçage de pot HNO_3 2M 24 heures	< 0,20	< 0,10	38,1	16,9	< 0,10	< 1,0	1,58	5,97	6,04	2,11
Rinçage de pot HNO_3 2M 24 heures	< 0,20	< 0,10	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 1,0	< 0,10	< 0,50	< 0,50	< 0,10
Rinçage de pot HNO_3 1M 24 heures	0,52	< 0,10	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 1,0	< 0,10	< 0,50	< 0,50	< 0,10
Rinçage de pot H_2O 24 heures	< 0,20	< 0,10	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 1,0	< 0,10	< 0,50	< 0,50	< 0,10

Concentration en solution obtenus par Chromatographie ionique en mg.L^{-1} :

Durée (jours)	Cl^-	SO_4^{2-}
Solution initiale	1417	1157
Lixiviat 34 j non filtrée	2058	1577
Lixiviat 34 j filtrée	2043	1560

Lixiviation pendant 104 jours :

Concentration en solution obtenus par ICP-AES en mg.L⁻¹ :

	Al	B	Ca	Fe	Li	K	Mg	Na	Si	Sr
Solution initiale	< 1,0	< 0,10	398	< 0,10	< 0,10	40,2	80,7	970	18,6	17,2
Lixiviat 104 j non filtrée	< 1,0	7,51	237	8,69	1,96	79,3	147,2	1877	< 0,50	9,44
Lixiviat 104 j filtrée	< 1,0	7,52	238	8,66	2,01	80,7	147,9	1894	< 0,50	9,49
Lixiviat 104 j ultra-filtrée	< 1,0	7,57	239	8,27	1,96	77,7	148,1	1891	< 0,50	9,58
Rinçage de pot HNO₃ 2M 24 heures	< 1,0	< 0,20	199	44,4	< 0,10	2,21	2,48	22,3	8,75	9,90
Rinçage de pot HNO₃ 2M 24 heures	< 0,20	< 0,10	0,56	0,43	< 0,10	< 1,0	< 0,10	< 0,50	1,90	< 0,10
Rinçage de pot HNO₃ 1M 24 heures	< 0,20	< 0,10	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 1,0	< 0,10	< 0,50	0,71	< 0,10
Rinçage de pot H₂O 24 heures	< 0,20	< 0,10	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 1,0	< 0,10	< 0,50	0,19	< 0,10

Concentration en solution obtenus par Chromatographie ionique en mg.L⁻¹ :

Durée (jours)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Solution initiale	1419	1109
Lixiviat 104 j non filtrée	2740	1180
Lixiviat 104 j filtrée	2816	1222

4.2. Concentrations en solution obtenus par ICP-AES normalisées (en mg.L⁻¹)

	²³⁸ Pu VFe – 34 j	²³⁸ Pu VFe – 104 j
Si	3,5 ± 0,2	< 0,5
B	1,7 ± 0,5	3,7 ± 0,4
Li	1,0 ± 0,2	1,0 ± 0,1
Fe	24 ± 1	4,3 ± 0,9
Na	912 ± 40	940 ± 40
Ca	294 ± 13	120 ± 12
Mg	72 ± 3	74 ± 3
Sr	12, 9 ± 0,5	4,7 ± 0,4
pH^{20°C}	7,7 ± 0,1	8,2 ± 0,1

5. Annexe 5 : Modélisation COx-R1 et COx-R2

Des calculs géochimiques en utilisant le modèle GRAAL couplé à HYTEC ont été faites en simulant les différents rajouts entre les expériences COx-R1 et COx-R2, toutes choses égales par ailleurs (paramètres de l'expérience, composition du verre, composition de l'eau du COx, précipitation des silicates magnésiens). Les résultats sur l'évolution du pH et de la concentration en magnésium sont présentés dans la suite de cette annexe.

