



Compréhension des mécanismes d'intégration du fer dans la couche d'altération du verre nucléaire impact sur ses propriétés de transport et sa stabilité

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'Université d'Evry val – d'Essonne

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

Thèse présentée et soutenue à l'ICSM, le 4 Décembre 2017, par

Mathieu Brossel

Composition du Jury :

Annie Pradel	
Directeur de recherche, Institut Charles Gerhardt Montpellier	Rapporteur
Philippe Barboux	
Professeur, Chimie ParisTech	Rapporteur
Annie Chaussé	
Professeur, Université d'Evry-val-d'Essonne	Présidente
Philippe Dillmann	
Directeur de recherche, Université Paris-Saclay	Examinateur
Maria Vita Di Giandomenico	
Chef de service, EDF	Examinateur
Loïc Marchetti	
Ingénieur Chercheur, CEA Marcoule	Examinateur
Michel Schlegel	
Ingénieur Chercheur, CEA Saclay	Directeur de thèse

Remerciements

Réaliser une thèse n'était pas ma vocation première, cette idée est venue après mon stage de M1 encadré par **Diane Rebiscoul** qui m'a persuadé de continuer dans la recherche et qui m'a fait confiance une seconde fois en me reprenant en stage de M2. Si je peux écrire aujourd'hui ces lignes, c'est grâce à toi qui t'es battue pour que je puisse avoir cette thèse et il est normal que mes premiers remerciements te soient adressés.

Ce manuscrit de thèse est le terme de trois années passées dans les laboratoires du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives de Marcoule. Je tiens à remercier **Frédéric Angéli** de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme des matériaux de conditionnement (LCLT). Cette étude a été rendue possible par la collaboration entre le CEA et EDF au travers d'un contrat de cofinancement. Je souhaite donc remercier **Xavier Crozes** qui a suivi ces travaux de thèse un premier temps et **Maria Vita Di Giandomenico** qui a pris le relais pour la troisième année.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des membres du jury présent lors de la soutenance de thèse. Je suis très reconnaissant à **Annie Pradel** et **Phillippe Barboux** d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire : merci de l'attention que vous avez portée à mon travail ainsi que des commentaires constructifs qui en ont résultés. Je remercie **Annie Chaussé** d'en avoir été la présidente ainsi que les examinateurs, **Philippe Dillmann** et **Maria Vita Di Giandomenico**.

Une thèse ne serait rien sans des personnes pour suivre le doctorant, je tiens donc à remercier **Michel Schlegel** qui a accepter d'être le directeur de thèse et malgré la distance, a toujours été présent pour m'aider et me conseiller quand cela était nécessaire.

Concernant l'encadrement, merci **Patrick** pour tes conseils, les nombreuses discussions et de m'avoir initié au dur labeur qu'est le traitement de données EXAFS, on aura bien rigolé pendant cette semaine à SOLEIL.

Enfin merci à **Loïc** pour le suivi de la thèse au quotidien, les innombrables conseils que tu m'as donné et les discussions tout au long de ces trois années de thèse ont permis d'aboutir aux résultats et conclusion décrites dans ce manuscrit. Grâce à ta casquette de corrosioniste qui a apporté des idées et des points de vue différents de ce qui est fait habituellement, cela m'a permis de sortir des sentiers battus, ce qui est pour moi une des meilleures choses qui soit arrivé dans la thèse (mention spéciale à la cellule que j'espère voir en route un jour, vu le temps investi dedans...). Je garde en mémoire les semaines passées à Saclay/SOLEIL, notamment un certain retour où nous avons réussi l'exploit de louper deux fois notre train...

En bref, un grand merci à vous trois pour m'avoir suivi tout au long de la thèse et d'avoir fait de moi un meilleur scientifique que je ne l'étais au début (du moins j'espère....).

Maintenant, je tiens à remercier l'ensemble du personnel du LCLT pour les presque quatre années (en comptant les stages) passées au côté de vous. L'ambiance au sein du laboratoire fut idéale au bon déroulement de la thèse. Tout d'abord merci à l'équipe de technicien sans qui aucuns résultats ne verraient le jour, y compris ceux présents dans ce manuscrit.

Céline et **Florence**, vous arrivez à maintenir cette belle ambiance au sein du laboratoire et ça, ce n'est pas une tâche facile ! et merci pour l'aide que vous avez pu m'apporter sur le plan expérimental (Merci Céline de na pas avoir tué Bryan quand il venait te voir toutes les demi-heures avec un nouveau devis, je t'en suis reconnaissant !).

Merci à **Géraldine** pour toutes les analyses ICP que tu as réalisées sur mes échantillons, avoir été le deuxième demandeur d'analyse en 2016 fut pour moi un grand honneur même si cela n'a pas dû être de tout repos pour toi.

Merci à **Emmanuelle** d'avoir été présente quand j'en avais besoin.

Jean-Pierre, ce qui m'a le plus marqué chez toi c'est que malgré ton grand âge, tu es capable de venir à vélo au boulot plus de 100 fois par an depuis plus de 20 ans, respect... sinon plus sérieusement, merci pour les analyses MEB sur mes échantillons avec une épaisseur de verre altéré de 200 nm que tu affectionnes tant. Ta bonne humeur et ton sens de l'humour seront vraiment ce qui m'a le plus marqué chez toi, je ne sais pas comment tu fais pour connaitre autant de blagues et avoir une telle répartie.

Nicole, merci pour les discussions et ta gentillesse sans limite, toujours prête à aider malgré ton emploi du temps chargé de réunion.

Olivier, Yves et **Frédéric**, merci pour vos discussions intéressantes tout au long de cette thèse sur divers sujets, scientifiques ou non.

Pierrot, merci pour ta bonne humeur quotidienne, discuter avec toi est toujours un plaisir, même s'il est parfois dur te suivre avec ton imagination débordante. Et merci de m'avoir appelé pour mon anniversaire malgré que je ne sois plus dans le laboratoire.

Enfin un grand merci à **Maxime**, thésard devenu ingénieur devenu un ami à mes yeux. Toujours disponible pour aider et écouter les autres. Tu m'as tellement aidé au cours de cette thèse que ces quelques lignes ne suffisent pas à montrer ma reconnaissance. Donc simplement merci ©.

Je tiens à remercier aussi les membres extérieurs au laboratoire qui ont participé à ces travaux de thèse. Pour commencer, merci à **Nicolas Massoni** pour tes conseils et ton temps consacré à mes analyses DRX. Merci à **Nicolas Trcera** et le personnel de la ligne LUCIA de Soleil pour leur accueil au synchrotron et le temps passé avec nous afin d'acquérir les données d'absorption X. Merci à **Michel Tabarant** pour les analyses SDL et à **Fred Miserque** pour les analyses XPS et de m'avoir accordé du temps pour discuter de mes résultats et de m'initier au Peak Fitting.

Une petite pensée à l'ensemble des stagiaires, intérimaires ou alternant qui sont passés au laboratoire, notamment **Aurélien** que j'ai pu côtoyer au cours de mon stage M2 qui est depuis devenu un ami.

Merci à **Bryan** qui m'a fait l'honneur de venir en stage sous ma tutelle, j'espère t'avoir apporté autant que tu m'as apporté. J'espère que tout va bien pour toi.

Merci aux thésards du 438 et à sa machine à café qui nous a permis de survivre à cette épreuve.

Merci à **Marie**, tu es la suivante sur la liste, bientôt la fin, tu tiens le bon bout ! En plus une nouvelle aventure t'attend après la thèse. Sinon tu sais avec quelle ville Longwy est jumelée...?

Bonne chance aux nouveaux et moins nouveaux thésards Maria, Sathya, Anne et Thibault Char... Sabatier.

Je tiens maintenant à remercier ma famille et ma belle-famille qui m'ont toujours soutenu au cours de ces trois dernières années.

Merci aux différents amis que j'ai pu me faire au travers de ces trois années de thèse, et malgré les différents horizons pris, j'espère que l'on se reverra.

Merci à mes anciens colloc' qui sont devenus comme une deuxième famille, merci pour tous ces bons moments. Merci donc à **Yanis** qui donne autant de nouvelles de lui que moi, et les désormais expatriés **Germain** et **Yannis** qui sont mes frères de jaunes, **Théo** le meilleur poêle-pongiste que je connaisse et enfin **Thomas**, qui est la première personne à qui j'ai parlé en Master et qui m'a ensuite suivi dans les verres où nous avons pu nous soutenir tout du long de nos thèses.

Enfin, le meilleur ou plutôt la meilleure pour la fin, merci à **Carine** ma chérie qui m'a soutenu et supporté tout au long de ces trois années, ton soutien indéfectible aura clairement aidé à l'aboutissement de ce manuscrit.

Sommaire

Lis	te des	s figures	
Lis	te des	s tableaux	
Int	rodu	ction	1
Ch	apitro	e I - Contexte de l'étude	5
1	Les	déchets radioactifs	5
2	Les	stockage en couche géologique profonde	6
3	Leo	concept multi-barrière	7
4	Evo	lution thermique du site de stockage	8
5 cor	Evo nstitut	lution des enveloppes métalliques entourant le verre et libération des élément ifs du verre en solution	s 9
5	5.1.	Corrosion des enveloppes métalliques	9
5	5.2.	Altération de la matrice vitreuse	9
Ch nu	apitro cléaiı	e II – Etudes bibliographiques du comportement à long terme des verre res et effets de Fe sur leur altération1	s 1
1	alté	ration des verres nucléaires en milieu aqueux1	1
1	.1	Mécanismes mis en jeu1	1
1	.2	Cinétique d'altération1	6
2	Effe	ts de Fe présent dans le verre sain sur l'altération des verres nucléaires1	8
2	2.1	Rôle du Fe dans les verres et leurs produits d'altération1	8
2	2.2	Effet de Fe contenu dans les verres sur les différents régimes cinétiques d'altération 22	n
2	2.3	Bilan2	3
3	Effe	t de Fe apporté par la solution sur l'altération des verres2	4
Э	8.1	Origine du Fe apporté par la solution2	4
З	8.2	Effet de Fe en solution sur le régime de vitesse initiale2	7
3	3.3	Effet de Fe en solution sur l'altération à plus long terme2	7
З	8.4	Bilan3	5
4 thè	Cor se	clusions sur l'effet de Fe sur l'altération des verres et démarche poursuivie durant l 3	a 6
Ch	apitro	e III – Matériaux et méthodes3	9
1.	Ver	res étudiéS3	9
1	.1	Elaboration des verres3	9
1	.2	Mise en forme des échantillon4	0

2.	E	xpérience d'altération et analyse des solution lixiviantes	41
2	2.1	Protocoles mis en place	41
2	2.2	Analyse des solutions lixiviantes	47
3.	С	aractérisations des solides néoformés	50
З	3.1	Etude de la morphologie par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	50
З	3.2	Etude structurale	52
З	3.3	Evolution de la composition de la pellicule d'altération	60
Ch	api	tre IV – Cinétique d'altération des verres	64
1.	A	Iteration en régime de vitesse initiale	64
1	.1	Effet de Fe présent dans le verre sur le régime de vitesse initiale	64
1	.2	Effets de Fe présent en solution sur le régime de vitesse initiale	66
2.	A	Iteration en régime de vitesse résiduelle	67
2	2.1	Effet du Fe provenant du verre sur l'altération résiduelle en eau initialement p	oure .68
2	2.2	Effet du Fe dissous sur l'altération résiduelle en solution de FeCl ₂	79
3.	A	Iteration à fort progrès de réaction du verre I0	100
3	8.1 solu	Cinétique d'altération du verre I0 en eau initialement pure et en présenc ition de FeCl ₂	e d'une 100
3	3.2	Comparaison des résultats avec ceux obtenus par d'Arena	107
3	3.3	Expérience en milieu tamponné	108
4.	С	onclusions générales des expériences d'altération	110
Ch	api	tre V – Etude structurale de verres altérés	113
1.	E	xpériences d'altération à cœur des verres	113
1	.1	Conditions expérimentales	113
1	.2	Analyse des solutions	114
2.	С	aractérisation de la pellicule d'altération par MEB et DRX	116
2	2.1	Observations des échantillons altérés par MEB	116
2	2.2	Résultats des analyses DRX	119
3.	A	nalyses structurales par XAS au seuil K du Fer	121
Э	3.1	Analyse des spectres XANES	122
Э	3.2	Analyses des spectres EXAFS	131
4.	А	nalyses structurales par XAS au seuil K du Silicium	141
4	l.1	Analyse des spectres XANES	142
4	1.2	Analyse des spectres EXAFS	147
5.	С	omparaison avec les expériences d'altération en regime de vitesse résiduelle	151
6.	С	onclusion	152
Со	ncl	usion générale et perspectives	154

éférences bibliographiques158

Liste des figures

Figure 7. Schématisation du développement de la pellicule d'altération au fur et à mesure du progrès de la réaction, d'après Godon (Godon, 2012)......16

Figure 10. Image obtenue par MEB d'un verre SiBNaFe altéré à 90°C montrant un grain de verre évidé d'après Gin et al. (Gin et al., 2013b).....22

Figure 11. Cinétiques d'altération de verres contenant différents taux de Fe en eau pure à 90° C : (a) verres SiBNaFe contenant • 0 mol.%, \blacktriangle 1,6 mol.%, et \triangle 8,3 mol.% de Fe₂O₃ (le rapport S/V de ces expériences est égal à 80 cm⁻¹, ET_B correspond à l'épaisseur de verre altéré calculée à l'aide de la concentration en B mesurée en solution), d'après Gin et al. (Gin et al., 2013b) ; (b) verres borosilicatés contenant principalement SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Li₂O et Fe₂O₃ à des teneurs de \blacksquare 0 mol.%, • 2,22 mol.%, \blacktriangle 4,03 mol.%, \blacktriangledown 5,96 mol.% et \bullet 8,0 mol.% (NL(B) réfère à la perte de masse normalisée de B), donnée retracée d'après Cassingham et al. (Cassingham et al., 2008).

Figure 12. Diagramme de Pourbaix pour le système Fe-CO₂-H₂O à 25°C retracé d'après Turgoose (Turgoose, 1892)......25

Figure 15. Capacité de sorption de Si sur plusieurs produits de corrosion en fonction du pH de la solution, d'après Jordan et al. (Jordan et al., 2007)......29

Figure 16. Comparaison entre expériences et modélisations de l'effet de la magnétite sur l'altération du verre SON68 à une température de 50°C et au pH 6,7, d'après Godon (Godon et al., 2013). Les courbes en pointillés correspondent à une modélisation ne tenant compte

Figure 17. Evolution des pertes de masses d'un verre borosilicaté pour différentes solutions d'altération en présence et en l'absence de Fe, d'après McVay et Buckwalter (Mcvay and Figure 18. Image obtenue par MEB d'un grain de verre SON68 altéré à 50°C en présence de Figure 19. Bilan des interactions possibles entre le verre et Fe métallique, schéma inspiré de Figure 20. Schéma de découpe des barreaux de verres en monolithes......41 Figure 21. Dispositif d'altération pour la mesure de la vitesse initiale de dissolution V_042 Figure 22. Dispositif de lixiviation pour le suivi de l'altération à fort progrès d'altération......44 Figure 23. Différents types d'échantillon obtenus après les expériences d'altération......46 Figure 24. Schéma des différentes formes d'échantillons altérés obtenus après altération : Figure 25. Schéma de la mise en forme des échantillons pour les observations MEB sur section polie (a) et directement sur fracture (b)......51 Figure 27. Exemple de spectre typique d'absorption des rayons X montrant les 3 zones Figure 28. Schéma du montage expérimental d'absorption X de la ligne LUCIA à SOLEIL d'après Flank et al. (Flank et al., 2006).....55 Figure 29. Spectre d'absorption X de goethite avant (a) et après normalisation (b)......56 Figure 30. Spectre d'absorption X de Goethite normalisé (a) sur lequel est obtenu un spectre EXAFS (b), la transformée de fourrier du spectre EXAFS permet de passer dans l'espace des distances radiales (c) et la transformée de fourrier inverse réalisée sur une fenêtre de Figure 32. Evolution des pertes de masses normalisées en Si (NL(Si)) sur toute la durée de l'expérience (a) ou sur 0,5 jour (b) pour les expériences réalisées sur les verres ■ F0 ; ■ F3 et **F9** à 50°C avec S/V = 0.1 cm⁻¹ pour expérience sur F0 et 0.2 cm⁻¹ pour expériences sur F3 et F9. (c) évolution du pH à 50°C en fonction du temps pour les mêmes conditions Figure 33. Evolution des pertes de masses normalisée en Si (NL(Si)) sur toute la durée de l'expérience (a) ou sur 0,5 jour (b) pour les expériences réalisées sur le verre I0 en ■ eau initialement pure, \Box solution de FeCl₂ et \blacksquare solution HCl à 50°C avec S/V = 0,2 cm⁻¹. (c) évolution du pH en fonction du temps pour les mêmes conditions expérimentales......67

Figure 34. Evolution des pertes de masse normalisées (NL(X)) des éléments constitutifs des verres **F0**, **F3** et **F9** (a) et du pH mesuré à 50°C (b) en fonction du temps pour les expériences d'altération en H₂O (\diamond : Si, \blacksquare : B et \blacktriangle : Na) à 50°C et S/V = 200cm⁻¹.....68

Figure 35. Evolution du rapport Na/Fe en fonction du temps pour l'expérience F3E-FR......70

 Figure 37. Diffractogramme acquis sur de la poudre de verre altéré de l'expérience F3E-FR.

Figure 43. Images MEB de verre F0 altéré en présence de FeCl₂ acquises en section polie (a) et en observation directe « semi-profil » sur des fractures (b). L'image (c) correspond à un zoom du bord de l'échantillon où est observé l'interface couche altérée-verre sain........82

Figure 50. Evolution des NL(B)(g.m⁻²) en fonction de la consommation cumulée du Fe (mmol) des expériences **F0F-FR**, **F3F-FR** et **F9F-FR**......92

Figure 53. Profils élémentaires acquis par SDL et par ToF-SIMS sur un monolithe de verre F3 altéré en présence de FeCl ₂ 96
Figure 54. Spectres XPS acquis (a) sur un monolithe et (b) sur un filtre de l'expérience F3F- FR et (c) sur un monolithe de verre F3 sain. La déconvolution de ceux-ci a été faite à l'aide des contributions acquise sur les spectres de référence, les spectres obtenus sont tracés en fonction de l'énergie de liaison (BE)
Figure 55. Evolution des (a) pertes de masse normalisées (NL(X)) des éléments constitutifs du verre I0 en eau initialement pure ou en solution de FeCl ₂ (\blacklozenge pour Si, \blacksquare pour B et \blacktriangle pour Na), (b) du pH mesuré à 50°C, (c) de la concentration de Si en solution [Si] (mg.L ⁻¹) et (d) de la concentration en Fe en solution [Fe] (mg.L ⁻¹) en fonction du temps conduites en BAG (P(O ₂) = 6.10 ⁻⁶ bar) à 50°C et S/V = 200 cm ⁻¹
Figure 56. Images MEB d'un monolithe de verre I0 altéré en eau initialement pure (a), en présence de FeCl ₂ acquises en section polie (b) et observation directe du monolithe altéré en solution FeCl ₂ (c)
Figure 57. Diffractogramme de poudre de verre I0 altéré en solution de FeCl ₂ 104
Figure 58. Profils élémentaires acquis par SDL sur les échantillons I0E-FR (a) et I0F-FR (b). 105
Figure 59. Spectres XPS acquis sur un monolithe de l'expérience I0F-FR et simulation de celui-ci à l'aide des contributions acquise sur les spectres de référence. Les spectres obtenus sont tracés en fonction de l'énergie de liaison (BE)106
Figure 60. Pertes de masse normalisée du bore en fonction du temps (a) et évolution du pH mesuré à 50°C (b) pour les expériences I0F-FR , HA et HA2 . Les flèches noires représentent les ajouts réalisés dans BL
Figure 61. Evolution des NL(B) en fonction du temps(a) et des NL(Ca) en fonction des NL(B) pour les expériences I0E-FR, I0F-FR, NH3 et HA
Figure 62. Evolution des pourcentages de verre altéré %VA en fonction du temps pour les différentes expériences à 50°C avec $S/V = 15 \text{ cm}^{-1}$ 114
Figure 63. Image acquise par MEB d'un grain de verre altéré F0F-AC et spectre EDS acquis au centre de l'échantillon. Les pointillés délimitent les différentes interfaces observées sur le grain de verre. Le cercle rouge représente le spot du pointé EDS
Figure 64. Image acquise par MEB de grains de verre altérés F3E-AC Les pointillés correspondent aux différentes interfaces observées sur le grain de verre
Figure 65. Image acquise par MEB de grains de verre altérés F3F-AC Les pointillés correspondent aux différentes interfaces observées sur le grain de verre
Figure 66. Image acquise par MEB de grains de verre altérés F9E-AC. Les pointillés correspondent aux différentes interfaces observées sur le grain de verre
Figure 67. Image acquise par MEB de grains de verre altérés F9F-AC
Figure 68. Diagrammes de diffraction des échantillons de verre altérés et d'un phyllosilicate silicate de Fe obtenu par Arena et al. (Arena, 2016)120
Figure 69. Schéma des échantillons de verre altérés et rappel des couches analysées suivant le mode d'acquisition des spectres XAS121
Figure 70. Spectre d'absorption X normalisé de goethite ; (a) soustraction de la ligne de base afin d'extraire le spectre du pré-seuil et (b) spectre du pré-seuil ajusté numériquement via deux contributions
Figure 71. Variogramme borné par les composés de référence sur lequel ont été placés les échantillons altérés (volume = données FY et surface = données TEY)123
Figure 72. Schéma représentant un grain de verre altéré F0F-AC126

Figure 73. Schéma représentant un grain de verre altéré F3E-AC dont la constitution de la pellicule d'altération n'est pas entièrement définie127
Figure 74. Schéma représentant un grain de verre altéré F3F-AC dont la constitution de la pellicule d'altération n'est pas entièrement définie
Figure 75. Schéma représentant un grain de verre altéré F9E-AC dont la constitution de la pellicule d'altération n'est pas entièrement définie
Figure 76. Schéma représentant un grain de verre altéré F9F-AC dont la constitution de la pellicule d'altération n'est pas entièrement définie129
Figure 77. Spectres EXAFS au seuil K de Fe du verre F0 altéré en présence de FeCl ₂ et de deux matériaux de référence qui sont la goethite et le silicate_HA131
Figure 78. Transformée de Fourier (TF) (a) et TF inverse (b) des spectres EXAFS en $k^3 \cdot \chi(k)$ de l'échantillon F0F-AC
Figure 79. Spectres EXAFS au seuil K de Fe du verre sain F3, du verre F3 altéré en présence d'eau et de FeCl ₂ et de deux matériaux de référence qui sont la goethite et le silicate_HA
Figure 80. Transformée de Fourier (TF) (a) et TF inverse (b) des spectres EXAFS en $k^3.\chi(k)$ des échantillons du verre F3136
Figure 81. Spectres EXAFS au seuil K de Fe du verre sain F9, du verre F9 altéré en présence d'eau et de FeCl ₂ et de deux matériaux de référence qui sont la goethite et le silicate_HA
Figure 82. Transformée de Fourier (TF) (a) et TF inverse (b) des spectres EXAFS en $k^3 \cdot \chi(k)$ des échantillons du verre F9
Figure 83. Spectre d'absorption X de F0E-AC_TEY au seuil K de Si. Présence du seuil M4 de Os à 2029 eV141
Figure 84. Spectres XANES au seuil K de Si du verre F0 non altéré acquis en FY et TEY.142
Figure 85 : Spectre XANES de SiO ₂ am et de silicate_HA au seuil K du Si. Décomposition de ces spectres en plusieurs pics143
Figure 86. Spectres XANES acquis au seuil K de Si sur le verre sain F0 et les grains de verre altéré F0E-AC, F0Eads-AC et F0F-AC
Figure 87. Spectres XANES au seuil K de Si acquis sur les grains de verre altéré F0E-AC, F0Eads-AC et SiO ₂ am (a) et de F0F-AC, F3F-AC et silicate_HA (b)145
Figure 88. Spectres XANES au seuil K de Si acquis sur le verre sain F3 et les grains de verre altéré F3E-AC et de F3F-AC
Figure 89. Spectres XANES au seuil K de Si acquis sur le verre sain F9 et les grains de verre altéré F9E-AC et de F9F-AC
Figure 90. Spectres EXAFS au seuil K de Si acquis sur les échantillons du verre F0 (a), F3 (b) et F9 (c). Les spectres de SiO ₂ amorphe et de silicate_HA sont aussi présentés148
Figure 91. TF des spectres EXAFS en $k^3.\chi(k)$ des échantillons obtenus avec les verres F0 (a), F3 (b) et F9 (c)149
Figure 92. Structure en feuillet des silicates de Fe formés lors de l'altération des verres avant et après oxydation de Fe153
Figure 93. Spectres du niveau de cœur Fe-2p _{3/2} acquis sur deux silicates de références montrant les recompositions proposées : a) la fayalite dans laquelle Fe et au DO +II et b) le « silicate_HA » dans lequel Fe et au DO +III
Figure 94. Image obtenue par MEB de F0F-FR – filtre présentant des phyllosilicates de Fe (a) sur lequel deux spectres EDS ont été mesurés (b)180

Figure 95. Image obtenue par MEB de F3F-FR – filtre présentant des phyllosilicates de Fe (a) sur lequel deux spectres EDS ont été mesurés (b)181
Figure 96. Image obtenue par MEB de F3F-FR – filtre présentant un cristal de NaCI (a) sur lequel deux spectres EDS ont été mesurés (b)182
Figure 97. Spectres XANES acquis au seuil K du Si du verre F0 sain (a), des échantillons altérés de F0E (b), F0F (c) et F0Eads (d) obtenus en FY et TEY 184
Figure 98. Spectres XANES acquis au seuil K du Si du verre F3 sain (a), des échantillons altérés de F3E (b) et F3F (c) obtenus en FY et TEY185
Figure 99. Spectres XANES acquis au seuil K du Si du verre F9 sain (a), des échantillons altérés de F9E (b) et F9F (c) obtenus en FY et TEY 186

Liste des tableaux

Tableau 1. Liste non exhaustive des différents silicates de fer observés dans la littérature lors de l'altération des verres ; JSS-A et PNL 76-68 sont des verres borosilicatés, Q/S est le rapport du débit de solution à la surface de verre exposé
Tableau 2. Composition (en mol.% d'oxyde) des quatre verres étudiés déterminées par ICP-OES)40
Tableau 3. Surface spécifique des différentes fractions granulométriques étudiées mesuréespar adsorption-désorption de krypton selon la méthode BET41
Tableau 4. Conditions initiales des expériences de Vo43
Tableau 5. Conditions initiales des expériences à fort progrès de réaction. Les notations H ₂ O et FeCl ₂ réfèrent respectivement aux deux types de solutions d'altération étudiées : l'eau initialement pure et une solution aqueuse contenant 10 mM de FeCl ₂ 45
Tableau 6. Conditions initiales des expériences AC. 47
Tableau 7. Vitesse initiale V ₀ calculée à partir de l'évolution des NL(Si) pour chacun des verres
Tableau 8. Vitesse initiale V ₀ calculée à partir de l'évolution des NL(Si) pour les expériencesIOV ₀ _H ₂ O, IOV ₀ _FeCl ₂ et IOV ₀ _HCI
Tableau 9. Pourcentages de verre altéré des expériences F0E-FR et F3E-FR calculés pourla dernière échéance69
Tableau 10. Epaisseur de couche altérée déterminée MEB, et par Tof-SIMS et par calculd'épaisseur de verre altéré.71
Tableau 11. Pourcentages de verre altéré des expériences F0E-FR et CJ1Fe_FeCl2calculés pour la dernière échéance
Tableau 12. Epaisseur de couche altérée déterminée par MEB, par ToF-SIMS et par calcul d'épaisseur équivalente à partir de la concentration en bore en solution. 83
Tableau 13. Degré d'oxydation du Fe obtenu par XPS des échantillons F0F-FR88
Tableau 14. Epaisseur de couche altérée déterminée par MEB, SDL, Tof-SIMS et par calcul d'épaisseur équivalente à partir de la concentration en bore en solution.
Tableau 15. Degré d'oxydation du Fe obtenu par XPS des échantillons F3F-FR98
Tableau 16. Epaisseur de couche altérée (nm) déterminée par MEB, par calcul à partir de laconcentration en bore en solution et par SDL104

Tableau 17. Degré d'oxydation du Fe obtenu par XPS de l'échantillon I0F-FR106
Tableau 18. Récapitulatif des expériences d'altération à cœur. 113
Tableau19. Récapitulatifdesrenouvellementsdesolutioneffectuésaucoursdesexpériences d'altération à cœur.114
Tableau 20. Epaisseur de verre altéré et pourcentage de verre sain calculés pour lesdifférents échantillons
Tableau 21. Récapitulatif des différents échantillons analysés et description de l'objectif deleur analyse
Tableau 22. Tableau récapitulatif du nombre de coordination du Fe (CN) et pourcentage deFe en coordinence 4 et en coordinence 6 dans les différents échantillons
Tableau 23. Pourcentage de Fe estimé par calcul présent dans le gel d'altération et dans lesphyllosilicates de fer.127
Tableau 24. Paramètres structuraux obtenus par ajustement des spectres EXAFS de l'échantillon F0F-AC où N est le nombre d'atome, R la distance interatomique (Å ⁻¹) et σ^2 le facteur de Debye-Waller (Å ⁻²)133
Tableau 25. Récapitulatif des valeurs des paramètres structuraux obtenues par ajustement des spectres EXAFS du verre sain F3 et des différents verres F3 altérés où N est le nombre d'atome, R la distance interatomique et σ^2 le facteur de Debye-Waller
Tableau 26. Récapitulatif des valeurs des paramètres structuraux obtenues par ajustement des spectres EXAFS du verre sain F9 et des différents verres F9 altérés où N est le nombre d'atome, R la distance interatomique et σ^2 le facteur de Debye-Waller140
Tableau 27. Tableaux récapitulatif des paramètres structuraux utilisés pour la modélisation des spectres EXAFS des échantillons obtenus sur les verres F0, F3 et F9 où N est le nombre d'atome, R la distance interatomique et σ^2 le facteur de Debye-Waller150
Tableau 28. Paramètres utilisés pour la simulation des spectres expérimentaux du niveau de cœur Fe-2p _{3/2} acquis sur les deux silicates de références
Tableau 29. Tableau récapitulatif des différentes masses pesées pour la détermination de ladensité des verres étudiés

Introduction

Répondre au besoin énergétique croissant constitue un enjeu majeur dans la société actuelle. Au cours du 20^e siècle, la France a opté pour une production d'électricité très majoritairement nucléaire. Ce mode de production d'énergie génère des déchets ultimes radioactifs pour lesquels il est nécessaire de concevoir un exutoire. Il existe plusieurs catégories de déchets radioactifs, le classement d'un déchet dans l'une ou l'autre de ces catégories dépendant de son niveau de radioactivité (pouvant aller de très faible à haute activité) et de la période de décroissance radioactive ($t_{1/2}$) des principaux radioisotopes qu'il contient (ANDRA, 2005). On distingue ainsi les déchets à vie courte ($t_{1/2}$ < 30 ans, contenant des émetteurs de particules β et/ou de photons y) des déchets à vie longue (contenant des émetteurs de particules α) (Cour des Comptes, 2005). Les déchets de plus faible activité et ceux à vie courte peuvent être stockés dans des sites de surface prévus à cet effet. En revanche, il n'existe pas encore à l'heure actuelle de site de stockage dédié aux déchets de haute activité à vie longue (HAVL). Leur radioactivité importante implique toutefois qu'ils soient confinés afin de minimiser leur impact sur l'environnement et les populations futures, cela sur des échelles de temps de plusieurs centaines de milliers d'années. La solution envisagée par la France pour la gestion de ces déchets est leur stockage géologique profond après incorporation au sein d'une matrice vitreuse (Sawiki, 2011). Depuis la loi Bataille de 1991 (complétée par la loi du 28 juin 2006), l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) travaille à la conception d'un stockage géologique profond (projet CIGEO) en vue d'accueillir notamment les colis vitrifiés contenant les déchets HAVL (ANDRA, 2005). Le confinement à long terme des déchets dans ce site repose sur la présence de trois barrières successives visant à limiter l'impact du stockage à un débit de dose inférieure au seuil d'exposition des populations (0,25 mSv/an) (Cour des Comptes, 2005). Ces trois barrières sont, par ordre de proximité vis-à-vis des déchets, la matrice de conditionnement, c'est-à-dire un verre au sein duquel sont confinés les radionucléides, puis les enveloppes métalliques dans lesquelles est inséré le bloc le verre, et enfin l'environnement géologique du site de stockage, qui en France, est constituée par la roche argileuse de faible perméabilité. Un des enjeux principaux du stockage sera alors de comprendre et prédire comment ces barrières vont se dégrader avec le temps et avec l'exposition à des fluides comme l'eau porale argileuse. Ceci implique une bonne compréhension des mécanismes régissant les interactions entre les différents matériaux de stockage exposés à l'eau de site.

Les scénarios de référence d'évolution du site de stockage reposent sur une saturation de la roche argileuse proche des déchets radioactifs. Durant le temps nécessaire à la décroissance radioactive, cette eau sera susceptible de traverser les barrières de confinement, c'est-à-dire l'infrastructure de l'alvéole de stockage et de corroder les enveloppes métalliques, pour finalement entrer en contact avec la matrice vitreuse de conditionnement. L'altération du verre par cette solution en équilibre avec les différents éléments chimiques provenant de la dégradation des matériaux contrôlera alors la libération du verre ou la proximité des matériaux environnant sont autant de paramètres qui doivent être pris en compte pour prédire le « terme source », c'est-à-dire le flux de radionucléides dispersables dans l'environnement en fonction du temps.

Après fermeture des alvéoles de stockage et consommation de l'oxygène par les processus de corrosion, l'environnement du stockage sera anoxique. En conséquence, la corrosion des enveloppes métalliques va libérer des cations fer (Fe) dissous majoritairement au degré d'oxydation +II au sein de la solution altérant le verre. Le Fe dissous est susceptible de modifier la cinétique d'altération des verres, un impact qui a déjà fait l'objet de nombreuses études, qui tendent toutes à montrer son effet néfaste sur la durabilité de la matrice vitreuse en solution argileuse (eau en équilibre avec l'argile, le quartz et les carbonates de la roche argileuse) (Burger et al., 2013; de Combarieu et al., 2011; Dillmann et al., 2016; Michelin et al., 2013b). Dans ces travaux, les verres étudiés contiennent typiquement jusqu'à une trentaine d'éléments pouvant influer simultanément et de manière différente l'altération. Les solutions altérantes simulant la composition de l'eau en équilibre avec la roche sont, elles aussi, de composition chimique complexe, certains éléments (comme Mg) pouvant à leur tour affecter sensiblement l'altération de verres. De plus, la source de Fe dans ces expériences était soit le métal, soit un produit de corrosion ; le flux de Fe susceptibles de parvenir à la surface du verre dépend alors de la cinétique de corrosion ou de dissolution de cette source, qui peut ainsi influencer la cinétique d'altération du verre. Ainsi, extraire de ce type d'étude une compréhension de l'impact de Fe sur l'altération du verre peut s'avérer délicat. Des études conduites sur des systèmes plus simples présentent un intérêt indéniable pour obtenir une meilleure compréhension du comportement de systèmes plus complexes.

Il est à noter que le Fe est également présent dans le verre utilisé pour le confinement des déchets nucléaires. Il est alors intégré dans la structure du verre sous un degré d'oxydation différent (+III) de celui majoritairement présent en solution (+II). L'effet de Fe présent dans le verre (au degré d'oxydation +III) sur l'altération du verre a été peu étudié. Des expériences menées sur des verres simples suggèrent un effet bénéfique de la présence de Fe dans le verre, mais elles n'indiquent pas son mode d'intégration. Ce résultat est différent de celui observé en présence de cations Fe²⁺ en solution qui auraient, comme expliqué précédemment, auraient un effet néfaste sur l'altération. L'incorporation de Fe au sein de la pellicule d'altération peut donc avoir un rôle différent suivant l'origine et le degré d'oxydation de cet élément.

L'objectif général de cette thèse est d'apporter de nouveaux éléments de compréhension des mécanismes régissant l'impact des cations Fe sur l'altération du verre selon leur provenance et leur degré d'oxydation. Cet objectif sera traité au travers d'expériences d'altération en système simple sur des verres quaternaires à différentes teneurs de Fe. L'effet de Fe en solution sera étudié à l'aide de solution altérante constituée d'eau pure incorporant un sel de Fe soluble, afin de s'affranchir d'un éventuel rôle de la cinétique de dissolution de la source de Fe et de contrôler précisément la concentration de cet élément. Des expériences ont également été conduites sur le verre ISG (International Standard Glass) afin d'évaluer dans quelles mesures les mécanismes déduits de l'étude réalisée sur des verres simples sont généralisables à des verres de composition plus complexe, se rapprochant du cas des verres industriels.

Cette thèse est divisée en cinq chapitres. Le premier chapitre expose le contexte de cette étude et fait le point sur les enjeux associés aux interactions verre/fer dans le stockage géologique profond. Le second chapitre présente un état de l'art des différents mécanismes survenant lors de l'altération des verres en milieu aqueux et des travaux visant à qualifier le rôle de Fe dans ce processus d'altération qui ont pu être recensés dans la littérature. Cette étude bibliographique permet ainsi de préciser la démarche adoptée dans nos travaux

expérimentaux. Le troisième chapitre décrit les matériaux étudiés, les méthodologies mise en œuvre pour la réalisation des essais de lixiviation ainsi que les techniques de caractérisations employés pour quantifier et comprendre l'effet du Fe sur l'altération. Le quatrième chapitre présentera et discutera les résultats des cinétiques d'altération mesurées et des caractérisations des matériaux effectués au cours de cette thèse. Enfin le cinquième chapitre explore l'environnement cristallochimique du Fe dans la pellicule d'altération par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Chapitre I - Contexte de l'étude

1 LES DECHETS RADIOACTIFS

En France, les déchets radioactifs sont générés en grande partie (pour plus de 60%) (Cour des Comptes, 2005) par l'industrie électronucléaire, mais aussi par les activités médicales, les industries classiques, et la recherche. Tous ces déchets représentent environ 1 kg par habitant et par an (Cour des Comptes, 2005). Ces quantités sont nettement moins importantes que celles correspondantes aux déchets industriels et ménagers (respectivement 2500 kg et 360 kg par habitant et par an) (ANDRA, 2005) mais leur gestion est d'autant plus complexe qu'elle doit être envisagée sur le long terme. En effet, il est indispensable d'attendre que le taux de radioactivité décroisse jusqu'à des niveaux compatibles avec l'environnement, ce qui peut nécessiter des dizaines voire des centaines de milliers d'années pour certains types de déchets. Aujourd'hui, la gestion de ces déchets radioactifs représente donc un défi majeur pour l'industrie nucléaire.

Un déchet radioactif est défini comme une substance dont aucun usage ultérieur n'est prévu, et dont le niveau de radioactivité ne permet pas la décharge sans contrôle dans l'environnement (ANDRA, 2005). Cette définition regroupe plusieurs types de déchets qui contribuent de manières différentes à la radioactivité globale. Ces catégories sont déterminées selon la durée de vie des radioéléments (courte si la période de demi-vie des radioéléments est de moins de trente ans, longue en cas contraire) et leur niveau de radioactivité (très faible, faible, moyenne ou haute activité) (Figure 1).



Figure 1. Classification des déchets radioactifs selon leur niveau de radioactivité, d'après Andra (ANDRA, 2005).

Les déchets de faible activité sont majoritairement des déchets contenant du radium ou des déchets de laboratoire. Les déchets de moyenne activité, eux, correspondent essentiellement aux gaines et embouts de coques du combustible nucléaire, à des éléments de structure des réacteurs, et à des déchets de fonctionnement des installations nucléaires (comme les boues issues du traitement des effluents). Ces deux types de déchets sont conditionnés selon des procédés similaires : selon les cas, ils peuvent être compactés sous forme de galettes (afin de réduire leur volume) et placés dans des conteneurs en béton ou en métal, ou bien directement incorporés sous forme de solution ou suspension à du béton.

Les déchets de faible activité sont conservés dans des installations de surface sous surveillance. Ceux de moyenne activité sont entreposés en attendant un stockage en milieu géologique profond.

Les déchets les plus dangereux et contraignants sont ceux de haute activité et à vie longue (HAVL) dont le conditionnement fait actuellement l'objet de très nombreuses recherches. Ces déchets représentent moins de 1% du volume des déchets radioactifs générés en France mais sont à l'origine de plus de 96% de la radioactivité totale (ANDRA, 2005). Ils correspondent essentiellement aux éléments radioactifs non valorisables issus du retraitement des combustibles usés comme les produits de fission (Cs, Sr, I, Tc...), les actinides mineurs (Np, Am, Cm...) et des produits d'activation (Co, Cl, C). En France, ces déchets HAVL sont conditionnés dans une matrice vitreuse borosilicatée de manière à éviter leur dispersion accidentelle et à faciliter leur entreposage en installations dédiées. Du fait de la décroissance radioactive des éléments qu'ils contiennent, les verres nucléaires dégagent une chaleur qui nécessite un refroidissement. Ils sont à l'heure actuelle entreposés sur leur site de production pour une période de l'ordre de 60 ans (ANDRA, 2005).

2 LE STOCKAGE EN COUCHE GEOLOGIQUE PROFONDE

Différentes études visant à déterminer le meilleur moyen de gérer les déchets nucléaires français ont été menées ces dernières années et concluent que l'entreposage en surface ne peut être qu'une étape provisoire (ANDRA, 2005). A ce stade des recherches, la solution de référence à long terme pour les déchets HAVL est celle d'un stockage en milieu géologique profond (ANDRA, 2005). Cette option a donc été choisie comme référence pour la gestion de ces déchets.

La stratégie du stockage géologique est d'isoler les déchets nucléaires dans des lieux difficilement accessibles à l'homme et dépourvus d'intérêt économique, le temps nécessaire à la décroissance de leur radiotoxicité. Il s'agit d'une solution définitive destinée à garantir la sécurité des populations futures contre les irradiations et les contaminations. Ce concept répond ainsi aux critères de la règle fondamentale de sûreté concernant la protection des personnes et de l'environnement ainsi que la limitation de l'impact radiologique. En France, le stockage doit aussi répondre à une exigence de réversibilité durant la phase d'exploitation du centre stockage.

Le choix d'un stockage en milieu argileux remplit les exigences de l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) pour le stockage des déchets HAVL (ANDRA, 2005). Il s'agit à la fois d'un milieu dépourvu de ressources exploitables pour l'homme (qui ne devrait donc pas susciter d'intérêt pour les populations futures) et qui présente des propriétés physiques intéressantes. C'est une formation géologique stable (sans faille active ou volcanisme), profonde (à l'abri de l'érosion et des tremblements de terre) et homogène sur plusieurs centaines de km² (ANDRA, 2005). De plus ce milieu est très peu perméable et s'oppose donc à la circulation de l'eau, principale agent responsable de la dégradation des colis et de la dissémination des radioéléments. De plus, les minéraux argileux présentent une capacité de sorption des éléments radioactifs qui permettent un bon confinement. Cette roche d'accueil est aussi dotée d'un pouvoir tampon qui stabilise les conditions chimiques locales. Les propriétés de ce type de milieu argileux vis-à-vis des matériaux de stockage ont pu être testées expérimentalement sur un site réel grâce au laboratoire souterrain de Bure (Meuse). Ce laboratoire permet ainsi de réaliser une étude approfondie de la faisabilité technique d'un

stockage (*cf.* Figure 2). Ce laboratoire se situe à 490 m de profondeur dans une couche d'âge Callovo-Oxfordien, à l'est du Bassin parisien.



Figure 2. Le principe du stockage géologique : l'exemple du laboratoire souterrain de Bure d'après Andra (ANDRA, 2005).

3 LE CONCEPT MULTI-BARRIERE

La roche d'accueil n'est pas seule à retarder la migration des radionucléides. En effet, afin d'assurer la protection la plus efficace possible, l'ANDRA a opté pour un concept comprenant plusieurs barrières interposées formant autant d'obstacles à la migration des radioéléments vers la biosphère. Cela permet ainsi de renforcer le confinement des déchets et de minimiser les conséquences de la dégradation précoce de l'une des barrières.

Dans le cas des déchets HAVL, le projet proposé dans le Dossier 2005 (ANDRA, 2005) comprend un premier module de stockage correspondant au colis primaire, constitué d'un verre nucléaire borosilicaté de type R7T7 et de son conteneur. Chacun de ces conteneurs (de 60 cm de diamètre et de 1,3 m de hauteur) peut contenir 150 litres de verre (410 kg) et pèse 500 kg (ANDRA, 2005). Le conteneur, constitué d'acier inoxydable et épaisse de 5 mm n'est pas considérée comme une barrière à part entière en raison des phénomènes de corrosion par piqûre qui sont susceptibles d'affecter ce type d'acier (ANDRA, 2005). Ce colis primaire est enfermé dans un surconteneur étanche en acier non allié de 55 mm d'épaisseur, qui constitue une barrière de confinement pour le verre ; l'ensemble de ces deux éléments est appelé colis de stockage. Ce dernier est alors introduit dans des alvéoles, creusées horizontalement dans l'argilite. Un chemisage en acier faiblement allié assure le maintien des galeries pour permettre la mise en place et le retrait éventuel des colis. Cette architecture contribue ainsi à la réversibilité du stockage (ANDRA, 2005).