Base de données : thermochimiev9redox.tdb

Composition du verre : SON68-TC42

Renouvellement de la solution : COx-R1 et COx-R1

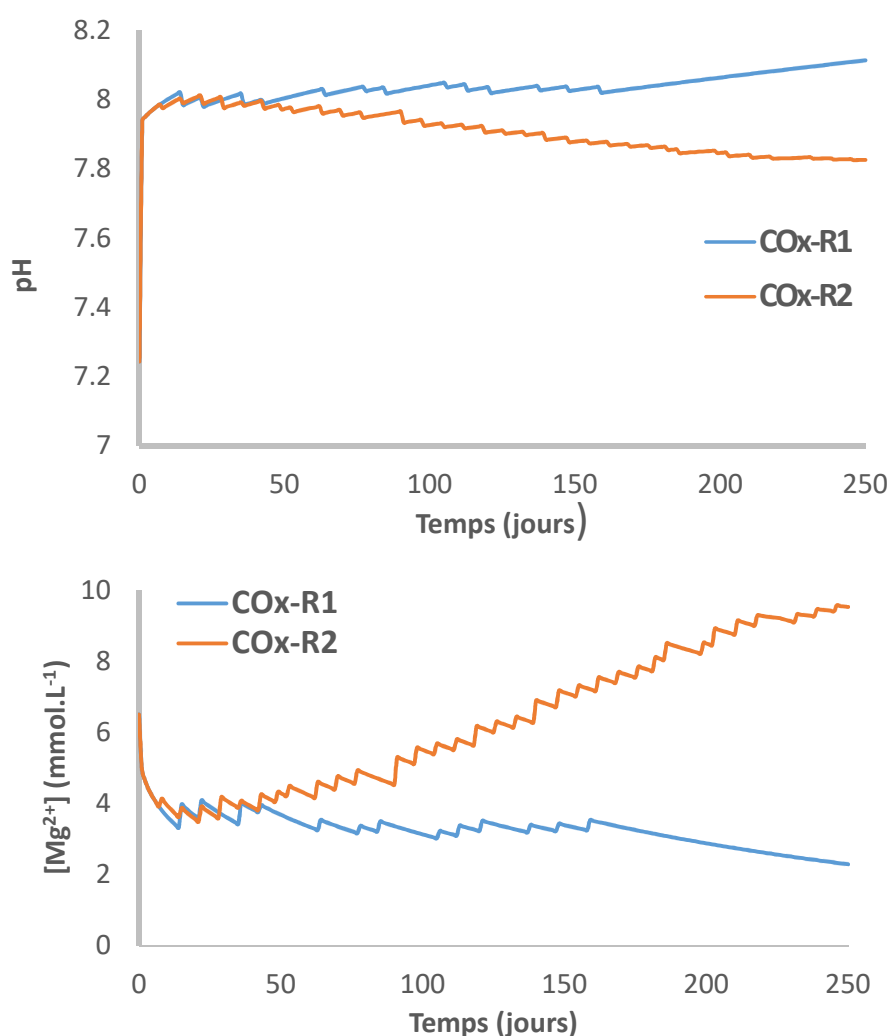


Figure A5.1 – Représentation du pH et de la concentration de magnésium obtenu lors de la modélisation des expériences COx-R1 et COx-R2 en utilisant la même composition du verre, le SON68-TC42. Utilisation de la précipitation de silicates magnésiens dont la composition a été défini par (Aréna et al. 2018) (**Références Chapitre 3**).