Le dimensionnement du site de stockage (espacement des colis, longueur et espacement des alvéoles) est imposé par des contraintes thermiques liées au dégagement de chaleur par les colis. En effet, au centre du bloc de verre, une température maximale de 400°C est atteinte en raison de la radioactivité. Pour des raisons de prédiction des phénomènes physico-chimiques intervenant lors du stockage, il est recommandé de ne pas dépasser une température de 90°C au contact de l'argilite (ANDRA, 2005). La gestion du transport de la

chaleur dans le site de stockage repose essentiellement sur l'espacement des colis de déchets, par exemple par la mise en place d'intercalaires entre les colis. Une fois remplies, les alvéoles seront scellées par un bouchon d'argile gonflante maintenu par un massif en béton. La Figure 3 présente un schéma de l'ensemble d'une alvéole de stockage.



Figure 3. Schéma d'une alvéole de stockage des déchets de haute activité, d'après Andra (ANDRA, 2005).

Le confinement des radioéléments est donc garanti grâce à la succession de trois barrières constituées de matériaux distincts :

- une matrice vitreuse de confinement qui stabilise et retient les déchets,
- une barrière métallique en acier (surconteneur) qui protège la matrice et retarde le relâchement des radionucléides,
- une barrière géologique en argilite qui ralentit la migration des radionucléides et permet leur dilution.

Trois matériaux seront donc principalement en contact avec les solutions aqueuses issues du milieu géologique au cours du stockage : le verre, le fer et l'argile.

4 EVOLUTION THERMIQUE DU SITE DE STOCKAGE

Dès la mise en place des colis de déchets dans les alvéoles de stockage, leur dégagement de chaleur déclenche une élévation de température progressive et transitoire. La température de la roche en contact va donc augmenter jusqu'à atteindre environ 90°C. Par la suite, celle-ci devrait diminuer en même temps que la radioactivité des déchets décroît et, peu à peu, revenir à la valeur initiale du milieu géologique (environ 22°C) (ANDRA, 2005), comme illustré sur la *Figure 4*.



Figure 4. Evolution de la température dans et autour d'une alvéole de colis de déchets (durée d'entreposage de 60 ans), d'après Andra (ANDRA, 2005).

Durant cette phase thermique, le verre est confiné par le surconteneur et ne subira donc pas de dommages associés à une interaction avec un milieu aqueux. La principale cause éventuelle de dégradation du verre durant cette phase vient du phénomène d'auto-irradiation (ANDRA, 2005). Le scénario de référence du stockage actuellement à l'étude considère que la température du verre aura baissé jusqu'à 50°C au moment où celui-ci entrera en contact avec le milieu aqueux.

5 EVOLUTION DES ENVELOPPES METALLIQUES ENTOURANT LE VERRE ET LIBERATION DES ELEMENTS CONSTITUTIFS DU VERRE EN SOLUTION

5.1. CORROSION DES ENVELOPPES MÉTALLIQUES

Le surconteneur en acier faiblement allié est sensible à la corrosion généralisée, qui dégrade l'ensemble des surfaces du surconteneur à une vitesse relativement faible dans les conditions environnementales dominantes du stockage géologique (milieu réducteur) (ANDRA, 2005). Après saturation de l'argilite ou du milieu environnant, le surconteneur va commencer à se corroder à des vitesses qui devraient rester relativement faibles (de l'ordre de 10 μ m / an). La corrosion devrait se dérouler majoritairement en milieu anoxique et dans ces conditions, la durée de vie de ces barrières protectrices est estimée à environ 4000 ans (ANDRA, 2005). Tout au long de cette phase, la production d'hydrogène résultant de la corrosion du métal risque de perturber l'environnement géochimique et les écoulements hydrauliques (retardant ainsi la saturation). L'altération du verre par l'eau ne débutera qu'une fois que les enveloppes métalliques auront perdus leur caractère étanche par corrosion. De nombreuses études ont été menés afin de déterminer les modalités de cette corrosion afin d'avoir une idée raisonnable de la nature du champ proche entourant le verre au moment de son altération (Schlegel et al., 2008; Schlegel et al., 2010; Schlegel et al., 2014).

5.2. ALTÉRATION DE LA MATRICE VITREUSE

Dans un premier temps, la production d'hydrogène va conduire à une insaturation de l'argilite, entraînant une altération en phase vapeur de la matrice vitreuse. Ensuite, la corrosion de la matrice vitreuse se produira en milieu aqueux. Celle-ci interviendra lorsque l'altération des enveloppes métalliques sera suffisamment avancée pour que l'eau s'infiltre

jusqu'au verre. Lors de la dégradation du verre, des radionucléides seront relâchés. La durée de vie du verre estimée par l'Andra est de quelques centaines de milliers d'années (ANDRA, 2005). La solution altérante sera à l'équilibre avec l'argilite du milieu et la corrosion des enveloppes aura apporté du Fe en solution. L'effet du Fe sur l'altération est un enjeu majeur des études actuelles sur l'altération des verres. Cette thèse relate des effets du Fe sur l'altération des verres, ces derniers n'étant pas à ce jour entièrement élucidés.

Chapitre II – Etudes bibliographiques du comportement à long terme des verres nucléaires et effets de Fe sur leur altération

Ce deuxième chapitre a pour objectif de présenter un état des lieux des connaissances relatives à l'altération des verres en général puis les différents effets de Fe, qu'il provienne du verre ou de la solution.

Cette synthèse bibliographique est organisée en trois parties. Le contexte de cette thèse étant le devenir des colis de verres en condition de stockage géologique et notamment la dégradation de la matrice vitreuse au contact de l'eau et en présence de Fe, les études menées pour comprendre les mécanismes et les cinétiques d'altération du verre en milieu aqueux font l'objet d'une première partie.

Le verre nucléaire utilisé pour le confinement des déchets ultimes contient du Fe dans sa composition, il est donc probable que celui-ci jouera un rôle lors de la lixiviation du verre. La deuxième partie de ce chapitre se focalisera donc sur les propriétés de Fe présent dans la structure du verre et les conséquences qu'il peut avoir lors de l'altération de ce dernier.

Enfin, la présence de Fe dans la solution lixiviante est aussi attendue suite à la corrosion des enveloppes métalliques qui composent le colis de stockage. La troisième et dernière partie de ce chapitre traitera des différentes études menées en laboratoire sur les systèmes verre/fer en solution. La revue des différents effets de Fe sur l'altération des verres nous amènera à définir les objectifs de cette thèse.

1 ALTERATION DES VERRES NUCLEAIRES EN MILIEU AQUEUX

1.1 MÉCANISMES MIS EN JEU

Au bout de quelques centaines à quelques milliers d'années, l'eau en équilibre avec l'environnement va entrer en contact avec le verre et l'altérer. L'altération du verre nucléaire a fait l'objet de nombreuses études afin de déterminer le mécanisme de cette altération. Les études réalisées ont montré que celle-ci met en jeu plusieurs processus (Godon, 2012; Poinssot and Gin, 2012), qui sont évoqués ci-dessous.

1.1.1 Interdiffusion

L'interdiffusion est le processus correspondant au relâchement en solution des cations modificateurs (M) faiblement liés aux atomes d'oxygène (O) du réseau vitreux. Il implique une hydratation du verre (pénétration des espèces aqueuses hydrogénés dans le réseau vitreux) et des réactions d'échanges ioniques entre les cations M et les espèces hydrogénées (H₂O, OH⁻, H₃O⁺). Il peut être décrit par une réaction du type :

Verre
$$\Xi$$
 Si $-O-M$ + H₂O \rightarrow Verre Ξ Si $-OH$ + M⁺ + HO⁻ (R1).

Cette réaction est accompagnée de la pénétration des espèces hydrogénées au sein du verre (Frugier et al., 2008).

L'interdiffusion conduit à une augmentation de pH des solutions au contact du verre quelle que soit la réaction mise en jeu : consommation de proton ou production d'ions hydroxydes. On note qu'un milieu acide dont le pH est inférieur au pH du point de charge nulle de la silice (pH 2,5-3 (Iller, 1979)) favorise l'interdiffusion (Advocat et al., 2011).

L'interdiffusion est un mécanisme diffusif, cependant il convient de parler ici de diffusion réactive (Chave et al., 2007; Frugier et al., 2008), car la migration des espèces chimiques n'est pas gouvernée par le seul gradient de concentration mais aussi par des réactions chimiques comme R1.

Pour les verres borosilicatés, une libération de B a lieu lors de la phase d'interdiffusion. En effet le bore, qui est pourtant un formateur du réseau vitreux dans les verres borosilicatés, peut réagir avec une espèce hydratée et être extrait de la structure (Geneste et al., 2006) au même titre que les modificateurs en raison de sa faible énergie de liaison au réseau vitreux (Godon, 2012). Du fait de ce relâchement sélectif et de l'absence de rétention ultérieur dans les produits d'altération, le bore est souvent utilisé comme traceur de l'altération des verres nucléaires borosilicatés (Scheetz et al., 1985).

La progression du front d'interdiffusion pendant l'altération conduit donc à la désalcalinisation et à la déboratation, voire à une dépolymérisation partielle du verre sur une certaine profondeur au voisinage de sa surface. Cette couche est appelé verre hydraté (Godon, 2012) et sa formation résulte d'un processus diffusif. La vitesse de ce processus dépend donc de l'épaisseur de verre hydraté, du coefficient de diffusion des espèces impliquées dans la réaction R1 au sein du verre hydraté et de la vitesse de réaction R1; cette vitesse de progression diminue au fur et à mesure que se forme le verre hydraté. Le verre hydraté ainsi formé subit également un processus de dégradation appelé hydrolyse (Verney-Carron, 2008).

1.1.2 Hydrolyse

L'hydrolyse du réseau vitreux correspond à la dépolymérisation puis à la dissolution du verre hydraté par rupture de ses liaisons pontantes (par exemple Si-O-Si, Si–O–Al ou Si-O-Zr) suite à la protonation ou l'hydroxylation des sites réactifs de surface selon les réactions suivantes :

$$\Xi Si - O - Si \Xi + OH^{-} \rightarrow \Xi Si - OH + \Xi Si - O^{-}$$
(R2)

$$\Xi Si - O^{-} + H_2 O \to \Xi Si - OH + OH^{-}$$
(R3),

la succession de ces réactions amenant :

$$\Xi Si - O - Si \Xi + H_2 O \rightarrow 2 \Xi Si - OH$$
(R4)

Ce processus se produit initialement à l'interface couche hydratée/solution. Dans le cas d'une liaison Si-O-Si, la rupture des quatre liaisons pontantes entourant l'atome de Si est nécessaire pour libérer l'acide orthosilicique (H₄SiO₄) (Combarieu, 2007).

La vitesse d'hydrolyse dépend directement de la nature et de la force de liaison entre Si-O et un élément présent dans le verre. Ainsi la cinétique d'hydrolyse globale des matériaux vitreux est limitée par l'hydrolyse des liaisons les plus stables. Il est alors opportun de hiérarchiser la stabilité des liaisons selon la littérature (Angeli et al., 2006). En effet la rupture des liaisons Si-O-Al et Si-O-Zr est plus difficile à réaliser que celle des liaisons Si-O-Si car leur énergie de liaison est supérieure. Au contraire, la rupture des liaisons Si-O-Na et Si-O-Ca nécessite une énergie d'activation moindre. De plus l'hydrolyse d'un monomère est favorisée par le nombre d'O non pontant (NBO). Plus le nombre de NBO est grand et plus la connectivité moyenne des monomères diminue, ce qui implique une augmentation de la réactivité moyenne du réseau.

L'hydrolyse du verre hydratée est aussi favorisée par une faible polymérisation du réseau vitreux. Le degré de polymérisation augmente avec la teneur en silice et décroît avec la teneur en éléments dits modificateurs du réseau vitreux comme les alcalins ou les alcalinoterreux.

Un pH basique et une température élevée favorisent l'hydrolyse. En effet l'hydrolyse est un mécanisme étroitement lié à la protonation et à l'hydroxylation de la surface du verre, notamment à l'adsorption des OH⁻ sur les sites Si en milieu basique (Guy and Schott, 1989). La vitesse d'hydrolyse du réseau d'un minéral ou d'un verre montre une dépendance vis-à-vis de la température et suit une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation qui en découle est généralement comprise entre 50 et 90 kJ.mol⁻¹, des valeurs caractéristiques de mécanismes limités par les réactions de surface (Guy and Schott, 1989). De manière plus générale, les espèces en solution peuvent aussi influencer l'hydrolyse du réseau vitreux (Dove, 1999; Jollivet et al., 2012; Wallace et al., 2010).

Il est observé un effet de compétition entre les phénomènes d'interdiffusion et d'hydrolyse. En effet, aux premiers instants de l'altération, la vitesse d'interdiffusion est plus grande que la vitesse d'hydrolyse. La vitesse des échanges ioniques diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de verre hydraté, jusqu'à devenir égale à la vitesse d'hydrolyse des liaisons pontantes. A partir de ce moment-là, les fronts de diffusion et d'hydrolyse progressent à la même vitesse (Godon, 2012).

1.1.3 Formation du gel

Suite à l'interdiffusion et à l'hydrolyse du verre hydraté, les concentrations en espèces solubilisées augmentent jusqu'à saturation de la solution ce qui provoque la formation d'un gel par recondensation (Godon, 2012). Le gel ainsi formé à l'interface verre hydraté / solution est amorphe, poreux et hydraté. Il est principalement constitué de Si et d'espèces faiblement solubles (Zr, Al, Ca, Fe, terres rares) (Nogues, 1984; Valle, 2001).

La taille caractéristique des pores du gel dépend du régime d'altération étudié et de la composition du verre et du gel. Les tailles de pores varient du nanomètre pour de très fortes valeurs de surface de verre au contact d'un volume de solution donné (fort rapport surface de verre/volume de solution altérante, noté S/V par la suite), à la dizaine de nanomètres en milieu renouvelé fortement insaturée (Deruelle et al., 2000; Fillet et al., 1986). La formation

du gel se fait généralement de façon isovolumique vis-à-vis du verre altéré (Donzel et al., 2003; Verney-Carron et al., 2010). Cependant, le gel n'est pas le squelette résiduel d'un verre progressivement dépolymérisé et n'est pas assimilable au verre hydraté. Il est le résultat de l'atteinte d'un équilibre local de dissolution / recondensation (Jégou et al., 2000; Valle, 2001) ou d'un équilibre vis à vis de la solution par précipitation. Ces deux mécanismes, recondensation et précipitation, peuvent être l'un ou l'autre, voire simultanément à l'origine de la formation du gel, leur rôle respectif varie avec la composition du verre et les conditions d'altération (Gin, 2011).

La saturation de la solution en Si favorise la densification du gel amorphe. Ce dernier agit alors comme une barrière de diffusion vis-à-vis des espèces réactives, barrière d'autant plus efficace que sa densité est élevée. Un gel peut être considéré comme passivant lorsque sa formation entraîne un ralentissement notable de l'altération. Le caractère passivant du gel dépend fortement de sa composition, de la possibilité de précipitation de phase dans les pores, et de la texture poreuse (Cailleteau et al., 2008).

Le gel peut évoluer au cours du temps par transformation *in situ* d'une phase initialement amorphe en phases de plus en plus ordonnées (Curti et al., 2006). D'un point de vue structural, l'évolution du gel se traduit par un accroissement de l'ordre à courte distance et une diminution du volume poral (Combarieu, 2007).

1.1.4 **Précipitation de phases secondaires**

Les phases secondaires résultent de la précipitation à l'interface gel / solution d'éléments dissous provenant de l'altération du verre et se recombinant éventuellement avec ceux initialement présent dans la solution environnante. Leur formation est favorisée quand l'altération se produit en milieu fermé ou en milieu fortement confiné. Il peut aussi y avoir formation de minéraux cristallisés par évolution d'une phase gel initiale selon un mécanisme de nucléation/croissance (Godon, 2012).

Les phases secondaires observées en laboratoire appartiennent essentiellement à deux familles de minéraux : les phyllosilicates et les zéolithes. D'autres minéraux peuvent aussi être observés comme des oxy-hydroxydes métalliques ou des phosphates de terres rares mais leur impact sur l'altération des verres semble moindre (Advocat, 1991). La composition des phases précipitées est à l'équilibre avec la composition de la solution. La nature des phases peut donc être très largement influencée par la chimie de la solution d'altération, et leur précipitation est limitée par la disponibilité de leurs éléments constitutifs (Frugier et al., 2008).

La précipitation des phases secondaires entraîne donc une consommation des éléments présents ou passants en solution au cours de l'altération du verre (notamment Si et Al), mais aussi une diminution du pH du milieu selon un processus de type (Godon, 2012) :

cations en solution⁺ + SiO₂(aq) + H₂O \leftrightarrow phase secondaire + H⁺ (R5).

1.1.4.1 Les phyllosilicates

Ce sont des minéraux que l'on retrouve couramment dans la nature comme produit d'altération des roches par l'eau. Ils peuvent se former dans des conditions de faibles températures et basses pressions. Ils ont une structure en feuillet constituée de deux unités : les tétraèdres reliés entre eux par leurs sommets et les octaèdres liés par leurs arrêtes (Kloprogge et al., 1999) (Figure 5).



Figure 5. Principales structures observées pour les phyllosilicates et indication de la distance séparant deux feuillets, d'après Kloprogge et al., (Kloprogge et al., 1999). La structure de la chlorite intègre une feuillet octaédrique supplémentaire entre deux feuillets 2 :1.

Les tétraèdres contiennent essentiellement Si qui peut être substitué par Al ou Fe. Cette substitution entraîne un déficit de charge. Les octaèdres peuvent contenir des cations trivalents (Al, Fe(III), Cr...), divalents (Mg, Fe(II), Co, Ni....) ou parfois monovalents (Li). La substitution d'un cation majoritaire de la couche octaédrique par un cation de charge moindre peut aussi engendrer des déficits de charge.

La somme des déficits de charge est compensée par l'incorporation de cations en position interfoliaire. Ces cations sont considérés comme échangeables pour les phyllosilicates de type smectites (Na, Ca, Mg, K...).

1.1.4.2 Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés essentiellement sodiques, potassiques, calciques ou magnésiens. Elles sont constituées de l'association de tétraèdres SiO₄ ou AlO₄ dont l'assemblage génère des pores de 0,4 à 1 nm de diamètre et dont les charges négatives sont compensées par des alcalins ou des alcalino-terreux (Caurel, 1990).



Figure 6. Exemple de zéolithes observées au Microscope électronique à balayage (MEB) et développées à l'interface verre/gel lors de l'altération du verre : cristaux d'analcime observés sur un échantillon de verre SON68 altéré en milieu NaOH, pH 11,5 à 90°C et S/V de 65 cm⁻¹, d'après Caurel (Caurel, 1990).

Chapitre 2 – Etudes bibliographiques du comportement à long terme des verres nucléaires et effets de Fe sur l'altération des verres

Les zéolithes, comme les phyllosilicates, ont donc des compositions très variables et peuvent se former dans des conditions variées. Leur formation est favorisée en milieu fortement basique et/ou à haute température (Ribet and Gin, 2004). La formation de ces phases secondaires s'accompagne généralement d'une forte reprise d'altération (Fournier et al., 2014). Comparé aux phyllosilicates, la précipitation des zéolithes est soumise, à des effets cinétiques de nucléation / précipitation beaucoup plus importants (Cundy and Cox, 2003).

1.1.5 Autres phases

D'autres phases peuvent aussi se former selon la nature des éléments présents en solution. Par exemple, en présence de Fe, il peut y avoir formation d'hydroxydes de Fe (Advocat, 1991), d'oxy-hydroxyde de Fe comme la goethite mais aussi des silicates de Fe dont la structure et la composition chimique n'ont pas été déterminées (de Combarieu et al., 2011; Mcvay and Buckwalter, 1983).

1.1.6 **Bilan**

La Figure 7 résume les mécanismes évoqués précédemment au travers d'un schéma représentant les différentes étapes de la formation de la pellicule d'altération à la surface des verres.



Figure 7. Schématisation du développement de la pellicule d'altération au fur et à mesure du progrès de la réaction, d'après Godon (Godon, 2012).

1.2 CINÉTIQUE D'ALTÉRATION

Lors du processus de lixiviation d'un verre en milieu aqueux, les mécanismes réactionnels mis en jeu engendrent différents régimes d'altération comme l'illustre la Figure 8. Chaque régime a une durée plus ou moins longue suivant la composition du verre et les conditions d'altération. Les paragraphes suivants détaillent ces différents régimes.

Chapitre 2 – Etudes bibliographiques du comportement à long terme des verres nucléaires et effets de Fe sur l'altération des verres



Figure 8. Représentation schématique de la succession des différents régimes cinétiques d'altération d'un verre borosilicaté d'après Godon (Godon, 2012).

1.2.1 Régime de vitesse initiale

Durant ce régime (qui exclut les tous premiers instants de l'altération comme le montre la Figure 8), les mécanismes d'interdiffusion et d'hydrolyse se déroulent simultanément à des vitesses équivalentes, les éléments sont alors relâchés de manière congruente (Godon, 2012). La vitesse initiale est définie comme la vitesse maximale de dissolution congruente du verre, obtenue en milieu fortement dilué (très faible rapport S/V) (Godon, 2012). Elle témoigne de la durabilité intrinsèque du verre et dépend essentiellement du pH, de la température et de la composition du verre.

L'équation (E1) permet d'évaluer la vitesse initiale d'altération d'un verre borosilicaté à un pH et une température T donnés ($V_0(T, pH)$) (Godon, 2012) :

$$V_0(T, pH) = V_0(T_0, pH_0) \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \cdot 10^{n(pH-pH_0)}$$
(E1)

dans laquelle $V_0(T_0, pH_0)$ représente la vitesse initiale à une température et un pH de référence (respectivement T₀ et pH₀), E_a représente l'énergie d'activation apparente de la réaction d'hydrolyse du réseau vitreux, R la constante des gaz parfait et n l'exposant de la loi de dépendance en pH.

1.2.2 Régime de chute de vitesse

La chute de vitesse est un régime complexe qui correspond à la transition entre le régime de vitesse initiale et celui de vitesse résiduelle. L'augmentation des concentrations en solution conduit à la recondensation d'une partie du Si dissous et d'autres espèces moins solubles sous forme d'un gel amorphe, poreux et hydraté (Gin and Mestre, 2001).

La formation de cette phase entraîne une diminution de la vitesse de relâchement des éléments traceurs de l'altération, la dissolution devient alors largement incongruente. La chute de vitesse est due à une diminution de l'affinité de dissolution du verre hydraté et à la formation d'un gel dit passivant, constituant un frein au transport de la silice dissoute depuis l'interface verre hydraté / gel vers la solution (Godon, 2012). Le caractère passivant du gel augmente avec l'augmentation des concentrations en solution qui favorise la recondensation des éléments au sein du gel. A ce stade, la vitesse d'altération du verre peut diminuer de plusieurs ordres de grandeur.

1.2.3 Régime de vitesse résiduelle

La chute de vitesse aboutit au régime dit de vitesse résiduelle, cette dernière évoluant peu à long terme. Deux mécanismes contrôlent le régime résiduel d'altération : la diffusion des éléments dans la pellicule d'altération et la précipitation de phases secondaires.

La formation de phases secondaires plus ou moins cristallisées peut également entretenir une hydrolyse résiduelle en consommant Si mais également Al et des éléments comme Na et Ca. Cette consommation entraîne une évolution de la composition de la solution altérante qui rétroagit sur la composition du gel (Godon, 2012).

1.2.4 **Reprise d'altération**

La reprise d'altération correspond à une augmentation de la vitesse d'altération suite à la chute de vitesse. Le mécanisme principal lié à la reprise d'altération est la formation de phases secondaires, plus ou moins cristallisées. Ces phases entraînent une consommation excessive des éléments constitutifs du gel, ce qui le déstabilise et inhibe son caractère passivant (Fournier et al., 2014). D'après les études expérimentales et théoriques menées jusqu'à présent, le phénomène de reprise d'altération dépend essentiellement du rapport S/V, du pH et des compositions du verre et de la solution lixiviante (Fournier et al., 2013). La reprise d'altération est notamment favorisée à des pH fortement basiques (Gin and Mestre, 2001; Ribet et al., 2011).

2 EFFETS DE FE PRESENT DANS LE VERRE SAIN SUR L'ALTERATION DES VERRES NUCLEAIRES.

Dans cette partie seront présentés les effets de Fe présent au sein du verre sur l'altération de ce dernier. En effet le Fe est un élément important dans la composition des verres nucléaires : le verre nucléaire R7T7 et le verre équivalent de référence SON68 dédié au étude de laboratoire contiennent environ 1,3% molaire de Fe₂O₃ (Godon, 2012). Ce constituant est donc susceptible de jouer un rôle important dans les processus d'altération.

2.1 RÔLE DU FE DANS LES VERRES ET LEURS PRODUITS D'ALTÉRATION

2.1.1 Rôle du Fe dans la structure des verres

De nombreuses études ont été menées afin de déterminer comment Fe s'intègre dans la structure des verres. Le Fe peut se trouver sous différentes formes et dans différentes configurations suivant la composition du verre. Ainsi, dans les verres basaltiques, Fe est essentiellement sous forme Fe(II) et présent en coordinence 4, 5 et 6. Pour un fort rapport Fe(II)/Fe_{tot} (Fe_{tot} = Fe(II) + Fe(III)), le Fe(II) est présent en coordinence 5 et le Fe(III) en coordinence 4 et 6 (Parruzot, 2014). Contrairement aux verres basaltiques, Weigel et *al.* (Weigel et al., 2008) ont montré que Fe est intégré majoritairement sous forme Fe(III) dans des verres sodosilicatés. Ils ont en plus montré l'existence de sites Fe(III) en coordinence 5 (noté ^[5]Fe³⁺ par la suite) en plus des sites ^[4]Fe³⁺ et ^[6]Fe³⁺ classiquement observés. L'existence de sites ^[5]Fe a aussi été évoquée par Farges et *al.* (Farges et al., 2004) pour une série de 27 verres silicatés contenant plus ou moins de Fe₂O₃ (0,078 à 0,78 mol.%). Les sites FeO₅ seraient des polyèdres déformés, à mi-chemin entre une bipyramide trigonale et

une pyramide à base carré. Les groupes ^[5]Fe sont responsables d'une dépolymérisation du réseau vitreux.

Une tendance à former des clusters pour des teneurs en Fe_2O_3 supérieures à 1 mol.% a aussi été observée dans des verres sodosilicatés. Les clusters semblent affecter la chimie de coordination des ions Fe car lorsque la quantité de Fe augmente dans le verre, la fraction de clusters augmente et le nombre de coordination de Fe(III) diminue, le Fe(III) devenant principalement formateur de réseau (Belova et al., 2015; Bingham et al., 1999; Weigel et al., 2008).

Dans le cas des verres borosilicatés, l'introduction de Fe₂O₃ a été étudiée par Magini *et al.* (Magini et al., 1984) par diffusion des rayons X aux grand angles et par Cocco (Magini et al., 1984) par diffusion des rayons X aux petits angles. Ils montrent que Fe s'intègre essentiellement sous forme Fe(III) et est en coordinence 4 en configuration tétraédrique. Cependant, du Fe(II) peut aussi être présent dans les verres borosilicatés. Il a été démontré par Cassingham et *al.* (Cassingham et al., 2008) que l'état d'oxydation du Fe lors de la formation de verres borosilicatés peut influencer la durabilité chimique de ces verres ; lorsque le ratio Fe(II)/Fe_{tot} augmente, cela entraîne un relâchement en solution de Na plus important lors de l'altération.

L'environnement de Fe dans le verre SON68, qui est un verre borosilicaté, a été étudié par spectroscopies EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Les résultats obtenus ont montré l'intégration de Fe uniquement sous forme ^[4]Fe³⁺ (Pelegrin, 2000; Pelegrin et al., 2010; Ricol, 1995). Dans cette configuration, le Fe agit en tant que formateur de réseau vitreux (Binsted et al., 1986; Fox et al., 1982) : il est incorporé au sein d'un tétraèdre d'anions oxygène. La compensation de charge des ^[4]Fe³⁺ se fait généralement par les alcalins (Galoisy et al., 2001). Les polyèdres ^[4]Fe³⁺ sont aléatoirement distribués dans le réseau vitreux et partagent leur sommet avec les tétraèdres SiO₄. La coordinence 4 de Fe³⁺ dans le verre implique une compensation de charge des tétraèdres de Fe. Ainsi la tendance à la dépolymérisation du verre via la formation de liaison Si-O-Na diminue lorsque la teneur en [4]Fe³⁺ augmente car Na est utilisé pour la compensation de charge. Wang et Chen (Wang and Chen, 1987) ont montré que le rapport Fe/Na joue un rôle important dans la structure de disilicates de Na contenant Fe, la coordinence de ce dernier dépendant du rapport Fe/Na. Le Fe est en coordinence 4 pour des faibles valeurs de ce rapport, ce qui signifie qu'il y a assez de Na pour compenser les unités [FeO₄]⁻ et maintenir leur structure tétraédrique. Les liaisons Fe-O étant plus ioniques que les liaisons Si-O, elles sont donc plus facilement déformables et permettent une meilleure accommodation des contraintes appliquées au réseau lors de la trempe par rapport aux liaisons Si-O (Ricol, 1995; Zhang, 1993). Ceci explique pourquoi les tétraèdres de Fe dans le verre sont distordus.

Pour des verres borosilicatés contenant un taux de Fe_2O_3 inférieur à 8 mol.%, on n'observe pas de phénomène de démixtion conduisant à la formation de phases cristallines (Cassingham et al., 2008; Magini et al., 1984). Il n'y a pas de données pour des verres incorporant un taux de Fe supérieur à cette valeur, de sorte que la teneur maximale de Fe susceptible d'être incorporée de manière homogène au sein du réseau vitreux n'est pas connue. Chapitre 2 – Etudes bibliographiques du comportement à long terme des verres nucléaires et effets de Fe sur l'altération des verres

2.1.2 Effet de Fe sur les propriétés des verres

Le Fe est connu pour affecter significativement les propriétés macroscopiques des verres silicatés comme la couleur (tendance à brunir/noircir le verre), le degré de polymérisation, la viscosité et la densité (Farges et al., 2004). Des études sur l'effet d'ajout de Fe_2O_3 dans des verres borosilicatés (Cassingham et al., 2008) ont notamment montré que l'ajout de Fe_2O_3 entraîne une augmentation de la viscosité et de la densité.

D'autre part, plus la quantité de Fe_2O_3 augmente, et plus la température de transition vitreuse Tg des verres sodosilicatés augmente (Belova et al., 2015). En effet la transition vitreuse correspondant à une augmentation de la viscosité du liquide surfondu (Knoche et al., 1994), la Tg dépend du taux de polymérisation du réseau vitreux. Or, Na⁺ est connu pour son rôle de modificateur de réseau dans les verres, impliquant une diminution de Tg lorsque la teneur en Na augmente. Avec l'ajout de Fe_2O_3 , une partie des Na⁺ compense la charge manquante des tétraèdres de Fe qui se forment lors de l'élaboration. Le Na ne joue alors plus uniquement le rôle de modificateur de réseau, ce qui a pour conséquence une augmentation de Tg lorsque la teneur en Fe augmente (Holland et al., 1999).

2.1.3 Rôle du Fe dans la structure des produits d'altération

2.1.3.1 Incorporation de Fe dans les gels d'altération

Lors de l'altération d'un verre contenant du Fe, ce dernier s'incorpore dans la couche d'altération, mais dans une configuration différente de celle qu'il occupait dans le verre. En effet, Pèlegrin et *al.* (Pelegrin et al., 2010) ont mis en évidence par analyse de spectre EXAFS, un changement de la coordination de Fe qui passe d'une coordinence 4 dans le verre borosilicaté à une coordinence 6 dans le gel. Ce changement a aussi été observé par Calas et *al.* (Calas et al., 2002) qui proposent que Fe participe à la formation d'un gel d'oxyde de Fe amorphe hydraté (HFO), similaire aux ferrihydrites dites « 2 raies » qui sont des oxydes de Fe hydratés (5Fe₂O₃, 9H₂O), des composés métastables par rapport aux oxyhydroxydes de Fe cristallisés. Ce gel de HFO se présente sous la forme d'agrégats de nanoparticules peu structurés et arrondis, et ne serait pas connecté structurellement au réseau du gel silicaté.

Des données EXAFS/XANES acquises par Pèlegrin (Pelegrin, 2000; Pelegrin et al., 2010) suggèrent de plus que l'environnement structural de Fe est modifié dès le début de la lixiviation pour un verre SON68 altéré en eau pure à 90°C, malgré les modifications limitées de la morphologie de la surface du verre. L'hydratation du verre permettrait au Fe de passer en coordinence 6 à cause du départ des Na⁺ compensateurs de charge, ce qui provoquerait la formation de groupements hydroxydes. Le départ de B et Na peut modifier la stabilité locale de la structure puisque la présence de Na stabilise la coordinence 4 de Fe (Ricol, 1995).

De plus la concentration de Ca à la surface du verre altéré n'est pas suffisante pour stabiliser la coordination tétraédrique (Pelegrin et al., 2010). Cependant malgré le changement de coordination, les sites de Fe restent distordus dans le gel d'après Ricol (Ricol, 1995).

Comme Calas *et al.* (Calas et al., 2002), Pèlegrin *et al.* (Pelegrin et al., 2010) ont montré que le changement de coordination de Fe³⁺ est suivi une précipitation de HFO suivant la réaction suivante :
$$Na(FeO_2) + H^+ \rightarrow FeOOH + Na^+$$
 (*R6*).

où (FeO₂)⁻ représente ^[4]Fe³⁺.

L'apparition de HFO est en accord avec l'existence de sites octaédriques distordus du Fe dans le gel (Calas et al., 2002). En effet d'après l'analyse de spectres EXAFS obtenus sur un verre SON68 et son gel formé lors de l'altération à 90°C en solution saturée avec S/V = 0,5 cm⁻¹ (Pelegrin et al., 2010), le signal correspondant aux liaisons Fe-O-Si observé dans le verre est remplacé dans la couche altérée par un signal correspondant aux liaisons Fe-O-Fe caractéristique d'arrêtes et de sommets partagés dans une structure octaédrique. Ces résultats suggèrent qu'il n'y a pas d'interaction de ^[6]Fe³⁺ avec le réseau silicaté du gel. La formation précoce des polymères de Fe ne permet pas de liaisons directes avec le gel de silice (Pelegrin et al., 2010). Il y aurait donc deux types de site distincts : le gel à base de silice et un gel de HFO. La Figure 9 suivante résume les deux cas résultant de la lixiviation d'un verre contenant Fe.



Figure 9. Schéma représentant l'évolution de la structure locale autour de Fe durant l'altération des verres borosilicatées (• atome de Si, • atome d'O, • atome de Fe, • atome d'alcalins) d'après Pelegrin et al. (Pelegrin et al., 2010).

Néanmoins, les HFO ont une faible stabilité et, en système pur, se transforment rapidement en goethite ou hématite (Combes et al., 1990). La présence dans les produits d'altération du verre SON68 de HFO métastable peut être alors liée à des effets cinétiques mais aussi probablement à la co-précipitation d'éléments inhibant cette transformation cristalline, comme Si ou Al. Incorporation de Fe dans les phases secondaires

Après sept ans d'altération d'un verre simple à quatre oxydes $(SiO_2-B_2O_3-Na_2O-Fe_2O_3)$ en eau pure à 90°C, Gin *et al.* (Gin et al., 2013b) ont observé par MEB (Figure 10) une grande proportion de grains de verre recouvert d'une enveloppe composée de Si et Fe mais dont l'intérieur est évidé. Ces auteurs concluent que seul un phénomène de dissolution/reprécipitation peut mener à ce type de structure.



Figure 10. Image obtenue par MEB d'un verre SiBNaFe altéré à 90°C montrant un grain de verre évidé d'après Gin et al. (Gin et al., 2013b).

2.2 EFFET DE FE CONTENU DANS LES VERRES SUR LES DIFFÉRENTS RÉGIMES CINÉTIQUES D'ALTÉRATION

2.2.1 Effet de Fe sur le régime de vitesse initiale

Des études menées par Gin *et al.* (Gin et al., 2013b) sur des verres à quatre oxydes SiBNaFe (SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Fe₂O₃) contenant trois taux différents de Fe₂O₃ (0, 1,6 et 8,3 mol.%) ont mis en évidence que l'augmentation du taux de Fe dans le verre conduit à une diminution de la vitesse initiale de dissolution. Cette observation peut être expliquée par l'incorporation du Fe en site tétraédrique qui mobilise des Na⁺ afin de compenser le déficit de charge (*cf.* §3.2). Le nombre de NBO par tétraèdre de SiO₂ diminue quand le taux de Fe augmente, ce qui implique une meilleure résistance du réseau vitreux à l'hydrolyse. Le nombre de NBO caractérise le nombre de cations modificateurs (alcalins et alcalino-terreux), responsables de la dépolymérisation du réseau vitreux, restants après compensation des charges des cations du réseau vitreux tels que Al, Fe ou des terres rares.

2.2.2 Effet sur le régime de vitesse résiduelle

Contrairement au régime de vitesse initiale, à plus fort progrès de réaction, l'effet du taux de Fe sur la durabilité des verres borosilicatés semble plus complexe, comme cela est illustré sur la Figure 11 (Cassingham et al., 2008; Gin et al., 2013b).



Figure 11. Cinétiques d'altération de verres contenant différents taux de Fe en eau pure à 90°C : (a) verres SiBNaFe contenant ● 0 mol.%, ▲ 1,6 mol.%, et △ 8,3 mol.% de Fe₂O₃ (le rapport S/V de ces expériences est égal à 80 cm⁻¹, ET_B correspond à l'épaisseur de verre altéré calculée à l'aide de la concentration en B mesurée en solution), d'après Gin et al. (Gin et al., 2013b) ; (b) verres borosilicatés contenant principalement SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Li₂O et

Fe₂O₃ à des teneurs de ■ 0 mol.%, ● 2,22 mol.%, ▲ 4,03 mol.%, ▼ 5,96 mol.% et ♦ 8,0 mol.% (NL(B) réfère à la perte de masse normalisée de B), donnée retracée d'après Cassingham et al. (Cassingham et al., 2008).

Le cas présenté sur la Figure 11(b) est tiré des données obtenues par Cassingham et al. (Cassingham et al., 2008) sur l'altération en eau pure à 90°C de verres modèles du verre retenu par le Royaume-Uni pour la vitrification des déchets de haute activité, contenant différents taux de Fe₂O₃ (de 0 à 8 % molaire). Durant les premiers jours d'altération, une augmentation de la teneur en Fe réduit la vitesse d'altération du verre. A partir de 15 jours, une inversion de la tendance est observée : les verres contenant 5,96 et 8,0 mol.% de Fe₂O₃ s'altèrent plus rapidement que ceux contenant 2,22 et 4,03 mol.% de cet oxyde. Le même type de phénomène est observé sur la Figure 11 (a) où le verre contenant 8,3 mol.% de Fe₂O₃ est plus altéré que celui contenant 1,6 mol.%. Les deux expériences montrent par ailleurs que le verre de référence ne contenant pas de Fe_2O_3 est altéré plus rapidement. Il y aurait donc un effet positif du Fe présent dans la composition du verre. Cependant Gin et al., (Gin et al., 2013b) observent la présence de silicate de Fe dans l'expérience d'altération du verre à fort taux de Fe. Il semblerait que pour les verres contenant moins de Fe, la durabilité soit contrôlée par une augmentation du caractère passivant de la couche de verre hydratée dû à la présence de Fe dans cette zone. Pour les verres contenant davantage de Fe, la dissolution est contrôlée par la précipitation de silicate de Fe (Gin et al., 2013b). Les deux mécanismes semblent donc coexister, la précipitation de silicate de Fe ne se faisant que lorsqu'une certaine concentration en Fe est atteinte en solution.

2.3 BILAN

Lors de l'altération de verre borosilicaté, plusieurs comportements de Fe présent dans le verre ont été recensés. En régime initial, la présence de Fe dans le verre semble réduire la vitesse d'altération, cela de façon d'autant plus marquée que la teneur en Fe augmente. On peut expliquer cela en argumentant que, quand le taux de Fe augmente dans un verre à teneur en cations alcalins (Na) donnée, le nombre de NBO diminue, ce qui a pour

conséquence d'augmenter la polymérisation du réseau vitreux et par suite sa résistance à l'hydrolyse. Cependant, ces résultats ont été acquis sur des verres simples et peu d'études ont été effectuées sur des verres plus complexes.

A plus fort progrès de réaction, pour le verre nucléaire de référence SON68, le Fe passe d'une configuration tétraédrique dans le verre sain à une configuration octaédrique dans la pellicule d'altération. Ce changement de coordinence peut être expliqué par le départ en solution des ions Na⁺ en solution dû aux échanges ioniques lors de l'altération, ces derniers stabilisant les tétraèdres de ^[4]Fe³⁺. Le mode d'incorporation de Fe dans le gel ne semble pas encore totalement compris, l'hypothèse la plus probable étant que ce dernier soit sous forme de gel HFO non lié au réseau silicaté. Cependant, les études menées sur des verres plus simples indiquent au contraire que le Fe aurait tendance à aider à la restructuration du verre hydraté lorsque que le taux de Fe dans le verre est faible. Lorsque la quantité de Fe₂O₃ est plus importante dans le verre, la précipitation de silicate de Fe est observée. Cette précipitation se produirait lorsqu'une quantité suffisante de Fe est présente en solution. Il faut cependant noter que l'étude réalisée sur le verre SON68 a été faite sur des temps d'altération relativement courts par rapport aux expériences sur verres sains (maximum 7 jours pour SON68 et 2500 jours pour verres simples). Il est possible d'imaginer que le HFO formé dans le verre complexe est une forme transitoire pour la précipitation de silicate de Fe. Cette hypothèse a déjà été constatée dans le cas de la gibbsite (Al(OH)₃) qui en présence de H₄SiO₄ tend à former un aluminosilicate (Sposito, 1995), ou dans le cas de la brucite (Mg(OH)₂) qui précède la formation de silicate magnésien (Sonzogni et al., 2017) Les études d'altération des verres montrent la nécessité de poursuivre la recherche sur le mode d'incorporation du Fe dans la pellicule d'altération au travers d'études structurales de gel d'altération.

3 EFFET DE FE APPORTE PAR LA SOLUTION SUR L'ALTERATION DES VERRES

3.1 ORIGINE DU FE APPORTÉ PAR LA SOLUTION.

L'altération du verre n'est possible qu'au contact de l'eau (ou de la vapeur d'eau). Les enveloppes métalliques seront donc partiellement corrodées avant que le verre ne le soit. La corrosion des enveloppes métalliques (principalement celle associée à la dégradation du surconteneur) va conduire au relâchement de cations Fe en solution et à la formation d'une couche de produits de corrosion (PC) solide à la surface de l'acier non allié. Les conditions expérimentales devraient rapidement être très réductrices, notamment à cause de l'activité microbiologique présent dans l'argilite et de l'oxydation du fer métal qui, tous deux, consomment le O_2 dissous. L'essentiel de la corrosion devrait donc se passer en milieu anoxique (ANDRA, 2005). Le Fe dissous en solution aqueuse est donc attendu majoritairement au degré d'oxydation +II.

En considérant les équilibres thermodynamiques entre Fe et la solution aqueuse, il est possible de construire un diagramme de prédominance des différentes espèces à base de Fe en fonction du pH et du potentiel d'oxydo-réduction appelé diagramme de Pourbaix. Ces diagrammes sont calculés pour un système donné, en définissant la température et les concentrations des espèces en solution. On peut ainsi étudier l'influence des paramètres d'environnement sur la stabilité des différentes espèces chimiques dissoutes ou solides contenant Fe.

Le milieu de stockage étant un environnement riche en carbonate, il est intéressant de tracer le diagramme de Pourbaix pour le système Fe-CO₂-H₂O. Turgoose (Turgoose, 1892) a tracé un tel diagramme pour une pression partielle en gaz carbonique de 10^{-2} atm (qui correspond à l'ordre de grandeur obtenu pour des eaux souterraines à 25°C) et une activité en Fe en solution de 10^{-6} M (Figure 12). Ce diagramme suggère qu'à pH neutre ou légèrement basique, le Fe sera présent essentiellement sous forme de FeCO₃ solide ou peut-être aussi de magnétite.



Figure 12. Diagramme de Pourbaix pour le système Fe-CO₂-H₂O à 25°C retracé d'après Turgoose (Turgoose, 1892).

Cependant ces diagrammes ont plusieurs limites. En effet ils sont construits à partir de relations thermodynamiques et ne tiennent donc pas compte des cinétiques des différentes réactions. Ainsi certaines espèces représentées dans ce diagramme peuvent ne pas se former dans leur domaine de prédominance, une approche expérimentale est donc nécessaire pour vérifier leur existence. A contrario, des espèces métastables peuvent se former et ne seront reproduites dans un tel diagramme que si l'on exclut la formation d'espèces plus stables. C'est par exemple le cas de la ferrihydrite, dont le domaine de stabilité est recouvert par celui des oxydes et oxyhydroxyde de Fe(III) (goethite, magnétite). Une autre limitation est la nature simplifiée des conditions considérées. Par exemple, le diagramme donné-ci-dessus ne tient pas compte de la présence probable de silicate dissous, ni de soufre. Or le Si en solution peut précipiter avec le Fe dissous pour former des silicates de Fe, et le soufre sous forme sulfure peut former des sulfures de Fe précipités ou en solution (Rickard, 2006).