À titre indicatif, un exemple du fichier HYTEC couplé avec GRAAL est présenté dans la suite de cette annexe. Celui-ci a été créé à partir de la composition du verre SON68-TC42 et le renouvellement en eau du COx dopée en magnésium de l'expérience COx-R1 :

```
# Geometry and hydrogeology
# -----

domain = 0,0 1,0 1,1 0,1 m

zone Glass {
  geometry = rectangle 0.5,0.5 1,1 m, nodes = 1,2
  chemistry = glass
  diffusion = 3e-9 m2/s
  porosity = 1
}

boundary gauche {
  coordinates = 0,0 0,1 m
  transport-condition = flux using purewater
}
boundary droite {
  coordinates = 1,0 1,1 m
}
unit purewater {
  tot Na[+] = 0 mmol/l
  balance on H[+]
  mineral Tc42TDE = 0 g/l, surface = 0.0601 m2/g #0.12 m2/g pour 200
  cm-1
  mineral MgCl2(s) = 0 mmol/l, surface = 1 m2/l
  # mineral Magnetite = 0 g/L, surface = 1.8 m2/g
}
darcy-velocity = 0,0 m/d

# Geochemistry
# -----
unit glass {
  temp = 70 C
  mineral Tc42TDE = 170.267 g/l, surface = 0.0601 m2/g # cela
  correspond à un S/V d'environ 100 cm-1
  mineral MgCl2(s) = 100 mmol/l, surface = 1 m2/l
  # mineral Fer = 0 g/l, surface = 0.053 m2/g #55981 g/l
  # mineral Argile = 0 g/l, surface = 100 m2/g
  # mineral SON68 = 0 g/l, surface = 0.055 m2/g # 5709 manip verre
  magnétite
  # mineral Magnetite = 0 g/l, surface = 1.8 m2/g
  #eau du COx
  total Cl[-] = 36.35 mmol/l
  total SO4[2-] = 1.698 mmol/l
  total Na[+] = 7.3 mmol/l
  total K[+] = 2.615 mmol/l
  total Ca[2+] = 8.6 mmol/l
  total Mg[2+] = 6.5 mmol/l
```

```
total H4(SiO4) = 0.02 mmol/l
total H[+] = 1e-15 mmol/l
total CO3[2-] = 0.4 mmol/l
#eau du COx TDE
# total Cl[-] = 41 mmol/l
#total SO4[2-] = 1.2 mmol/l
#total Na[+] = 41 mmol/l
#total K[+] = 0.99 mmol/l
#total Ca[2+] = 10 mmol/l
#total Mg[2+] = 3.2 mmol/l
#total H4(SiO4) = 0.56 mmol/l
#total H[+] = 1e-15 mmol/l
#total CO3[2-] = 5.9 mmol/l
#eau pure
#total Cl[-] = 0 mmol/l
#total SO4[2-] = 0 mmol/l
#total Na[+] = 0 mmol/l
#total K[+] = 0 mmol/l
#total Ca[2+] = 0 mmol/l
#total Mg[2+] = 0 mmol/l
#total H4(SiO4) = 0 mmol/l
#total H[+] = 0 mmol/l
#total CO3[2-] = 0 mmol/l
balance on H[+]
  mineral SiAl = 1e-2 mmol/l
}

database = ../tdb/thermochimiev9redox.tdb
redox = enabled
exclude colloids, minerals
      # poles amorphes
include Tc42TDE, SiAl, SiAlNa, SiAlCa10, SiZrNa, SiZrCa10, SiCa,
MgCl2(s)
      # phase secondaires simples
include SiO2(am), Calcite
#include Brucite, Magnesite(syn)
      # phases secondaires multi-élémentaires
include Hydroxyapatite, Pimelite, Zincsilite, Powellite,
include Smectite-MgAl-M2, Smectite-Mg-M
      # phases secondaires avec du fer (redox)
include Ferrihydrite(am), Fe(OH)2(cr), Magnetite, Siderite
include Greenalite, Minnesotaitite

# Definition du verre février 2015 compositions adaptées à
thermochimie
# -----
define mineral SON68 {
  composition = 0.16072 H4(SiO4), 0.02066 Al[3+], 0.01529 Ca[2+],
0.00071 Sr[2+], \
    0.06946 Na[+], 0.02806 Li[+], 0.00167 Cs[+], \
    0.08556 B(OH)4[-], 0.00260 MoO4[2-], 0.00086 H2(PO4)[-], \
    0.00470 Zr[4+], 0.00121 Ni[2+], 0.00655 Zn[2+], 0.00799
Fe[2+], \
    0.00147 CrO4[2-], 0.00094 Mn[2+], 0.00085 Ba[2+], \
    0.00005 Ag[+], 0.00005 Cd[2+], 0.00003 Sn[2+], \
```

```

0.00000 K[+], 0.00000 Mg[2+], 0.00000 Co[2+], \
-0.15271 H[+], -0.41706 H2O, +0.00008 O2(aq)
vol.weight = 2800 kg/m3
logK = -100
}
define mineral Tc42TDE {
composition = 1 H4(SiO4), 0.12854 Al[3+], 0.09512 Ca[2+], 0.00443
Sr[2+],\
0.43221 Na[+], 0.17457 Li[+], 0.01042 Cs[+], \
0.53236 B(OH)4[-], 0.01621 MoO4[2-], 0.00536 H2(PO4)[-],
\
0.02925 Zr[4+], 0.00754 Ni[2+], 0.04075 Zn[2+], 0.04973
Fe[2+], \
0.000 CrO4[2-], 0.000 Mn[2+], 0.000 Ba[2+], \
0.0000 Ag[+], 0.0000 Cd[2+], 0.0000 Sn[2+], \
0.00000 K[+], 0.00000 Mg[2+], 0.00000 Co[2+], \
-0.94480 H[+], -2.59768 H2O, +0.00433 O2(aq)
vol.weight = 2750 kg/m3
logK = -100
}

# Pole de la couche amorphe passivante février 2015
# -----
define mineral SiAl {
composition = 1 H4(SiO4), 0.08333 Al[3+], -0.24999 H[+], -
1.875005 H2O
logK = 2.84(50), 2.4(90)
}
# Poles de la couche amorphe non passivante février 2015
# -----
define mineral SiCa {
composition = 2 H4(SiO4), 1 Ca[2+], -2.0 H[+], -3.0 H2O
logK = -9.55(50), -8.9(90)
}
define mineral SiAlCa {
composition = 1 H4(SiO4), 3 Al[3+], 1.5 Ca[2+], -12 H[+], 4 H2O
logK = -28(50), -28(90)
}
define mineral SiAlNa {
composition = 1 H4(SiO4), 1 Al[3+], 1 Na[+], -4 H[+]
logK = -6.38(50), -8.5(90)
}
define mineral SiZrCa {
composition = 1 H4(SiO4), 1 Zr[4+], 1 Ca[2+], -6 H[+], 1 H2O
logK = 1.75(50), 1.6(90)
}
define mineral SiZrNa {
composition = 1 H4(SiO4), 1 Zr[4+], 2 Na[+], -6 H[+], 1 H2O
logK = -4.53(50), 0(90)
}
define mineral SiAlCa10 {
composition = 1 H4(SiO4), 0.3 Al[3+], 0.15 Ca[2+], -1.2 H[+], -
1.4 H2O
logK = -1.1
}
define mineral SiZrCa10 {