Bien que l'essentiel de la corrosion de l'acier se déroulera en milieu anoxique, la transition entre le milieu oxydant et réducteur devrait donner lieu à la formation de différents produits de corrosion. Les produits de corrosion solides à base de Fe identifiés à ce jour peuvent être

classés en plusieurs catégories : les oxydes, les hydroxydes, les oxyhydroxydes, les carbonates, les sulfures de Fe et les silicates de Fe.

3.1.1 Les oxydes

Parmi les oxydes de Fe, seule la wüstite (FeO) est composée uniquement de Fe(II). Cependant la wüstite ne se forme qu'à des températures supérieures à 570°C et ne devrait donc pas se former lors de la corrosion aqueuse des colis en conditions de stockage. Au degré d'oxydation III, il est possible d'observer deux composés polymorphes : l'hématite α -Fe₂O₃ (coordination 6) et la maghémite γ -Fe₂O₃ (coordinations 4 et 6) (Cornell and Schwertmann, 2004). Il existe aussi un oxyde mixte de Fe²⁺ et Fe³⁺ (en coordinations 4 et 6), la magnétite Fe₃O₄ (Cornell and Schwertmann, 2004).

3.1.2 Les hydroxydes

Deux types d'hydroxydes sont connus à ce jour : l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ et l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$. L'hydroxyde ferreux a une structure proche des rouilles vertes ; c'est un composé instable d'oxygène et qui peut être considéré comme un intermédiaire réactionnel (Misawa et al., 1974).

3.1.3 Les oxyhydroxydes

Il existe quatre oxyhydroxydes de Fe polymorphes dans lesquels Fe est au degré d'oxydation +III et en coordiation 6 : la goethite α -FeOOH, l'akaganéite β -FeOOH, la lépidocrocite γ -FeOOH et la feroxyhyte δ -FeOOH. Ces phases peuvent parfois incorporer des éléments par substitution ou insertion. On peut ainsi observer par exemple du chlore dans la structure de l'akaganéite (Reguer, 2005). De plus la ferrihydrite, ayant la formule Fe₅HO₈, 9H₂O, peut aussi être considérée comme un oxyhydroxyde hydraté de formule FeOOH, nH₂O avec n = 1,4. Cependant la structure de la ferrihydrite, bien que largement étudiée, est encore mal connue (Cismasu et al., 2014).

3.1.4 Les carbonates et les sulfures

La composition de la solution altérante va permettre la formation de phases spécifiques de type carbonates et sulfures. En milieu carbonaté, la sidérite FeCO₃ est couramment identifiée notamment pour des objets corrodés en milieu naturel (Schlegel et al., 2008). Sa structure est très proche de la calcite CaCO₃ (Schlegel et al., 2010), il est alors possible de trouver des sidérites dites calciées car un certain nombre d'atomes de Ca se substitue aux atomes de Fe. Une substitution maximale de 20% d'atomes de Fe a pu être constatée par Schlegel *et al.* (Schlegel et al., 2010) sur des échantillons de fer altérés en laboratoire à 90°C. D'autres études ont montré la formation de chukanovite, un hydroxycarbonate de Fe Fe₂(OH)₂CO₃ (Rémazeilles and Refait, 2009). Cette phase a pu être observée notamment sur des produits de corrosion formés en laboratoire, ou en environnement naturel sur des fragments d'une météorite métallique corrodée sur Terre (Pekov et al., 2007).

La présence de pyrite FeS₂ et de mackinawite FeS, qui sont parfois le signe d'une activité microbiologique (Rémazeilles et al., 2010), est observée en milieu réducteur.

3.1.5 Silicates de Fe

Lors de la corrosion des enveloppes métalliques en milieu argileux, la formation de silicates de Fe a aussi été observée (Schlegel et al., 2008; Schlegel et al., 2014). Ces silicates font partie de la famille des phyllosilicates.

Pour conclure, le Fe présent en solution qui altèrera le verre sera majoritairement sous forme Fe²⁺. A cela s'ajoute la précipitation de phases secondaires lors de la corrosion des enveloppes métalliques. Compte tenu des conditions environnementales attendues, des oxydes, des carbonates et des sulfures peuvent se former. Cependant l'altération du verre provoquant le relâchement de Si en solution, la précipitation de silicates de Fe est aussi attendue.

3.2 EFFET DE FE EN SOLUTION SUR LE RÉGIME DE VITESSE INITIALE

Aucune étude de l'effet des cations Fe présents en solution sur le régime initial d'altération n'a été publiée. Il est cependant intéressant de constater que Jollivet *et al.* (Jollivet et al., 2012) ont montré que la nature des cations en solution à force ionique équivalente avait une influence non négligeable sur la vitesse de dissolution initiale des verres (Figure 13).



Figure 13. Evolution de la vitesse d'hydrolyse du verre SON68 à pH libre (proche de la neutralité) à 20 °C en présence de différents éléments dissous et à force ionique constante, en fonction de la fraction de sites de surface disponibles pour l'absorption des éléments en solution d'après Jollivet et al. (Jollivet et al., 2012).

De plus des mesures ont aussi été réalisées sur le verre SON68 en eau pure et en eau ayant la composition du milieu de stockage (Jollivet et al., 2012). Il est alors observé que la vitesse d'altération initiale est cinq fois supérieure à celle mesurée en eau pure. Cependant, l'énergie d'activation reste inchangée, ce qui indique que la dissolution est bien contrôlée par la réaction d'hydrolyse des liaisons Si-O quel que soit le milieu.

3.3 EFFET DE FE EN SOLUTION SUR L'ALTÉRATION À PLUS LONG TERME

La corrosion des enveloppes métalliques résultera en la présence de cations Fe en solution et d'espèces solides comme la sidérite, les silicates de Fe ou la magnétite dans l'environnement proche du verre. Différents travaux ont été effectués pour évaluer les conséquences de la corrosion de l'acier peu allié sur l'altération du verre. Certaines études ont recours à des expériences intégrales qui rendent compte de l'ensemble du système par la mise en présence de verre et de fer métallique (Burger et al., 2013; Mcvay and Buckwalter, 1983). Cependant, l'influence des différentes espèces peut aussi être découplée en employant soit des phases minérales simulant les produits de corrosion (Burger et al.,

2013; Dillmann et al., 2016; Inagaki et al., 1996; Rebiscoul et al., 2015), soit des ajouts de cations Fe en solution (*via* la dissolution de FeCl₂/FeCl₃) (Arena, 2016; Pan et al., 2003).

Toutes ces études ont révélé une augmentation de l'altération du verre nucléaire en présence de Fe (Figure 14) quelle que soit la forme sous laquelle cette espèce a été introduite. Pour expliquer cet effet, plusieurs mécanismes ont été envisagés : la sorption du Si sur les sites de surfaces des produits de corrosion (Jordan et al., 2007; Philippini et al., 2006), la formation de silicates de Fe (Michelin et al., 2013b), ou l'intégration du Fe dans le gel (Burger et al., 2013; Rebiscoul et al., 2015). Les trois mécanismes impliquent la consommation d'une partie des éléments du verre dissous en solution, ce qui a pour conséquence de retarder l'effet de saturation conduisant normalement à la chute de la vitesse d'altération. Le troisième mécanisme implique également la pénétration de Fe au sein du gel par diffusion et/ou incorporation pendant la formation de cette couche. Le Fe présent dans la couche d'altération peut être intégré soit sous forme de silicate de Fe précipité par réaction avec les éléments présent en solution porale, soit sous forme d'oxyhydroxyde de Fe. Dans le premier cas, la précipitation de silicate de Fe consommerait les éléments constitutifs du gel d'altération retardant sa densification. Dans le second cas, les oxyhydroxydes de Fe pourraient permettre le colmatage des pores du gel, aidant à la passivation des espèces diffusives ou bien inhiberaient la restructuration du gel, ce qui conduirait à l'effet contraire. Hormis l'incorporation de Fe sous forme d'oxyhydroxyde de Fe entraînant un colmatage des pores, les mécanismes considérés permettaient le maintien d'une vitesse d'altération élevée pendant une durée plus importante.



Figure 14. Effet de Fe en solution sur l'altération des verres, d'après Michelin et al. (Michelin et al., 2013b).

3.3.1 Sorption de Si sur les produits de corrosion

La sorption de Si sur les produits de corrosion (PC) a pu être mise en évidence dans le cas de la lixiviation de verre borosilicaté en présence de phases minérales à base de Fe simulant les PC. La phase utilisée principalement est la magnétite (Grambow et al., 1987; Michelin et al., 2013b; Rebiscoul et al., 2015) qui a longtemps été considérée comme le principal produit de corrosion probable dans les conditions de stockage géologique. Beaucoup de produits de corrosion sont connus pour avoir une certaine capacité de sorption du Si comme la goethite et la magnétite mais aussi la sidérite (Jordan et al., 2007; Philippini et al., 2006). La sorption

peut aussi concerner d'autres éléments relâchés par le verre lors de l'altération. L'analyse de magnétite par Rebiscoul et *al.* (Rebiscoul et al., 2015) montre la présence d'une petite quantité de B, Ca, Mg et Mo à la surface de Fe₃O₄. La sorption de Si est partiellement réversible. En effet seul un tiers du Si adsorbé sur la magnétite a effectivement pu être relâché lors d'une remise en eau pure de ces produits de corrosion (Rebiscoul et al., 2015).

La capacité de sorption va dépendre du nombre de sites de surface : ainsi plus la quantité de produits de corrosion de surface spécifique élevée est grande, plus cette capacité est importante et plus le temps nécessaire pour atteindre la saturation en solution sera important (Grambow et al., 1987; Jordan et al., 2007; Philippini et al., 2006). La sorption du Si sera donc différente suivant le produit de corrosion formé. Jordan et *al.* (Jordan et al., 2007) ont évalué la capacité de sorption de Si sur différentes phases (magnétite, hématite, goethite) qui ont des densités de sites de surface différentes (Figure 15).



Figure 15. Capacité de sorption de Si sur plusieurs produits de corrosion en fonction du pH de la solution, d'après Jordan et al. (Jordan et al., 2007).

La sorption de H_4SiO_4 est maximale dans une gamme de pH allant de 6 à 9. Ce phénomène de sorption serait associée à une consommation de proton d'où sa dépendance au pH (Philippini et al., 2006). La sorption maximale est atteinte pour un pH d'environ 8,5 ce qui correspond approximativement au pH attendu lors de l'altération des verres en conditions de stockage.

L'importance de ce mécanisme d'accélération de l'altération dépend aussi des propriétés oxydo-réductrices du milieu environnant. Ainsi, des études réalisées en milieu oxydant et réducteur révèlent que, bien qu'une augmentation de l'altération du verre soit visible dans les deux cas, celle-ci est plus importante en conditions oxydantes (Inagaki et al., 1996). Cette différence est expliquée par le fait qu'en conditions oxydantes, une petite portion de la magnétite se transforme en maghémite γ -Fe₂O₃ et fournit de nouveaux sites de sorption ce qui permet d'augmenter la quantité de Si retenue par adsorption (Inagaki et al., 1996). Cependant, quelle que soit la quantité de sites de surface disponibles, cette quantité est limitée et la vitesse d'altération finit par décroître une fois que tous les sites sont saturés.

L'effet de sorption s'atténue dans le temps et semble donc influer uniquement durant une période finie sur l'altération du verre.

3.3.2 Formation de silicate de Fe

Une étude d'altération du verre SON68 à 50°C en présence de Fe a été menée par Godon *et al.* (Godon et al., 2013). Les résultats sont résumés sur la Figure 16. Sur ce graphique, les points représentent les points expérimentaux, les courbes en pointillés représentent les résultats d'une modélisation ne prenant en compte que la sorption de Si sur Fe₃O₄ ; tandis que les courbes en traits continus représentent les résultats d'une modélisation prenant en compte la sorption de Si sur Fe₃O₄ et la formation d'un silicate de Fe.



Figure 16. Comparaison entre expériences et modélisations de l'effet de la magnétite sur l'altération du verre SON68 à une température de 50°C et au pH 6,7, d'après Godon (Godon et al., 2013). Les courbes en pointillés correspondent à une modélisation ne tenant compte que de la sorption de Si sur la magnétite, tandis que les courbes en lignes pleines correspondent à une modélisation tenant compte de la précipitation de silicates de Fe. Les notations Blank, G+M et G+2M réfèrent respectivement à l'altération du verre en eau initialement pure, l'altération du verre en présence de magnétite et l'altération du verre en présence de magnétite en quantité doublée.

Il est ainsi observé que lorsque seule la sorption de Si est prise en compte, le modèle ne permet pas de rendre compte des résultats expérimentaux, alors qu'une meilleure description des résultats est obtenue lorsque la formation de silicate de Fe est prise en compte. Cette étude semble donc montrer que la formation de silicate de Fe est un des mécanismes contribuant à l'altération du verre en présence de Fe.

Sur le long terme, il semble donc que l'influence du Fe se traduise par la précipitation de phases silicatées qui consomment le Si et contrôlent ainsi la vitesse résiduelle. La plupart des auteurs suggèrent la formation de silicates de Fe à la surface du gel (Grambow et al., 1987; Inagaki et al., 1996; Mcvay and Buckwalter, 1983; Werme et al., 2011). Si les silicates de Fe se forment à la surface du gel, cela implique qu'il y a diffusion du Fe²⁺ en solution vers le verre. Cependant, la formation de ces composés en présence de phases minérales

simulant les produits de corrosion du Fe reste souvent une hypothèse car ce phénomène est de faible ampleur à court terme et il est difficile de le mettre en évidence. Il n'en est pas de même en présence de fer métallique où des silicates de Fe peuvent être observés dès le début de l'altération. Par exemple, l'altération de verre SON68 en présence de fer métallique et en présence de magnétite a été étudiée par Tormos (Tormos et al., 2014). Les résultats montrent une altération plus rapide en présence de fer métallique qu'en présence de magnétite et le taux de Fe en solution est plus important avec le fer métallique. Le taux de libération de Fe en solution dû à la corrosion du fer comparé à la dissolution des produits de corrosion peut donc expliquer l'impact plus important du métal. Cependant il se forme une pellicule de PC en surface du Fe métal qui tend à ralentir sa dissolution (Tamura, 2008).

La littérature fait état de plusieurs études ayant constatées la présence de ces silicates de Fe (Tableau 1).

Verre	Source de Fe	Solution	<i>т</i> (°С)	<i>S/V</i> (m ⁻¹)	Redox	Phases observées sur le verre	Réf.
JSS-A	Fe ₃ O ₄	non spécifié	Non spécifié	1100 - 4000	non spécifié	Après 91 jours : colloïdes incorporant Pu et Am	(Björner et al., 1988)
SON68	Fe(0)	eau du COx	90	non spécifié	anoxique	Silicate de Fe peu ordonnés	(de Combarieu et al., 2011)
Monolithe PNL 76-68	Fe(0)	eau déionisée, eau basaltique	90	10	aéré	Silicate de Fe amorphes et colloïdes en suspension	(Mcvay and Buckwalter, 1983)
Verre boro- silicaté	Fe(0)	eau déionisée	72	non spécifié	aéré, anoxique	Après 25 jours : Silicate de Fe et nanocolloïdes	(Kim et al., 1997)
SON68	Fe(0)	eau du COx	50	Q/S de 2.10 ⁻⁶ m/mois	anaérobie	Silicate de Fe	(Burger et al., 2013; Rebiscoul et al., 2015)
SON68	Fe ₃ O ₄	eau du COx	50	7400	anoxique	Silicate de Fe et silicates magnésiens	(Godon et al., 2013)
SON68	Fe ₃ O ₄	eau du COx	50	2000	anoxique	Silicate de fer	(Rebiscoul et al., 2015)
ISG	Fe ²⁺	Solution de FeCl ₂	50	20000	anoxique	Silicate de fer	(Arena et al., 2016)

Tableau 1. Liste non exhaustive des différents silicates de Fe observés dans la littérature lors de l'altération des verres ; JSS-A et PNL 76-68 sont des verres borosilicatés, Q/S est le rapport du débit de solution à la surface de verre exposé. Dans ces études, la précipitation des silicates de Fe est toujours corrélée à une altération plus importante du verre ; à proximité de ces phases, le gel à la surface du verre est toujours plus développé qu'en leur absence. Un effet synergique est observé par McVay et Buckwalter (Mcvay and Buckwalter, 1983) lors de la mise en présence d'un verre borosilicaté et de fer : le verre n'est pas le seul impacté, ces deux matériaux présentent une augmentation de l'épaisseur des zones altérées et corrodées et ont donc un effet réciproque sur leur cinétique de transformation. Il est donc possible de parler d'effet synergique entre la source de Fe et le verre : la présence de verre dans le champ proche de Fe accélère sa corrosion et réciproquement la présence de fer dans le champ proche du verre accélère son altération.

Il est connu que la composition initiale des milieux d'altération influence l'altération du verre (Godon et al., 2013). Cependant en présence de Fe, l'effet des autres ions en solutions semblent être réduit. En effet, lors de la lixiviation d'un verre borosilicaté en l'absence de Fe, il a été démontré par McVay et Buckwalter (Mcvay and Buckwalter, 1983) que la composition initiale des solutions altérantes influait sur l'altération : des solutions simulant les eaux basaltiques entraînent un relâchement moins important d'espèces en solution que l'eau déionisée car ces solutions sont initialement plus concentrées en éléments constitutifs du verre (Si, Na, Ca) et par conséquent plus proches de la saturation. Cependant, en présence de Fe, cet effet est minimisé. Ces auteurs expliquent ce phénomène par la formation de silicates de Fe qui consomment les éléments constitutifs du verre initialement présents en solution. Les compositions des différentes solutions deviennent ainsi rapidement équivalentes et le verre s'altère à la même vitesse dans les différents milieux (Figure 17).

Chapitre 2 – Etudes bibliographiques du comportement à long terme des verres nucléaires et effets de Fe sur l'altération des verres



Figure 17. Evolution des pertes de masses d'un verre borosilicaté pour différentes solutions d'altération en présence et en l'absence de Fe, d'après McVay et Buckwalter (Mcvay and Buckwalter, 1983).

Toutefois, la formation de ces silicates de Fe est soumise à certaines conditions et n'est pas systématique en présence de fer métallique. Frugier et *al.* (Frugier, 2007) montrent que la concentration en Fe dissous doit être suffisamment importante pour observer des silicates de Fe. Dans le cas contraire, le Fe ne semble pas avoir d'impact sur la nature des phases précipitées et sur les cinétiques d'altération.

Une notion de distance critique a aussi été introduite par Burger *et al.* (Burger et al., 2013). La précipitation de silicate de Fe à la surface de la source de Fe retarde la saturation en Si seulement si cette source est suffisamment proche du verre. Ceci suggère l'existence d'une distance critique définie comme une sphère d'influence de Fe sur la vitesse d'altération du verre. La vitesse de diffusion de Si et Fe étant inconnue, il est donc difficile de prédire cette distance critique, mais la vitesse d'altération des grains de verre en dehors de la sphère d'influence de Fe est beaucoup plus faible que pour ceux à l'intérieur. Au-delà de la distance critique, peu de coprécipités de Fe/Si sont observés, cette absence d'une quantité significative de silicates de Fe est associée à une couche de gel fine mais il y a quand même un petit nombre de silicates cristallisés à la surface du gel. Ce sont essentiellement des silicates magnésiens partiellement affectés par la substitution Fe/Mg.

La précipitation de silicate de Fe a aussi été observée par Arena (Arena, 2016) lors de l'altération du verre ISG (verre de référence internationale pour l'étude de l'altération des verres) en présence de Fe apporté en solution par ajouts réguliers de FeCl₂. Il est observé une altération plus importante en présence de Fe qu'en eau initialement pure. Cette augmentation est attribuée à la précipitation de phyllosilicate de Fe. A partir des analyses de

solution et de caractérisation de ces silicates de Fe, Arena a déduit une composition globale et montre que la quantité de Si en solution nécessaire pour leur formation est insuffisante. Elle propose alors que le Si en surface du gel d'altération est dissous, puis reprécipité pour former les silicates de Fe. La surface du gel d'altération est alors peu à peu transformée en une couche de silicate de Fe, réduisant ainsi ses propriétés passivantes ce qui provoque une plus forte altération.

Des particules de silicates de Fe présentant une structure lamellaire ont été remarqués par plusieurs auteurs (Burger et al., 2013; Michelin et al., 2013a) (*cf.* Figure 18). Cependant leur composition et leur structure cristallographique restent à ce jour inconnu.



Figure 18. Image obtenue par MEB d'un grain de verre SON68 altéré à 50°C en présence de Fe d'après Burger et al. (Burger et al., 2013).

Ces silicates de Fe agissent donc comme une « pompe à Si » et inhibent localement les effets de saturation. Ils ont le même effet impact sur la cinétique d'altération que les phases secondaires classiquement observées comme les zéolites, à la différence que leur formation dépend de la présence d'un élément apporté (le Fe), pas d'un élément déjà présent dans le verre. Ainsi ce phénomène peut intervenir dès le début de l'altération si la concentration en Fe dissous est suffisante, et peut permettre de maintenir un régime d'altération à une vitesse proche du régime initial sur le long terme. La contribution de ce mécanisme à la cinétique d'altération du verre semble donc essentielle.

3.3.3 Intégration de Fe dans le gel

Le troisième mécanisme invoqué pour expliquer l'effet du Fe sur l'altération des verres est son intégration dans le gel. En présence d'une grande quantité de Fe en solution, il semble que la morphologie, la composition et peut-être la structure du gel en soient modifiées.

D'après la littérature, le Fe pourrait être retenu dans le gel de deux manières. D'une part, il peut s'intégrer dans le gel comme un oxyhydroxyde hydraté amorphe non lié au réseau silicaté qui se forme par un mécanisme de dissolution-reprécipitation (Pelegrin et al., 2010). D'autre part, il peut également s'incorporer en tant que silicate de Fe dans les pores du gel. Des analyses réalisées par STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy) couplées à l'analyse de spectres XANES obtenus au seuil $L_{2,3}$ du Fe ont permis de conclure que le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ observé au sein d'un gel de verre SON68 altéré à 90°C en présence de Fe est comparable à celui des ferrosilicates se formant à la surface du gel (Burger et al., 2013; Michelin et al., 2013a). L'hypothèse émise par les auteurs de ces travaux pour expliquer ce

résultat est que le Fe dissous diffuse au travers des pores du gel et coprécipite avec la silice relâchée à l'interface verre hydraté/gel. Il y aurait donc formation de nanocristaux piégés dans les pores du gel, ce phénomène ayant déjà été observé par Baker et *al.* (Baker, 2011) lors de l'altération de verres basaltiques riches en Fe dans des solutions aérées. Si les mécanismes de diffusion/précipitation de Fe au sein du gel sont confirmés, ce phénomène de précipitation pourrait avoir, à une plus petite échelle, le même rôle que les silicates de Fe externes, c'est-à-dire consommer le Si et empêcher la formation d'un gel passivant.

Une autre conséquence de la précipitation de silicate de Fe au sein du gel pourrait être le bouchage de la porosité ouverte ce qui conduirait à une diminution du coefficient de diffusion apparent des espèces réactives. La formation de silicate de Fe permettrait alors d'augmenter le caractère passivant du gel. Cependant sur le long terme, le Fe à un effet préjudiciable sur la dissolution du verre et l'effet de colmatage/bouchage ne semble pas être prédominant, la précipitation de ferrosilicates semblant plutôt être la force motrice qui maintien la dissolution du verre (Michelin et al., 2013a).

3.4 BILAN

Le schéma présenté sur la Figure 19 synthétise les différentes interactions entre le verre et le fer métallique, résumant les réactions entre Fe et Si.



Figure 19. Bilan des interactions possibles entre le verre et Fe métallique, schéma inspiré de Rebiscoul et al. (Rebiscoul et al., 2015).

A court terme, à la connaissance des auteurs, aucune étude n'a montré les effets du Fe en solution sur la vitesse d'altération initiale des verres borosilicatés. Cependant compte tenu des résultats présentés par Jollivet et *al*, (Jollivet et al., 2012) sur l'effet d'élément d'intérêt à force ionique équivalente sur le régime de vitesse initiale, un effet de Fe peut être attendu sur ce régime d'altération.

De nombreuses études d'altération mettant en présence du verre et différentes sources de Fe ont été réalisées. Pour chacune de ces expériences, une augmentation de l'altération du verre a été observée, qui peut être expliqué par la consommation de Si. Différents mécanismes peuvent être à l'origine de ce phénomène : la sorption de Si à la surface des PC de Fe et/ou la précipitation de silicate de Fe, que ce soit à la surface du gel ou à l'intérieur des pores existant au sein de celui-ci. Toutefois, le mécanisme associé à la sorption de Si ne peut être actif que durant une période transitoire. En conséquence, à très long terme, seul les mécanismes conduisant à la précipitation de phases, notamment les silicates de Fe, peuvent être la force motrice de l'altération du verre en présence de Fe. En effet ces phénomènes limitent la saturation du milieu en Si et donc la formation d'une couche passivante à la surface du verre. La précipitation des silicates de Fe est majoritairement observée en surface du verre altéré, la conséquence de leur précipitation est donc la présence de Fe(II) en solution plutôt que la présence de PC solides. Il est également important de noter qu'il n'existe que très peu de données sur la composition ou la structure de ces silicates de Fe.

4 CONCLUSIONS SUR L'EFFET DE FE SUR L'ALTERATION DES VERRES ET DEMARCHE POURSUIVIE DURANT LA THESE.

Le Fe semble avoir des rôles différents sur l'altération des verres borosilicatés suivant son origine. Dans le cas de l'altération du verre SON68 en solution saturée, le Fe semble être retenu dans la pellicule d'altération sous forme d'hydroxyde de Fe hydraté dissocié du réseau silicaté. Cependant, l'effet de cette intégration sur la cinétique d'altération n'a pas été étudié pour ce type de verre. Des études d'altération en eau initialement pure ont aussi été menées sur des verres contenant Fe ayant une composition simplifiée. Les résultats cinétiques montrent un effet bénéfique de la présence de Fe dans le verre en régime de vitesse initiale. Cette étude montre que la présence de Fe dans le verre hydraté permet une meilleure restructuration de la pellicule formée améliorant ses propriétés passivantes. Cependant les mécanismes permettant l'augmentation des propriétés passivantes du gel reste à ce jour inconnu. Il a aussi été observé la précipitation de silicate de Fe pour un verre riche en Fe. Néanmoins, aucun effet de leur présence n'a été observé sur l'altération du verre. Aucune étude structurale du Fe dans la pellicule d'altération n'a été réalisée pour ces verres ayant une composition simplifiée. L'intégration de Fe sous forme de phases dissociées du gel d'altération formé sur le verre SON68 laisse supposer que le Fe déstabilise le réseau, ce qui ne semble pas être le cas pour les verres simples. Il est à noter aussi que dans le cas du verre SON68, la durée des expériences d'altération est faible par rapport aux expériences sur verre simple. L'intégration du Fe dans la pellicule d'altération et la nature des phases secondaires contenant le Fe peuvent varier en fonction du degré d'avancement de l'altération, des conditions expérimentales (solution préalablement saturée ou non) ou de la composition du verre.

Quand Fe est déjà présent en solution, (cas de la corrosion des enveloppes métalliques dans le stockage géologique) les études réalisées montrent qu'il accélère la cinétique d'altération des verres. Cette mise en contact entre le verre nucléaire et Fe ayant lieu à l'issu de la phase de corrosion, le stockage sera en conditions largement anoxiques, et Fe dissous sera majoritairement sous forme Fe²⁺. L'altération accrue est dû à la rétention du Si dissous par des phases solides, selon plusieurs manières. La sorption du Si à la surface de la source de Fe a été observée en surface du fer métallique et en surface des PC. A l'instar de Fe

provenant de l'altération du verre, la précipitation de silicate de Fe a aussi été observée lorsqu'il est présent en solution. Cette précipitation s'effectuant en surface du verre sain, elle résulte de la présence de Fe²⁺ en solution. Cette affirmation est renforcée par le fait que les silicates de Fe semblent aussi précipiter au sein même de la pellicule d'altération. La rétention par ces différents mécanismes va alors empêcher la densification et la réorganisation de la couche d'altération en une couche passivante, provoquant ainsi une altération plus forte et maintenue sur une plus longue durée qu'en absence de Fe. Cependant pour les expériences décrites dans la littérature, l'effet du Fe²⁺ est directement dépendant de la cinétique de dissolution de la source de Fe (Fe métal ou PC). L'altération du verre en présence de Fe en solution est donc dépendante de la dissolution de la source de Fe qui va imposer le flux de Fe arrivant au contact du verre. Inversement, la dissolution de la source de Fe est aussi dépendante de l'altération des verres qui vont relâcher des éléments qui vont interagir avec la source de Fe, pouvant modifier sa cinétique de dissolution. Il y a donc un effet synergique des deux mécanismes qui s'entretiennent mutuellement. Ces types de réaction rendent donc la compréhension des mécanismes régissant les effets du Fe sur l'altération des verres plus délicate.

De plus les études réalisées jusqu'ici en présence de Fe en solution, ont été menées sur des verres complexes. L'altération des verres est donc soumise à l'interaction des éléments autres que Fe présent dans le verre et en solution, pouvant modifier ou masquer les effets de Fe seul, qu'il provienne du verre (sous forme Fe(III)) ou de la solution (majoritairement sous forme Fe(II)). En effet, des éléments tel que Zr ou Al sont intégrés dans le gel d'altération et tendent à renforcer son réseau. Leur présence peut modifier les possibles effets des cations Fe sur l'altération et modifier les mécanismes d'intégration de Fe dans la pellicule d'altération. De plus, la précipitation de phases secondaires ne contenant pas Fe est aussi parfois observée (exemple : les silicates de calcium hydraté). Ces phases distinctes peuvent aussi modifier les cinétiques d'altération. La présence d'éléments autre que Fe peut ainsi masquer les effets que ce dernier peut avoir sur l'altération, ce qui complique la compréhension des mécanismes permettant l'intégration de Fe dans la pellicule d'altération.

Afin de mieux comprendre cet ensemble de constatation, ces travaux de thèse ont pour objectifs d'étudier comment s'intègre le Fe dans le gel d'altération et les phases secondaires. Les effets de Fe provenant de l'altération du verre seront étudiés au travers d'expériences d'altération de verres borosilicatés quaternaires de composition SiO₂-B₂O₃-Na₂O-xFe₂O₃ en eau initialement pure. L'effet de Fe présent en solution sera étudié par altération de ces mêmes verres exposés à une solution de FeCl₂. Les expériences sont conduites en boîte à gant anoxique, avec du Fe en solution majoritairement présent sous forme Fe²⁺. L'effet de la présence de Fe dans le verre, initialement présent sera également étudié. A cela s'ajoute une série d'expérience menée sur le verre ISG (SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Al₂O₃-CaO-ZrO₂) en présence de FeCl₂ afin de déterminer si les mécanismes décrits sur les verres simples sont transposables à un verre de composition plus complexe. L'analyse des solutions et les différentes caractérisations des pellicules d'altération formées permettront de discuter des conséquences de la présence de Fe dans le verre et en solution sur les cinétiques d'altération. Elles permettront aussi de déterminer sous quelle forme Fe s'intègre dans la pellicule d'altération, suivant sa provenance. Une analyse structurale des pellicules d'altération par spectroscopie absorption des rayons-X (XAS) des échantillons altérés a été réalisée afin d'obtenir des informations sur l'environnement local à courte distance du Fe et du Si dans la couche altérée. Cependant les pellicules d'altération obtenues au cours des expériences d'altération décrites précédemment étant trop fines pour permettre ce type d'analyse, une nouvelle série d'expériences a été réalisée afin d'obtenir des grains de verre fortement altérés dont la couche d'altération est suffisamment épaisse pour permettre l'analyse par XAS.

Chapitre III – Matériaux et méthodes

L'influence du Fe sur l'altération des verres borosilicatés a été étudiée en utilisant des systèmes simplifiés par rapport au stockage des déchets nucléaires en milieu géologique profond. Cette simplification a pour but de favoriser la compréhension des mécanismes régissant l'intégration du Fe dans la pellicule d'altération et de leurs conséquences vis-à-vis de la cinétique d'altération du verre. Les expériences de lixiviation ont donc été conduites sur des verres dont la composition est simplifiée par rapport aux verres industriels utilisés pour le confinement des déchets de haute activité. En effet, le verre industriel R7T7 fabriqué à La Hague et son homologue inactif, le verre SON68 dédié aux études de laboratoire contiennent tous deux 1,3 mol.% de Fe₂O₃ mais sont par ailleurs des verres très complexes (contenant plus de 30 oxydes). Il est donc difficile d'étudier les effets du Fe contenu dans le verre sur l'altération sans tenir compte des autres éléments. Dans ce but, des verres simples à différentes teneurs en Fe ont été étudiés. De plus, afin d'étudier l'effet du Fe dissous issu de la corrosion des enveloppes métalliques, des cations Fe(II) ont été incorporé aux solutions d'altération sous forme de chlorure de Fe (FeCl₂), l'effet du contre ion Cl⁻ ayant été abordé dans une étude précédente (Arena, 2016) qui a démontré l'absence d'impact de ce dernier sur l'altération des verres.

1. VERRES ETUDIES

La majeure partie de l'étude a porté sur des verres composés de trois à quatre oxydes. Ils ont été formulés sur la base d'une composition ternaire SiO₂-B₂O₃-Na₂O de base en gardant les mêmes rapports élémentaires entre Si, B et Na que ceux du verre industriel R7T7. Ce verre de base est dans la suite de cette étude désigné par l'appellation F0. De l'oxyde de Fe a été ajouté à cette composition de base pour obtenir des verres de teneur en Fe₂O₃ croissante désignés par les notations F3 et F9 (contenant respectivement 3 mol.% et 9 mol.% de Fe₂O₃).

A ces trois verres s'ajoute un verre de composition plus complexe appelé ISG pour International Simple Glass (Gin et al., 2013a) et noté par la suite I0. Ce verre, qui comporte six oxydes, est le verre de référence international pour les études d'altération de verre borosilicaté sur le long terme. En effet, le verre ISG présente une cinétique altération similaire à celle du verre SON68. Les expériences menées sur le verre ISG permettront de voir si les mécanismes déduits des études réalisées sur les verres simples de la série F0 sont généralisables à des verres de composition plus complexe, se rapprochant du cas des verres industriels.

1.1 ELABORATION DES VERRES

Les verres de la série F0 ont été élaborés par fusion d'un mélange de poudres de SiO_2 , H_3BO_3 , Na_2CO_3 et éventuellement Fe_2O_3 dans un four sous air du laboratoire. Le mélange de poudre est porté à 1500°C pendant une durée de 3 heures dans un creuset en platinerhodié. A l'issue de cette durée, dite d'affinage, une partie du verre est coulée sur plaque afin de subir un refroidissement jusqu'à la température ambiante. L'autre partie est coulée dans un creuset en graphite puis subit un recuit d'une durée d'une heure à 590°C afin d'obtenir un barreau de verre dans lequel les contraintes résiduelles sont relaxées, ce qui permet par la suite d'en extraire des monolithes.

Le verre I0 a été produit en 2012 par la société MoSci Corporation (Rolla, Missouri, Etats-Unis). L'élaboration des barreaux de verre et l'obtention de poudre de verre sont décrite par Fournier (Fournier, 2015).

Les compositions des verres de la série F0 obtenus ont été analysées par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES, *cf.* §2.2.1.1) et sont regroupées dans le Tableau 2 Les teneurs mesurées sont comparables aux valeurs de composition visées, ce qui montre qu'il n'y a pas eu d'évaporation notable de l'un des constituants au cours du processus d'élaboration. La composition du verre I0 a été analysée par Savannah River National Laboratory et la composition du verre produit est conforme aux spécifications de fabrication

Référence/Oxyde	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
F0	67,7	18,0	14,2	-	-	-	-
F3	65,5	17,6	13,8	3,1	-	-	-
F9	61,6	16,4	12,9	9,1	-	-	-
10	60,2	16,0	12,6	-	5,7	3,8	1,7

Tableau 2. Composition (en mol.% d'oxyde) des quatre verres étudiés déterminées par ICP-OES).

1.2 MISE EN FORME DES ÉCHANTILLON

Le verre coulé sur plaque est broyé puis tamisé afin d'obtenir deux poudres correspondant aux fractions granulométriques 63-125 μ m et 20-40 μ m. Les poudres ainsi obtenues sont ensuite lavées à l'acétone puis un second lavage est réalisé à l'éthanol absolu dans un bain à ultrason afin d'éliminer les particules les plus fines. La poudre lavée est ensuite séchée à l'étuve à 50°C.

Les barreaux de verres ont été tronçonnés à l'aide d'une scie diamantée afin d'obtenir des monolithes de 2,5 mm d'épaisseur, et d'autres dimensions variées (Figure 20). Les faces des monolithes ont été polies jusqu'à une granulométrie de 1 µm pour obtenir un état de surface dit « miroir ». Cette étape de la préparation des échantillons a été réalisée par la société Primeverre. Enfin, les monolithes ont été lavés au bain ultrasons à l'acétone, puis séchés à l'air comprimé.



Figure 20. Schéma de découpe des barreaux de verres en monolithes.

La mesure de la surface spécifique des différentes fractions granulométriques étudiées a été réalisée par adsorption-désorption de Kr selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 3.

Surface spécifique (cm².g⁻¹)								
Plages Granulométriques F0 F3 F9 I0								
20 – 40 µm	1590	1515	1745	2065				
63 – 125 μm	530	540	590	705				



L'absence de cristaux dans les verres contenant Fe a été vérifiée par Diffraction des rayons X (DRX) (§3.2.1) et par Microscopie électronique à balayage (MEB) (§3.1). Ainsi malgré un taux de Fe₂O₃ supérieur à 8 mol.% (Magini et al., 1984) dans le verre F9, aucun cristal n'a été observé.

2. EXPERIENCE D'ALTERATION ET ANALYSE DES SOLUTION LIXIVIANTES

2.1 PROTOCOLES MIS EN PLACE

Les expériences d'altération ont toutes été réalisées en milieu anoxique en boite à gant (BAG) sous atmosphère d'azote ou d'argon afin de limiter l'oxydation des cations Fe(II)

présent en solution en Fe(III). La valeur moyenne de la pression partielle d'oxygène (P(O₂)) résiduelle régnant au sein des BAG durant ces expériences est d'environ 6×10^{-6} bar. De plus, ces expériences ont toutes été réalisées à une température de (50 ± 1) °C comparable à celle attendue à la fin du pic thermique attendu dans le stockage (ANDRA, 2005).

Trois séries d'expériences d'altération ont été menées au cours de cette thèse : une première série permettant de mesurer la vitesse initiale d'altération, une deuxième visant à étudier les cinétiques d'altération des verres à plus fort progrès d'altération, et enfin une troisième série pour laquelle les verres ont été altérés à cœur afin de permettre la caractérisation de pellicules d'altération formées par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).

2.1.1 Régime initial d'altération

Afin de déterminer la vitesse initiale de dissolution (appelée V_0 par la suite), la méthode de mesure en condition statique a été privilégiée. En effet les contraintes liées au maintien des conditions anoxiques en BAG ne permettent pas d'utiliser les autres méthodes classiquement mises en œuvre (par exemple les techniques en «test colonne » (Jollivet et al., 2012) ou en « soxhlet »(Frugier et al., 2005)) en raison de la place limitée en BAG.

Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 21 et consiste en un réacteur inerte en PTFE (PolyTétraFluoroEthylène) dans lequel sont introduits le verre sous forme de poudre de granulométrie 63-125 µm et la solution altérante. Un agitateur magnétique est placé au fond du réacteur afin d'éviter les phénomènes de saturation locale du milieu. Un piquage dans le couvercle permet de réaliser à échéance régulière des prélèvements de solution qui sont filtrés à l'aide de filtre dont la taille de pore est de 0,45 µm. Des mesures de pH de la solution altérante au travers de ce piquage sont également réalisées à la température d'étude (50°C) à l'aide d'un pH-mètre Metrohm®. Des tampons de type NIST 7 et NIST 9 ont été utilisés pour la calibration des électrodes.



Figure 21. Dispositif d'altération pour la mesure de la vitesse initiale de dissolution V_0 .

Les conditions expérimentales associées aux mesures de V₀ réalisées sont recensées dans le Tableau 4. Pour les verres de la série F0, les expériences ont eu lieu exclusivement en eau initialement pure¹ afin de déterminer l'effet du Fe incorporé au sein de la structure du

¹ Dans la suite de cette thèse, la dénomination « eau pure » correspond à une eau déionisée d'une résistivité initiale de 18,2 M Ω .cm.

verre sur V_0 . Pour le verre I0, ces mesures ont été effectuées dans trois solutions différentes :

- en eau initialement pure,
- en solution aqueuse contenant 10 mM de FeCl₂ à un pH de 3,4,

- et en eau initialement pure acidifiée par ajout de HCl afin d'atteindre un pH comparable à celui de la solution contenant 10 mM de FeCl₂.

Les expériences en solution de FeCl_2 ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur l'effet de Fe en solution sur l'altération en régime de V₀ mais le pH mesuré (3,4) est bien inférieur à celui déterminé en eau initialement pure (7). Une troisième expérience en eau initialement pure acidifiée par ajout de HCl afin d'atteindre un pH 3,4 a été réalisé pour déterminer s'il y a un effet du Fe à cette valeur de pH.

Verre	masse (g)	Volume (L)	S/V (cm ⁻¹)	Durée (j)	Solution altérante	рН
F0	0,19	0,97	0,10	1	H₂O	libre
F3	0,37	0,99	0,20	2	H₂O	libre
F9	0,33	0,99	0,20	1	H₂O	libre
10	0,29	0,99	0,20	2	H ₂ O	libre
10	0,29	0,99	0,20	2	FeCl2	libre
ю	0,29	0,93	0,21	2	H ₂ O + HCI	3,4

Tableau 4. Conditions initiales des expériences de Vo.

Un S/V de 0,10 cm⁻¹ a été retenu pour l'expérience conduite sur le verre F0 afin de ne pas atteindre des conditions de saturation au cours de l'expérience et ainsi rester dans des conditions où la lixiviation du verre est pilotée par l'hydrolyse. Cette valeur de S/V a été doublée pour les expériences réalisées sur les verres F3, F9 et I0 afin d'avoir une concentration en Si mesurable lors de l'analyse des solutions, car ces deux verres s'altèrent nettement moins vite que le verre F0. Le dosage du Si a été réalisé par spectrophotométrie UV-visible (*cf.* §2.2.1.2, les concentrations des autres éléments n'ont pas été mesurées. Toutefois, le régime de vitesse initiale étant contrôlé par l'hydrolyse du réseau vitreux (Guy and Schott, 1989), le relâchement de l'ensemble des éléments constituant le verre est supposé congruent au cours de ce régime, si bien que la mesure de la concentration en n'importe lequel des cations constituant le verre permet de déterminer V₀. Le choix s'est donc porté sur la mesure de la concentration en Si car cet élément est le cation majoritaire au sein des verres étudiés.

2.1.2 Altération à fort progrès de réaction

Afin de déterminer les effets du Fe, selon que celui est initialement intégré à la structure du verre ou provient de la solution, sur l'évolution des cinétiques d'altération à fort progrès d'altération, des expériences ont été réalisées pour un fort S/V (de l'ordre de grandeur de 200 cm⁻¹) afin d'atteindre rapidement les conditions de saturation en Si en solution (Jégou, 1998). Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 22 et consiste en un réacteur

inerte en PTFE dans lequel est introduit le verre à altérer sous forme de poudre de granulométrie 20-40 µm et de monolithes (au nombre de 3).

La solution altérante utilisée dans les différentes expériences est soit de l'eau initialement pure (afin d'étudier l'effet du Fe provenant du verre) soit une solution aqueuse contenant initialement 10 mM de FeCl₂ (afin d'étudier l'effet du Fe provenant de la solution). Un piquage dans le couvercle permet de réaliser à échéance régulière des prélèvements de solution qui sont filtrés à l'aide de filtres dont la taille de pore est de 0,45 µm. Des mesures de pH de la solution altérante au travers de ce piquage ont été réalisées à 50°C selon un protocole identique à celui mis en œuvre dans le cas des mesures de V₀. Des rajouts de solution altérante ont été réalisés après chaque prélèvement afin de garder un volume constant et une concentration en Fe en solution similaire à celle introduite initialement. A cette fin, un dosage de la concentration en Fe en solution est réalisé par spectrophotométrie UV-visible (*cf.* §2.2.1.2) après chaque prélèvement, afin d'adapter les rajouts périodiques de solution de FeCl₂ visant à maintenir une teneur constant ed Fe en solution.



Figure 22. Dispositif de lixiviation pour le suivi de l'altération à fort progrès d'altération.

Le Tableau 5 résume les conditions expérimentales mises en œuvre pour chacune des expériences d'altération à fort progrès de réaction.

Les expériences sont dénommées suivant le formalisme « FxB-FR» dans la suite de ce manuscrit où Fx correspond au verre altéré avec x la teneur en Fe dans le verre, B est le type de solution utilisée pour altérer le verre (E et F correspondant respectivement aux solutions de type H_2O et FeCl₂) et FR indique qu'il s'agit des expériences à **F**ort progrès de **R**éaction.