```

```
composition = 1 H4(SiO4), 0.1 Zr[4+], 0.1 Ca[2+], -0.6 H[+], -
1.7 H2O
    logK = 2.6
}

# Minéraux secondaires complémentaires
# -----
define mineral Powellite {
    vol.weight = 4255.65
    composition = 1 Ca[2+], 1 MoO4[2-]
    logK = 7.6771(0), 7.6013(25), 7.6421(60), 7.7996(100), \
        8.1214(150), 8.5886(200)
    comment {
        CTDI import date: 2004-09-29
        Imported from thermo.com.R7beta on Wed Sep 29 2004
    }
}
define mineral Zincsilite {
    vol.weight = 2660
    composition = -6 H[+], -5 H2O, 4 H4(SiO4), 3 Zn[2+]
    logK = -2
    #comment {valeur de log K totalement arbitraire}
}
define mineral Pimelite {
    vol.weight = 2460
    composition = -6 H[+], -5 H2O, 4 H4(SiO4), 3 Ni[2+]
    logK = -10
}

#define mineral SiNisec {
# vol.weight = 2827.48 kg/m3
#composition = -2.44 H[+], -5.24 H2O, 1.22 Ni[2+], 3.23 H4(SiO4)
#logK = -6.5
# }

#define mineral SiZnsec {
#vol.weight = 2827.48 kg/m3
#composition = -2.44 H[+], -5.24 H2O, 1.22 Zn[2+], 3.23 H4(SiO4)
#logK = -2.5
# }

#define mineral SiCosec {
#vol.weight = 2827.48 kg/m3
#composition = -2.44 H[+], -5.24 H2O, 1.22 Co[2+], 3.23 H4(SiO4)
#logK = 10
# }

define mineral Smectite-MgAl-M2 {
    composition = -6.4 H[+], 2.9 Mg[2+], 0.2 Al[3+], 3.9 H4(SiO4),
-3.6 H2O
    logK = -27.45(50) #-28.45 avec hypothèse sur Al = LQ -27.45
avec hypothèse Al=LQ/1000
    #Cf. publication Hållåne Arena
}
define mineral Smectite-Mg-M {
```

```

        composition = -6 H[+], 3 Mg[2+], 4 H4(SiO4), -5 H2O
        logK = -30(50)
        #Cf. publication HÃ©lÃ©nne Arena
    }
    # -----
    # Cinetique
    extend mineral Tc42TDE {
        kinetics {
            area = Tc42TDE
            rate = -3.12e-4 mol/m2/s
            inhibit {
                species = SiAl
                half-saturation = 1.52e-12 molal
            }
            w-term {
                species = OH[-]
                power = -0.650
            }
        }
    }
    extend mineral SiAl {
        kinetics {
            area = Tc42TDE
            rate = 3.12e-4 mol/m2/s
            inhibit {
                species = SiAl
                half-saturation = 1.52e-12 molal
            }
            w-term {
                species = OH[-]
                power = -0.650
            }
        }
        kinetics {
            area = Tc42TDE
            rate = -7.03e-11 mol/m2/s
            y-term, species = SiAl
            w-term {
                species = H[+]
                power = -0.4
            }
        }
    }
    # Minerals Kinetics
    # -----
    extend mineral MgCl2(s) {
        kinetics {
            area = MgCl2(s)
            rate = -0 mol/m2/s
            modify at 14 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
            modify at 14.0896 d, rate = -0 mol/m2/s

            modify at 21 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
            modify at 21.0693 d, rate = -0 mol/m2/s

            modify at 35 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s