Par exemple, l'expérience d'altération du verre F0 en eau pure est notée F0E-FR.

Chapitre 3 -	Matériaux	et méthodes
--------------	-----------	-------------

Référence	m (g)	V (mL)	S/V (cm ⁻¹)	Durée (j)	Solution altérante	рН	[FeCl ₂] (mmol.L ⁻¹)
F0E-FR	8,81	74,4	188	323	H ₂ O	Libre	0
F0F-FR	8,80	70,2	199	323	FeCl ₂	Libre	10
F3E-FR	9,23	69,9	200	323	H₂O	Libre	0
F3F-FR	9,25	69,9	200	323	FeCl ₂	Libre	10
F9E-FR	5,74	54,2	185	167	H ₂ O	Libre	0
F9F-FR	5,74	50,7	197	167	FeCl ₂	Libre	10
I0E-FR	6,79	70,9	198	323	H₂O	Libre	0
I0F-FR	7,54	70,5	221	323	FeCl ₂	Libre	10
BL	4,84	50,6	198	150	FeCl ₂	Libre	10
NH3	4,85	50,0	200	121	NH₃NH₄CI	6,2	0

Tableau 5. Conditions initiales des expériences à fort progrès de réaction. Les notations H₂O et FeCl₂ réfèrent respectivement aux deux types de solutions d'altération étudiées : l'eau initialement pure et une solution aqueuse contenant 10 mM de FeCl₂.

Il est à noter que les expériences conduites sur le verre F9 ont été lancées postérieurement aux autres expériences avec pour conséquence des durées totales d'altération plus faibles. Ce verre n'a par ailleurs été mis en œuvre que sous forme de poudre dans les expériences de lixiviation. En plus des altérations en eau initialement pure et solution de FeCl₂, deux nouvelles expériences ont été réalisées sur le verre I0. Une première expérience qui consiste à reproduire l'expérience menée par Arena (Arena, 2016) où la solution de FeCl₂ est ajoutée à partir d'un jour d'altération. La deuxième expérience a été réalisée en solution tampon NH₃/NH₄Cl afin de réaliser l'altération du verre I0 à pH 6,2. Cette valeur a été choisie car il s'agit du pH mesuré dans l'intégralité des expériences en solution de FeCl₂. L'objectif de cette expérience est alors de discriminer les effets du Fe des effets de pH.

A l'issue des expériences d'altérations, des poudres de verre altéré ainsi que les trois monolithes placés dans chaque réacteur (hormis dans le cas du verre F9) ont été prélevés afin de permettre la caractérisation des solides néoformés. Un rinçage à l'eau ultra pure a été réalisé après leur prélèvement puis ont été séché à l'étuve à 50°C. La présence de phases précipitées en suspension au sein des solutions altérantes incorporant FeCl₂ a également été constatée. Afin de pouvoir caractériser ces phases, les solutions concernées ont été filtrées par filtration de type Buchner à l'aide de filtre en acétate de cellulose dont le diamètre de pore est de 0,45 µm. les filtrats ainsi obtenus sont séchés à l'étuve à 50°C puis stocké en BAG. De même que les poudres de verre altéré ou les monolithes, les rétentats ont fait l'objet de caractérisations *via* différentes techniques décrites dans la troisième partie de ce chapitre. Il est toutefois à noter qu'en raison de la faible quantité de rétentat collectée, ceux-ci n'ont pas pu être séparés du filtre et ont donc été analysés directement en tant que dépôt à la surface de ce dernier. Ainsi, dans le meilleur des cas, trois types d'échantillons ont été obtenus après les expériences d'altération (Figure 23).



Figure 23. Différents types d'échantillon obtenus après les expériences d'altération.

2.1.3 Altération à cœur des verres

Afin d'obtenir des échantillons de pellicule d'altération dépourvus de verre sain résiduel, des expériences visant une altération totale des grains de verre ont été réalisées. On parle alors d'altération à cœur (AC). Le dispositif expérimental est comparable à celui utilisé pour la mesure de V₀, avec un réacteur inerte en PTFE dans lequel sont introduits le verre à altérer sous forme de poudre d'une granulométrie de 10-15 μ m (afin d'atteindre l'AC plus rapidement) et une solution altérante. Un piquage dans le couvercle permet de réaliser à échéance régulière des prélèvements de solution. Chaque prélèvement est filtré à l'aide de filtre dont la taille de pore est de 0,45 μ m. Pour éviter la saturation du milieu qui conduit à une réduction importante de la vitesse d'altération, les solutions ont été renouvelées plusieurs fois.

Pour ce type d'expérience, les verres ont aussi été altérés dans deux types de solution : (i) en eau initialement pure afin de déterminer comment le Fe(III) provenant du verre s'intègre au sein de la pellicule d'altération et (ii) en solution aqueuse contenant initialement 10 mM de FeCl₂ afin de déterminer comment s'intègre le Fe(II) provenant de la solution.

Le Tableau 6 résume les conditions expérimentales mises en œuvre dans le cadre des expériences d'altération à cœur. Les expériences sont dénommées suivant le formalisme « FxB-AC» dans la suite de ce manuscrit où Fx correspond au verre altéré avec x la teneur en Fe dans le verre, B est le type de solution utilisée pour altérer le verre (E et F correspondant respectivement aux solutions de type H₂O et FeCl₂) et AC indique qu'il s'agit des expériences d'**A**ltération à **C**œur.

Référence	masse (g)	Volume (mL)	S/V (cm ⁻¹)	Durée (j)	Solution altérante	[Fe] (mmol.L ⁻¹)
F0E-AC	0,10	22,7	16	177	H₂O	0
F0F-AC	0,30	69,9	15	140	FeCl ₂	10
F3E-AC	0,31	70,7	15	240	H₂O	0
F3F-AC	0,22	51,6	15	132	FeCl ₂	10
F9E-AC	0,10	49,6	16	93	H₂O	0
F9F-AC	0,10	50,2	16	56	FeCl ₂	10

Tableau 6. Conditions initiales des expériences AC.

Pour l'ensemble de ces expériences, un S/V de 15 cm⁻¹ a été choisi pour altérer le verre dans un délai relativement court.

Après altération intégrale du verre F0 en H_2O , une partie du gel résiduel a été mis au contact d'une solution de FeCl₂ (10 mM) pendant 24 h, afin de promouvoir une adsorption des cations Fe à la surface du gel. Cette expérience vise à vérifier si les analyses associées à du Fe adsorbé à la surface d'un gel ne contenant pas de Fe sont différentes de celles de Fe incorporé dans la structure d'un gel formé lors de l'altération du verre.

Le suivi de l'altération a été réalisé par mesure de la concentration en B au cours du temps par spectrophotométrie UV-visible (*cf.* §2.2.1.2). L'élément bore a été choisi comme traceur de l'altération car celui-ci n'est pas retenu au sein de la pellicule d'altération (Scheetz et al., 1985). La spectrophotométrie UV-visible a été retenue pour l'analyse de la concentration en B car elle permet d'avoir des résultats plus rapidement que par ICP-OES (compte-tenu des délais d'analyse au laboratoire) mais contrairement à cette dernière méthode, c'est une technique mono-élémentaire.

A l'issue des expériences AC, des poudres de verre altéré ont été prélevées afin d'être caractérisées. Les échantillons ont été rincés à l'eau ultrapure puis séchés à l'étuve à 50°C pendant 24h et enfin stocké en BAG à atmosphère d'argon avant caractérisation.

2.2 ANALYSE DES SOLUTIONS LIXIVIANTES

2.2.1 Méthodes d'analyses

2.2.1.1 Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

Les prélèvements des expériences à fort progrès d'altération ont été analysés par ICP-OES. Cette méthode consiste à ioniser les espèces présentes dans un échantillon aqueux en l'injectant dans un plasma d'argon. L'échantillon est vaporisé dans ce plasma dont la température est de l'ordre de 8000 K à 10 000 K. Les atomes de l'échantillon sont excités et lorsqu'ils reviennent à l'état fondamental, ils émettent des rayonnements à des longueurs d'onde caractéristiques des éléments constituant l'échantillon.

Les analyses ont été réalisées sur un appareil de type ICAP 6300 Duo de la marque THERMO SCIENTIFIC.

Chaque échantillon de solution a été acidifié préalablement à l'analyse par ajout de HNO_3 0,5 N afin d'atteindre une molarité de HNO_3 comprise entre 0,1 et 0,5 N.

2.2.1.2 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible a été utilisée pour les suivis des cinétiques d'altération en régime de vitesse initiale et d'altération à cœur ou de l'évolution de la concentration en Fe en solution dans le cadre des expériences à fort progrès d'altération. Le spectrophotomètre produit une lumière monochromatique à travers la cuve contenant la solution, correspondant à la longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale pour une molécule donnée. A partir de la mesure de l'intensité transmise, il est possible de déterminer la concentration d'un élément en solution grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_{\lambda} lc \tag{E1},$$

où *A* est l'absorbance, I_0 est l'intensité incidente, *I* est l'intensité transmise, ε_{λ} est le coefficient d'extinction molaire spécifique à la longueur d'onde lambda considérée (en L.mol⁻¹.cm⁻¹), *l* est la longueur de la cuve de mesure utilisée (en cm) et *c* est la concentration du composé à doser (en mol.L⁻¹).

L'appareil utilisé est un modèle CARY 50 Scan de la marque VARIAN. Différents kits de dosage colorimétrique ont été utilisés suivant l'élément analysé. Ainsi la concentration en Si dissous a été obtenue à l'aide d'un kit de dosage « Merck Spectroquant Test Silicates » qui utilise la réaction des ions silicates avec les ions molybdate pour former un hétéropolyacide jaune (H₄SiMo₁₂O₄₀) dans une solution sulfurique. Le composé jaune obtenu est ensuite réduit par l'acide 1-amino-2-naphthol-4-sulfonique en bleu de silicomolybdenium qui est dosé par photométrie à une longueur d'onde de 820 nm.

La concentration en bore en solution a été obtenue à l'aide d'un kit de dosage « Merck Spectroquant Test en tube Bore » qui utilise la réaction des ions borates avec l'azométhine H qui forme en milieu faiblement acide un composé jaune dosable par photométrie à une longueur d'onde de 405 nm.

La concentration en Fe en solution a été obtenue à l'aide d'un kit de dosage « Merck Spectroquant Test Fer » qui utilise la réaction des ions Fe²⁺ avec la 1,10-phénanthroline pour former un complexe rouge qui est dosé par photométrie à une longueur d'onde de 500 nm. Il est possible de réduire tous les ions Fe en solution en ions Fe²⁺ par l'ajout d'acide ascorbique afin d'obtenir la concentration totale en Fe en solution.

2.2.2 Exploitation des mesures de concentration en solution

Les cinétiques d'altération sont obtenues à partir de l'évolution des concentrations en éléments au court du temps suivant les méthodes d'exploitation décrites ci-dessous. Les concentrations mesurées sont utilisées pour calculer les pertes de masses normalisées à l'instant t, $NL(X)_t$ (en g.m⁻² et où X représente un élément issus du verre relâché en solution au cours de l'altération) suivant l'équation (E2) :

$$NL(X)_t = \frac{[X]_t}{\left(\left(\frac{S}{V}\right)_t \times \frac{\% m_X}{100}\right)}$$
(E2),

où $[X]_t$ est la concentration en solution de l'élément X (g.cm⁻³) à l'instant t, $\% m_X$ est le pourcentage massique de l'élément X dans la composition du verre et $(S/V)_t$ est le rapport surface de verre sur volume de solution recalculé à chaque échéance.

Pour la détermination des vitesses initiales de dissolution (V₀), le Si peut être utilisé comme traceur car il ne se forme pas de pellicule d'altération. En revanche, le bore est utilisé comme traceur de l'altération à long terme car il n'est pas retenu dans la pellicule d'altération qui retient le Si (Scheetz et al., 1985). Ainsi à partir de la concentration en bore en solution, il est possible de calculer le pourcentage de verre altéré à un instant t (%VAt) suivant l'équation (E3) :

$$P_{0}VA_{t} = \frac{[B]_{t} \times Vs_{t} - [B]_{t-1} \times Vs_{t-1}}{m_{v} \times \frac{\% m_{B}}{100}} \times 100 + \% VA_{t-1}$$
 (E3),

où $[B]_t$ et $[B]_{t-1}$ sont respectivement les concentrations en bore en mg.L⁻¹ en solution à l'instant t et t-1 (t-1 correspond à l'échéance précédent t), Vs_t et Vs_{t-1} sont respectivement les volumes de solution (cm⁻³) à l'instant t et t-1, m_v est la masse de verre introduite (g) dans l'expérience et $\% m_B$ est le pourcentage massique de bore dans le verre et $\% VA_{t-1}$ correspond au pourcentage de verre altéré à 'instant t-1.

De ce pourcentage de verre altéré, il est possible de déterminer l'épaisseur équivalente de verre altéré ET (en nm) à l'aide de l'équation (E4) :

$$ET = \frac{3}{\rho \times SS} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - \% VA_t}{100}}\right)$$
(E4),

où ρ est la densité (en g.cm⁻³) du verre étudié et SS est la surface spécifique de la poudre de verre mise dans le réacteur. La méthode pour la détermination de la densité des verres est décrite dans l'Annexe II.

La concentration en Fe de la solution altérante tout au long de la durée de l'expérience est mesurée par spectrophotométrie UV-visible, ce qui permet de calculer la consommation de Fe (Q_{Fe}) entre les échéances t et t-1, Q_{Fe} (en mol) suivant l'équation (E5) :

$$Q_{Fe} = Q_a - Q_s \tag{E5},$$

avec Q_a (en mol) la quantité de Fe après ajout à l'échéance t-1, et Q_s (en mol) la quantité de Fe présent en solution à l'échéance t.

3. CARACTERISATIONS DES SOLIDES NEOFORMES

La caractérisation des phases amorphes ou cristallines formées au cours de l'altération des verres constitue une part importante du travail réalisé dans le cadre de cette thèse en vue de mieux comprendre les mécanismes qui sous-tendent leur formation. A cette fin, plusieurs techniques de caractérisations ont été couplées sur un même type d'échantillon dans l'objectif d'aboutir à une description aussi fine que possible des solides néoformés caractérisés. Ces caractérisations ont été conduites sur poudres, monolithes et/ou filtrats déposés à la surface d'un filtre (Figure 24) de sorte que la forme physique des échantillons soit toujours la plus adaptée à la technique de caractérisation utilisée. Les échantillons altérés du verre F9 n'ont pas été caractérisés car les expériences d'altération n'étaient pas assez avancées lors des caractérisations.



Figure 24. Schéma des différentes formes d'échantillons altérés obtenus après altération : poudre (a), monolithe (b) et filtre (c).

3.1 ETUDE DE LA MORPHOLOGIE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

3.1.1 Principe d'analyse

La MEB utilise un faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons, focalisé par une série de lentilles électromagnétiques, qui balaye la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie ou d'électrons rétrodiffusés, sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. L'ensemble de ces mesures d'électrons secondaires et rétrodiffusés permet de produire deux types d'images : des images rendant compte de la topographie de l'échantillon et des

images rendant compte du « contraste chimique » associé à la présence de différentes phases.

3.1.2 Préparation des échantillons et mise en œuvre expérimentale

Les observations par MEB ont été réalisées sur les monolithes de verre altéré à l'aide d'un MEB à effet de champ Zeiss de type Merlin à une tension de 15 kV. Ce MEB est également équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) EDEN Instruments de type EDAX, qui a permis de réaliser des analyses élémentaires des échantillons observés.

Plusieurs types d'observation ont été réalisés par MEB nécessitant différentes préparations des monolithes de verre altéré :

- des observations de sections polies,
- des observations directes.

Les observations en sections polies de monolithes altérés (Figure 4a) ont été réalisées afin d'avoir une vision en coupe de l'échantillon. Ce type d'observation a notamment permis de mesurer l'épaisseur de la couche altérée. Pour cela, une couche d'or a été déposée par pulvérisation cathodique en surface de l'échantillon afin de marquer la surface externe de la couche altérée. Puis celui-ci a été enroulé dans une feuille d'aluminium et enrésiné. La feuille d'aluminium permet d'éviter l'arrachement de la couche de surface qui pourrait résulter du retrait de la résine. Pour les observations en sections polies de poudre de verres altérés, ces dernières ont seulement été enrésinées. La section est ensuite pré-polie à l'aide de papier de carbure de Si, puis le polissage final est réalisé à l'aide de suspensions diamantés d'une granulométrie de 9 μ m puis de 1 μ m, afin d'obtenir un état de surface dit « miroir ».

Les observations directes de monolithes altérés ne nécessitent pas de mise en forme particulière. Elles seront effectuées sur une zone fracturée afin de pouvoir observer la surface de l'échantillon ainsi que les couches altérées en coupe. Le monolithe de verre est alors placé sur un porte échantillon oblique (Figure 4b).

Quel que soit le type d'observation réalisée, les surfaces à observer ont finalement été métallisées par pulvérisation cathodique de Au afin de les rendre conductrices.



Figure 25. Schéma de la mise en forme des échantillons pour les observations MEB sur section polie (a) et directement sur fracture (b).

Il est à noter que pour les expériences à fort progrès d'altération, l'ensemble des observations ayant été réalisé sur des monolithes, aucune image n'a été acquise sur les échantillons du verre F9, ce dernier n'ayant été introduit que sous forme de poudre dans les expériences de lixiviation. Pour les expériences à cœur, ces dernières ont été réalisées à l'aide de poudre, les échantillons du verre F9 ont pu être observés.

3.2 ETUDE STRUCTURALE

Différentes études structurales ont été réalisées sur les échantillons issus des expériences d'altération afin d'obtenir des informations sur la nature des pellicules d'altération (Diffraction des Rayons X), sur l'environnement local du Fe et du Si dans les échantillons altérés (Spectroscopie d'Absorption des rayons X) et sur le degré d'oxydation du Fe dans les matériaux (Spectroscopie de photons induits par rayons X).

3.2.1 Diffractions des rayons X (DRX)

3.2.1.1 Principe d'analyse

Lorsqu'un faisceau de rayons X (RX) interagit avec un échantillon, il est diffracté selon plusieurs directions caractéristiques de son état cristallin. En effet, un cristal présente une structure ordonnée (déterminée et reproductible à l'infini) créée par l'organisation des atomes sous forme de plans réticulaires. La détection de l'intensité électronique en fonction de l'angle de déviation permet d'obtenir un diffractogramme présentant des raies dont les positions sont caractéristiques de certains minéraux ou familles de minéraux. L'utilisation d'un diffractomètre à focalisation Bragg-Brentano (*cf.* Figure 5) permet d'enregistrer des raies de diffraction très fines et avec une intensité diffractée importante. Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique car les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et leur intensité de l'arrangement des atomes. La substance est donc identifiée par comparaison du diffractogramme de l'échantillon à ceux de matériaux de référence (Cullity, 1956).



Figure 26. Schéma d'un montage type Bragg-Brentano.

3.2.1.2 Mise en œuvre expérimentale

L'appareil utilisé pour les analyses est un diffractomètre Philips X'Pert. Deux types d'analyse ont été réalisés. Pour celles conduites sur des poudres de verres altérés, le diffractogramme est acquis en mode $\theta/2\theta$ sur une plage angulaire s'étendant de 4 ° à 80 ° à une vitesse de 0,11 °.min⁻¹ et suivant un pas de 0,017 ° (2 θ) avec une anode Mo.

Pour les analyses de rétentats déposés sur filtre, les diffractogrammes ont été acquis sous incidence rasante et un porte échantillon dit « bas bruit de fond » en silicium métal a été utilisé, ces deux précautions ayant pour but de limiter au maximum la pollution du signal relatif au rétentat par celui issu du substrat (*i. e.* le filtre) et/ou du porte échantillon. L'angle d'incidence des RX a été fixé à 2 °. La plage angulaire étudiée s'étend de 4 ° à 80 ° (20), la durée d'acquisition étant de 12 heures. Afin d'éviter les effets de fluorescence du Fe, une anode Mo a été utilisée comme source de RX.

L'ensemble des diffractogrammes acquis par l'une ou l'autre des deux méthodes a été analysé à l'aide du logiciel DIFFRAC^{*plus*}EVA (fourni par la société Bruker).

3.2.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) (Koningsberger and Prins, 1988; Teo, 1986)

3.2.2.1 Principe d'analyse

La spectroscopie d'absorption X est liée à l'excitation d'électrons de niveaux de cœur d'un élément donné par des photons X incidents. Le signal XAS se déduit de la mesure du coefficient d'absorption μ des rayons X d'un matériau, relié à I₀ qui est l'intensité du faisceau incident, I l'intensité du faisceau transmis et d, l'épaisseur de l'échantillon, suivant (E6).

$$I = I_0 \exp(-\mu d) \tag{E6},$$

Le coefficient d'adsorption d'un matériau diminue en fonction de l'énergie. Le mécanisme prépondérant dans l'adsorption des rayons X est l'ionisation ou effet photoélectrique.

Un exemple de spectre est donné sur la Figure 27 et permet de visualiser les différentes zones spectrales d'intérêt. Pour des énergies de photons X nettement inférieures à l'énergie de seuil, il n'y a pas d'excitation possible des électrons de cœur. Lorsque l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron 1s de l'atome absorbeur mais reste inférieure à l'énergie d'ionisation E₀, des transitions électroniques peuvent avoir lieu vers les premiers niveaux inoccupés. Elles interviennent avant le seuil d'absorption : cette région est appelée pré-seuil (zone 1 sur la Figure 27). Pour des énergies de photon X plus importantes, on observe une augmentation rapide du coefficient d'absorption : il s'agit du seuil (zone 2 sur la Figure 27). Dans le voisinage de l'énergie E₀ du seuil, les transitions électroniques de l'atome excité se font vers des états localisés. La partie du spectre d'absorption correspondante s'étend de quelques eV en dessous du seuil jusqu'à environ 50 eV au-delà de ce dernier et s'appelle le spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Cette partie contient des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur (notamment en termes de coordination) et sur sa structure électronique (degré d'oxydation). Lorsque l'énergie du photon est nettement supérieure à E₀, le photoélectron est éjecté dans le continuum électronique avec une énergie cinétique importante (zone 3 sur la Figure 27). Ce photoélectron interagit avec les atomes environnant, cette interaction donnant lieu à des perturbations du deuxième ordre du coefficient d'absorption sous forme d'oscillations. Ces oscillations correspondent à la partie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) du spectre. Dans les cas favorables (environnement local ordonné des éléments absorbant les rayons X), l'analyse du spectre EXAFS permet de caractériser les couches atomiques autour de l'atome absorbeur, en termes de nature, de nombre et de distance des atomes voisins. Il faut noter que l'absorption des rayons X s'accompagne de l'éjection de photons de fluorescence X et d'électrons, en quantités proportionnelles à l'absorbance de l'échantillon. Ceci permet de mesurer un spectre d'absorption X non seulement en transmission (mesure d'absorbance classique), mais aussi par mesure de fluorescence X, ou en mesurant la quantité d'électrons éjectés. Ces deux derniers modes permettent de sonder des profondeurs différentes d'un échantillon donné. En effet la distance typique d'absorption d'un photon X de fluorescence est de plusieurs µm. De ce fait, la mesure par fluorescence (Fluorescence Yield, noté FY par la suite) permet de sonder des profondeurs micrométriques. En revanche, le libre parcours moyen des électrons est inférieur à la centaine de nm. De ce fait, la mesure de la quantité d'électrons émis (Total Electron Yield, noté TEY par la suite) permet de sonder une profondeur limitée à moins de 100 nm.