```

```
        modify at 35.082579 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 42 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 42.038209 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 63 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 63.041098 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 70 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 70.005007 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 77 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 77.032928 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 84 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 84.041255 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 91 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 91.004977 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 105 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 105.0383566 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 112 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 112.0433632 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 120 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 120.044964 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 128 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 128.0041916 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 137 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 137.0342927 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 147 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 147.034969 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 158 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 158.004175 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 176 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 176.004780 d, rate = -0 mol/m2/s

        modify at 158 d, rate = -1.0e-7 mol/m2/s
        modify at 158.04775 d, rate = -0 mol/m2/s

    }
}

# Simulation parameters
# -----
duration = 250 d
timestep = variable {
    start-value = 0.1 us
    maximum-value = 0.01 d
```

```
# increment = 1 %  
}  
# Output specifications  
  
# -----  
  
samples = 250  
verbose = enabled  
  
select pH  
select aqueous{H4(SiO4)} in mmol/l  
select aqueous{B(OH)4[-]} in mmol/l  
select aqueous{Na[+]} in mmol/l  
select aqueous{Al[3+]} in mmol/l  
select aqueous{Ca[2+]} in mmol/l  
select aqueous{MoO4[2-]} in mmol/l  
select aqueous{Li[+]} in mmol/l  
select aqueous{Ni[2+]} in mmol/l  
select aqueous{Mg[2+]} in mmol/l  
select aqueous{CO3[2-]} in mmol/l  
select aqueous{Cl[-]} in mmol/l  
select minerals in mmol/l  
select saturation-indices  
select rate{Tc42TDE} in mol/m2/s  
select rate{SiAl} in mol/m2/s
```


Résumé

Ce travail de thèse s'intéresse à l'altération des verres nucléaires, et plus précisément à la durabilité du verre de référence SON68, dans un système complexe simulant les conditions du stockage géologique profond. L'approche repose sur une complexification progressive du système afin de mieux comprendre les mécanismes régissant l'altération du verre irradiant au contact de l'eau du site (eau du Callovo-Oxfordien) et en présence de fer simulant le surconteneur. Dans un premier temps, l'étude se focalise sur l'effet de l'eau souterraine sur l'altération du verre de référence non radioactif dans le régime de vitesse résiduelle à 70°C. Les résultats montrent que le magnésium présent dans l'eau contribue, au-dessus d'un pH seuil, à former des phyllosilicates magnésiens au détriment du gel passivant, ce qui induit une augmentation de l'altération du verre. Cette étude confirme des travaux antérieurs et apportent de nouvelles données à 70°C. Par la suite, une source de fer est introduite dans le système (verre non radioactif – eau du COx) afin de simuler la présence du surconteneur. Les expériences sont menées en milieu anoxique sur des monolithes de verre et de fer, mis en regard et séparés d'environ 80 µm, puis immergés dans l'eau du COx à 70 et 90°C. Dans ces conditions, il est observé que la température n'induit qu'un faible impact sur les cinétiques et les réactions qui contrôlent l'altération du verre. La corrosion du fer conduit principalement à la précipitation de sidérite (carbonate de fer au degré d'oxydation II) et d'aragonite (carbonate de calcium). Par ailleurs, une altération du verre plus importante en présence de fer est observée. La cause la plus probable est la précipitation de silicates de fer, qui, comme les silicates magnésiens, se forment au détriment du gel passivant. Ces phases ont été identifiées principalement au degré d'oxydation III, indiquant ainsi une oxydation du fer proche du verre. Dans ce cas, la précipitation de silicates magnésiens est inhibée et seuls des silicates de fer précipitent. Enfin, l'influence de l'irradiation sur le comportement du verre a été étudiée. La radiolyse de l'eau devant produire des espèces oxydantes comme H₂O₂ à l'interface verre/eau, une première étude s'est focalisée sur l'altération du verre dans l'eau du COx en présence de H₂O₂ dans le régime de vitesse résiduelle. Les résultats montrent que la décomposition de cette espèce à la surface des grains de verre semble avoir un impact local en favorisant la précipitation de silicates magnésiens et, par conséquent, en augmentant l'altération du verre. Cet effet est immédiat et ne se produit que très localement sur les grains en surface du réacteur. Mais, globalement, les données montrent que cette espèce n'a pas un impact significatif sur l'altération du verre dans le régime cinétique résiduel et pour la géométrie considérée. Ce travail s'achève par la réalisation de deux expériences d'altération d'un verre radioactif, dopé en ²³⁸Pu, et altéré dans l'eau du COx à 70°C en présence de fer, en suivant une géométrie similaire à celle conduite sur le verre non radioactif. Les caractéristiques du verre permettent de s'intéresser à l'effet du débit de dose α. Par rapport aux témoins non radioactifs, une plus forte oxydation du fer est mise en évidence, avec principalement des précipités de goéthite et de ferrihydrite, oxydes de fer au degré d'oxydation III. Cette précipitation de phases oxydées peut s'expliquer par la réaction entre H₂O₂ et Fe qui favoriserait l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III}. Sur la base des analyses de solution et des premières observations par MEB, il semble que les épaisseurs de verre altéré soient globalement similaires en présence d'un champ d'irradiation α et dans le milieu non radioactif témoin. Néanmoins, des caractérisations complémentaires du solide devront être réalisées afin de mieux comprendre les processus limitants.

Abstract

This work intends to provide a better understanding of the alteration of R7T7-type nuclear waste glass in a complex environment such as the deep geological repository. This approach aims to progressively complexify the glass leaching environment in order to better understand the mechanisms involved on the alteration of a radioactive glass in contact with the Callovo-Oxfordian groundwater (COx groundwater) and an iron source, simulating the glass carbon steel overpack. First, the study focusses on the impact of groundwater on the glass alteration under the residual rate regime at 70°C. Results show that magnesium present in the Callovo-Oxfordian groundwater contributes, over a pH threshold, to the precipitation of magnesium phyllosilicates consuming the passivating gel and thus increasing the glass alteration. This work confirms previous studies and brings new data at 70°C. Thereafter, an iron source was introduced in the leaching environment (glass – COx groundwater) in order to simulate the carbon steel overpack. The experiments were performed in an anoxic environment with a glass monolith and an iron foil, facing each other with an 80 µm gap, and then immersed in the COx groundwater at 70 and 90°C. On these conditions, a weak impact of the temperature was perceived on the kinetics and the reactions controlling glass alteration. The iron corrosion led mainly to the precipitation of siderite (an Fe^{II}-carbonate) and aragonite (a calcium carbonate). Furthermore, an increase of glass alteration was observed while using an iron foil. The main cause explaining this phenomenon is the formation of iron silicates, as seen with magnesium silicates, precipitating at the expense of the passivating gel. These phases were identified mainly at the oxidation state III, indicating an iron oxidation near the glass. It should be noted that in this case, magnesium precipitation is suppressed and only iron silicates precipitate. Finally, the influence of irradiation on glass alteration was studied. Water radiolysis induces the production of oxidizing species such as H₂O₂ at the glass/water interface. Therefore, a first study focused on glass alteration in the COx groundwater in the presence of H₂O₂ under the residual rate regime. Results showed that this specie decomposition was higher at the surface of the glass grains and seemed to have a very local impact, favouring the magnesium silicate precipitation and the enhancement of glass alteration. This prompt effect was only observed locally on grains at the surface of the reactor. However, globally, the data showed that H₂O₂ does not have a significant impact on glass alteration in this residual rate regime and this geometry. At last, this work came to experiments using a radioactive glass, doped with ²³⁸Pu, altered in the COx groundwater at 70°C in the presence of an iron source, and using the same geometry than the one conducted with the non-radioactive glass. The glass characteristics allowed us to focus only on the α-dose rate effect. Comparing with the non-radioactive reference, a higher iron oxidation was noticed, with the precipitation of iron oxides at the oxidation state III, such as goethite and ferrihydrite. This can be explained by the reaction between H₂O₂ and iron, favouring the oxidation of Fe^{II} to Fe^{III}. From solution analysis and the first SEM observations, it seems that globally, the glass alteration thickness is the same regardless the α-irradiation field. Nevertheless, supplementary data on solid characterisations must be performed in order to understand and be conclusive about the mechanisms involved on the glass alteration mechanisms under these conditions.