Figure 27. Exemple de spectre typique d'absorption des rayons X montrant les 3 zones spectrales d'intérêt.

3.2.2.2 Mise en œuvre expérimentale

Au cours de cette thèse, les échantillons de poudre de verre altéré à cœur ont été analysés par faisceau X d'origine synchrotron sur la ligne LUCIA (Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption) à SOLEIL au seuil K du Fe et au seuil K du Si.

Pour les expériences EXAFS et XANES réalisées, le courant des électrons dans l'anneau synchrotron est de 400 mA (courant Max) et leur énergie de 2,4 GeV. Le montage expérimental de la ligne de lumière LUCIA, est présenté sur la Figure 28. La chambre expérimentale est maintenue sous vide. Le porte échantillon, de dimension 35 × 25 mm², est monté sur une platine piézoélectrique permettant de faire des rotations et/ou des translations. Deux microscopes optiques contribuent à ajuster la position de l'échantillon sous le faisceau.



LUCIA (X07M) Beamline Layout

Figure 28. Schéma du montage expérimental d'absorption X de la ligne LUCIA à SOLEIL d'après Flank et al. (Flank et al., 2006).

Les analyses ont été réalisées à l'aide de différents monochromateurs à haute résolutions suivant l'analyse réalisée : des cristaux de Si(311) avec une résolution en énergie de 0,2 eV pour les analyses XANES au seuil K du Fe, des cristaux de Si(111) avec une résolution en énergie de 0,2 eV pour les analyses EXAFS au seuil K du Fe et des cristaux de InSb(111) avec une résolution en énergie de 0,8 eV pour les analyses XANES et EXAFS au seuil K du Si. Les analyses dédiées à l'EXAFS au seuil K du Fe ont été réalisées avec un pas de 0,5 eV et un temps de comptage de de 2 secondes. Les analyses dédiées au XANES au seuil K du Fe ont, elles, été réalisées avec un pas de 0,2 eV et un temps de comptage de de 2 secondes. Les analyses dédiées au XANES au seuil K du Fe ont, elles, été réalisées avec un pas de 0,2 eV et un temps de comptage de de 2 secondes. Enfin les spectres au seuil K du Si ont été acquis en une seule fois. La partie XANES a été acquise avec un pas de 0,2 eV et un temps de comptage de 4 secondes tandis que la partie après seuil a été mesurée avec un pas de 1 eV et un temps de comptage de 4 secondes tandis

3.2.2.3 Mise en forme des échantillons et modes de détection associés

Les analyses ont dans un premier temps été réalisées sur des poudres de verres sains et des composés de référence afin d'obtenir des spectres de références en vue de l'interprétation des résultats acquis sur les solides néoformés au cours de l'altération. Les échantillons de référence ont été compressés sous forme de pastilles et ont été analysés en transmission, en maintenant les échantillons à une température de 12 K durant l'analyse afin de minimiser le bruit de fond thermique.

Les spectres collectés sur les échantillons de solides néoformés au cours de l'altération ont été acquis simultanément en mode FY et en mode TEY. Les échantillons n'ont pas subi de mise en forme particulière, ils ont seulement été collés sur un scotch carbone afin d'être fixés sur le porte échantillon.

3.2.2.4 Procédures de traitement de donnée XANES au seuil K du Fe

Avant toute procédure d'analyse, les spectres d'absorption sont normalisés. La normalisation des spectres XANES au seuil K du Fe et du Si s'effectue à l'aide du programme ATHENA (N. M. Ravel and Newville, 2005). La partie avant seuil (7050-7090 eV dans le cas de Fe et

1820-1830 eV dans le cas de Si) est modélisée par une fonction victorienne. La soustraction de cette fonction au spectre expérimental permet de positionner la zone avant seuil à une absorbance nulle et corrige l'horizontalité du spectre. La zone après seuil (au-delà de 7200 eV dans le cas de Fe et au-delà de 1930 eV dans le cas de Si) est normalisée à 1 en utilisant une fonction de type arc-tangente. La Figure 29 présente un spectre d'absorption X de goethite avant et après normalisation



Figure 29. Spectre d'absorption X de goethite avant (a) et après normalisation (b).

Les spectres XANES au seuil K de Fe ont été acquis dans le but d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation et la coordinance de Fe dans les échantillons. L'étude du pré-seuil suivant la méthode proposée par Wilke et *al.* (Wilke et al., 2001) permet d'obtenir ce type d'informations. La procédure consiste en la construction d'un diagramme « Aire vs. Centroïde » de l'enveloppe reconstituée du pré-seuil à partir de mesure de composés de références. Cette procédure sera décrite en profondeur au Chapitre 5. De plus il est possible de calculer le nombre de coordination (CN) moyen du Fe dans les échantillons caractérisés. En effet, la coordinance du Fe évolue linéairement entre les bornes ^[4]Fe et ^[6]Fe, il est possible de déterminer suivant l'aire totale de l'enveloppe du spectre les taux de Fe en coordinence quatre $T_{[4]Fe}$ et de Fe en coordinence six $T_{[6]Fe}$. A partir de ces taux il est possible de calculer le CN moyen de Fe dans les échantillons analysés suivant (E7) :

$$CN = \frac{4 \times T_{[4]Fe} + 6 * T_{[6]Fe}}{100}$$
(E7)

Les spectres XANES du Si ont été acquis afin d'obtenir des informations sur la nature des échantillons. La comparaison de spectre XANES de composés d'organisation structurale connue (SiO₂ amorphe et un phyllosilicate de Fe) avec les spectres expérimentaux permettra de déterminer si le Si est dans un environnement plutôt amorphe ou cristallisé. A cela s'ajoute une identification des différents pics qui constitue le spectre XANES du Si. L'analyse des pics et leur attribution sera présentée en détail dans le Chapitre 5.
3.2.2.5 Procédure de traitement de données EXAFS au seuil K du Fe et au seuil K du Si

Les spectres d'absorption X dédiés à l'analyse EXAFS ont été normalisés de la même manière que pour les spectres XANES. Le spectre EXAFS est ensuite obtenu en soustrayant aux oscillations une courbe modèle (généralement une spline) représentant le spectre d'absorption théorique de l'élément en absence d'effets EXAFS (i.e. pas d'oscillations), puis en normalisant cette différence par la hauteur du saut d'absorption (Figure 30b). Dans le cas présent. Les oscillations EXAFS ($\chi(k)$ où k est le vecteur d'onde en Å⁻¹) sont extraites à partir de l'espace direct des énergies, en considérant E₀ à l'énergie maximale du seuil. La transformée de Fourier du signal EXAFS x(k) est appliquée de l'espace des vecteurs d'onde vers l'espace des distances et le signal est multiplié par k³ (Figure 30c). Après sélection des pics de la transformée de Fourier correspondant aux premiers et seconds voisins de l'élément d'intérêt, les transformées de Fourier inverses sont calculées afin d'obtenir un signal EXAFS filtré sur la fenêtre voulue (Figure 30d). Les signaux EXAFS partiels obtenus dans l'espace des k correspondent aux couches voisines de l'intervalle de distance sélectionnée par cette transformée de Fourier inverse. Pour simuler le spectre expérimental, le spectre est d'abord filtré sur le pic des premiers voisins et ce pic est simulé par une fonction théorique et affiné par moindres carrés ce qui permet de proposer un environnement atomique de l'élément d'intérêt. Une fois la simulation ajustée numériquement, les paramètres obtenus pour les premiers voisins sont fixés et la TF est filtrée sur les seconds voisins afin de réaliser leur modélisation. Après cela, le spectre est filtré sur l'ensemble des pics associés aux premiers et seconds voisins afin de finaliser la simulation en prenant compte toutes les contributions.

Ces modélisations sont réalisées à partir de chemin de diffusion théorique de composés de référence, ces chemins sont calculés à l'aide du logiciel FEFF (N. M. Ravel and Newville, 2005). Les différentes procédures ont été réalisées à l'aide des logiciels Athena et Artemis (N. M. Ravel and Newville, 2005). Les incertitudes liées à ces simulations sont données par le logiciel de modélisation.



Figure 30. Spectre d'absorption X de Goethite normalisé (a) sur lequel est obtenu un spectre EXAFS (b), la transformée de fourrier du spectre EXAFS permet de passer dans l'espace des distances radiales (c) et la transformée de fourrier inverse réalisée sur une fenêtre de 1,3 à 3,3 Å (cadre rouge) (d).

3.2.3 Spectroscopie de photons induits par rayons X (XPS)

3.2.3.1 Principe d'analyse

L'XPS est basée sur la détermination, à haute résolution, de l'énergie de liaison des électrons issus des niveaux de cœur des atomes, et émis par effet photoélectrique suite à l'irradiation par un rayonnement X. La Figure 31 schématise le principe de fonctionnement de l'XPS.



Figure 31. Principe de fonctionnement de l'XPS.

Sous l'effet des rayons X (RX) incidents d'énergie $h\nu$, les atomes de l'échantillon sont ionisés et émettent des électrons issus des niveaux de cœur, appelés photoélectrons. L'énergie cinétique (E_c) des photoélectrons émis permet de déduire l'énergie de liaison (BE) des électrons de cœur éjecté, connaissant l'énergie des photons X incidents :

$$h\nu = E_c + BE \tag{E8}$$

Les BE des électrons de cœur étant caractéristiques des éléments chimiques, ce type d'analyse permet de déterminer, en première approche, la nature des atomes constituant la surface de l'échantillon. Lorsqu'un atome est engagé dans une liaison chimique, les niveaux d'énergie de ces électrons de valence sont modifiés par cette liaison. Ces modifications se propagent jusqu'aux électrons des niveaux de cœur, suite aux interactions coulombiennes existantes entre les différentes couches électroniques. Ainsi, pour les électrons d'un niveau de cœur d'un atome donné, une faible variation de BE peut être caractéristique de la nature de la liaison chimique engagée par cet atome ou de son degré d'oxydation.

En raison des faibles valeurs du libre parcours moyen inélastique des photoélectrons dans un solide (de l'ordre de quelques nm), l'XPS est une technique d'analyse d'extrême surface,

la profondeur analysée étant de l'ordre de 10 nm pour un angle d'émergence des photoélectrons de 90 ° par rapport à la surface de l'échantillon.

Si l'observation directe des spectres XPS permet d'obtenir une information qualitative sur la nature des éléments chimiques composant la surface analysée, l'obtention d'une analyse quantitative et l'étude des liaisons chimiques engagées nécessitent une décomposition du spectre en une somme de contributions élémentaires, correspondant chacune à un environnement chimique de l'élément considéré. Plusieurs interactions rayonnement/matière compliquent la décomposition des spectres XPS en leur ajoutant une structure secondaire, découlant de phénomènes tels que les désexcitations Auger, la non-monochromaticité des rayons X incidents ou les pertes d'énergie inélastique affectant les électrons et contribuant, entre autre, à l'apparition d'un fond continu. Certains des éléments de cette structure secondaire, tel que le bruit de fond, sont facilement traités par des outils informatiques. D'autres en revanche nécessitent une étude approfondie pour parvenir à une décomposition des spectres des niveaux de cœur représentative de la nature des liaisons engagées et/ou du degré d'oxydation des éléments chimiques concernés.

3.2.3.2 Mise en œuvre expérimentale

Les analyses par XPS ont été effectuées sur des monolithes de verre altéré et sur filtres contenant les rétentats. Elles ont été réalisées par F. Miserque au Laboratoire d'Etude de Corrosion Aqueuse du CEA de Saclay. L'appareil utilisé pour ces analyses est un spectromètre VG Escalab 250 XI de la marque Thermo Fisher Scientific Inc. La source des rayons X incidents est la raie K α monochromatée de l'aluminium d'une énergie de 1486,7 eV. La surface analysée est de 900 μ m². La résolution en énergie des spectres obtenus est de l'ordre de 0,2 à 0,3 eV. Les échantillons étudiés n'étant pas conducteurs, un compensateur de charge (flood gun) a donc été utilisé pour réaliser ces analyses, il s'agit un double faisceau composé d'électrons et d'ions Ar⁺ de faible énergie.

3.2.3.3 Procédure d'analyse des spectres collectés

L'objectif des analyses par XPS réalisées dans le cadre de cette thèse est de déterminer le (DO) du Fe incorporé dans les couches d'altération, comme cela est détaillé au Chapitre 4.

Pour parvenir à ce résultat, les spectres acquis au cours de cette étude ont été traités à l'aide du logiciel Advantage équipant le spectromètre. Afin de pouvoir comparer les différentes valeurs de BE extraites des spectres traités entre elles ainsi qu'aux données qui ont pu être recensées dans la littérature, il est nécessaire de corriger les spectres d'intérêt d'éventuels effets de charge. Ainsi, pour tous les échantillons étudiés, la composante C-C/C-H du spectre du niveau de cœur C- $1s^2$ a été fixée à 285,0 eV (Yamashita and Hayes, 2008).

L'étude du DO du Fe dans les échantillons a été réalisée à partir des spectres relatifs à l'orbitale Fe-2*p*. L'orbitale Fe-2*p* est soumise aux interactions spin-orbite et est séparée en deux états qui sont les niveaux de cœur Fe-2*p*_{1/2} et Fe-2*p*_{3/2}. Les études de l'orbitale Fe-2*p* porte classiquement sur les spectres du niveau de cœur Fe-2*p*_{3/2} (Biesinger et al., 2011; Grosvenor et al., 2004b) car le niveau de cœur Fe-2*p*_{1/2} est moins intense. La procédure d'analyse de spectre Fe-2*p* pour l'obtention du DO de Fe dans les échantillons analysés est décrite entièrement en Annexe I.

² La présence de carbone dit de contamination est presque systématiquement observée à la surface des échantillons lors de leur analyse par XPS.

3.3 EVOLUTION DE LA COMPOSITION DE LA PELLICULE D'ALTÉRATION

La composition de la pellicule d'altération a été étudiée à l'aide de deux techniques de profilométrie qui sont la Spectrométrie à décharge luminescente (SDL) et la Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). Ces deux techniques n'utilisent pas les mêmes systèmes d'analyse, leur utilisation va permettre d'acquérir des données complémentaires. La SDL est une technique classiquement quantitative. Cette technique n'a, à la connaissance de l'auteur, jamais été utilisée pour la caractérisation de pellicule d'altération de verre. Le ToF-SIMS est une technique classiquement utilisée pour l'étude profilométrique de pellicules d'altération de verres. Cependant contrairement à la SDL, le Tof-SIMS n'est pas une technique quantitative a priori car le rendement d'ionisation peut être fortement dépendant de la nature de la matrice.

3.3.1 Spectrométrie à décharge luminescente (SDL)

3.3.1.1 Principe d'analyse

La SDL est une technique d'analyse directe employée pour l'analyse des compositions élémentaires et la réalisation de profils de concentrations en profondeur d'échantillons solides.

La spectroscopie à décharge luminescente fait intervenir le phénomène de pulvérisation cathodique de l'échantillon à analyser. L'échantillon est placé dans une source fonctionnant sur le principe d'un tube cathodique, avec ionisation d'un gaz plasmagène (dans ce cas particulier l'Ar) par création d'une décharge entre une anode et une cathode (placée derrière l'échantillon). Les ions Ar⁺ sont alors attirés par la surface de l'échantillon et la pulvérisent. Les atomes pulvérisés sont excités lors de chocs avec d'autres particules chargées électriquement ou non présentes dans le plasma (ions, électrons, atomes neutres...). Lorsqu'ils retournent à leur état stable, les atomes excités émettent des rayonnements de longueurs d'onde caractéristiques. Le rayonnement total émis est focalisé sur la fente d'entrée d'un système dispersif en longueur d'onde (polychromateur).

L'échantillon est érodé au fur et à mesure de l'analyse, cette technique est donc destructive. De plus la vitesse de pulvérisation dépendant notamment de la nature de la matrice, un étalonnage est nécessaire pour faire des profils quantitatifs en profondeur de la zone étudiée.

3.3.1.2 Mise en œuvre expérimentale

Les analyses ont été effectuées par M. Tabarant du Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers (LISL) au CEA de Saclay. L'appareil utilisé est un Horiba Jobin Yvon GD-Profiler 2. Cet appareil est équipé d'un polychromateur de 23 lignes optiques permettant d'obtenir les profils élémentaires associés à 23 éléments, dont Si, B, Fe, O, Al, et Zr. A ce polychromateur s'ajoute un monochromateur qui peut être ajusté à une longueur d'onde prédéfinie afin d'analyser un 24^{ème} élément. Dans le cadre de cette étude, ce monochromateur a permis l'acquisition du signal associé à Na, ce dernier élément n'étant pas analysable à l'aide du polychromateur équipant l'appareil. La lampe à décharge utilisée dans cette étude fonctionne sous une pression partielle d'argon d'environ 800 Pa. Le diamètre de l'anode en cuivre est

de 4 mm et la puissance imposée est de 40 W. Pour l'analyse de matériaux non conducteurs comme c'est le cas ici, cette puissance est délivrée par un générateur radiofréquence (RF). De plus, afin de faciliter l'amorçage du plasma à la surface des échantillons de verre altérés, un aimant est placé entre la face arrière de l'échantillon et la source RF.

Les analyses ont été réalisées sur des monolithes de verre altérés mais tous les verres étudiés n'ont pas pu être analysés : certains monolithes se sont brisés lors de leur installation sur l'analyseur ou au cours de l'analyse en raison de leur fragilité intrinsèque et des contraintes subies lors de leur mise en place. Même si tous les verres étudiés n'ont pas pu être analysée par SDL, il est à noter que cette technique n'avait, à la connaissance de l'auteur, jamais été utilisée pour l'analyse d'une couche d'altération formée en surface d'un verre.

3.3.1.3 Quantification des profils de composition obtenus

Les profils de composition bruts obtenus par SDL traduisent l'évolution de l'intensité des différentes lignes spectrales associées aux éléments analysés en fonction du temps d'érosion.

Afin de convertir l'échelle des temps d'érosion en échelle des profondeurs analysées, et ainsi pouvoir estimer l'épaisseur des couches d'altération formées à la surface des verres à partir des profils de composition, la profondeur des cratères d'analyse a été mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique. La conversion de l'échelle des temps d'érosion en échelle des profondeurs sondée à partir de cette mesure implique toutefois d'émettre l'hypothèse que les vitesses d'abrasion de la couche d'altération et du verre sain sont identiques. Cette approximation a déjà été proposée dans la littérature (Gin et al., 2017) et semble supportée par le fait que le réseau silicaté évolue peu entre une couche de gel et le verre borosilicaté sous-jacent suite à l'altération dans des conditions expérimentales proches de celles mises en œuvre dans cette étude (Gin et al., 2017; Gin et al., 2015a; Gin et al., 2015b).

Cette calibration permet ainsi dans un premier temps de tracer l'évolution de l'intensité des signaux associés aux différents éléments analysés en fonction de la profondeur sondée. C'est sous cette forme que les résultats acquis sur les couches d'altération formées sur le verre I0 sont présentés dans le Chapitre 4 car un des éléments cationiques constituant ce verre, Ca, n'a pas été analysé par SDL au cours de ces travaux³.

Concernant les échantillons des verres F0 et F3, l'ensemble des éléments cationiques constitutifs des verres (Si, B, Na et Fe) a pu être analysé. L'évolution des proportions relatives associées à ces différents éléments au sein de la couche d'altération et du verre sous-jacent a été quantifiée suivant la méthode proposée par Pons-Corbeau *et al.* (Pons-Corbeau et al., 1986) en utilisant les verres sains F0 et F3 (dont la composition a été analysée par ailleurs, *cf.* §1.1) comme étalons internes au système. Il est à noter que le signal associé à l'oxygène a également été acquis au cours de ces analyses. Ce signal n'a toutefois pas été quantifié afin de pouvoir comparer directement les résultats quantitatifs des analyses par SDL à la quantification réalisée à partir des profils obtenus par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). En effet, l'évolution de la concentration en oxygène au travers des couches d'altération analysées par ToF-SIMS n'a pas pu être mesurée, comme cela est discuté plus en détails au § suivant.

³ Aucune ligne optique ne correspond à cet élément sur le polychromateur utilisé tandis que l'utilisation du monochromateur a été dédiée à l'acquisition du signal associé à Na.

3.3.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

3.3.2.1 Principe d'analyse

Le ToF-SIMS est une technique d'analyse élémentaire de surface qui permet, comme la SDL, d'établir des profils de composition en fonction de la profondeur sondée. Les profils de composition sont obtenus en alternant des cycles d'analyse et d'abrasion. Durant la phase d'abrasion, une épaisseur de matière est éliminée de la surface de l'échantillon *via* son bombardement par un faisceau d'ions primaires dit d'abrasion. Durant la phase d'analyse, la surface de l'échantillon est bombardée par un second faisceau d'ions primaires dit d'analyse. L'interaction de celui-ci avec les éléments présents dans les premières couches atomiques de la surface produits des ions secondaires. Ces derniers sont focalisés et soumis à une différence de potentiel dans le tube d'analyse. Le temps de parcours de ces ions secondaires dans le tube d'analyse est proportionnel à leur ratio masse/charge. La technique a été décrite en détails pour son utilisation sur des échantillons de verre altéré par Chave (Chave, 2007).

3.3.2.2 Mise en œuvre expérimentale

Les analyses ont été réalisées par L. Dupuy et J. Raujol de la société Biophy Research à Fuveau sur un appareil TOF 5 du fabricant IONTOF. Les analyses ont été réalisées sur des monolithes de verres altérés.

Les profils en profondeur ont été acquis à l'aide de deux faisceaux d'ions primaires. Le faisceau d'abrasion est constitué d'ions O_2^+ (1 keV, 270 nA) qui permet de creuser un cratère de 200 × 200 µm² à la surface de l'échantillon. Le faisceau d'analyse est constitué d'ions Bi⁺ (25 keV, ≈1,5 pA), la surface analysée étant de 50 × 50 µm² au centre du cratère d'abrasion. Une succession de cycles d'analyse et d'abrasion est réalisée jusqu'à l'atteinte de la profondeur visée. Les profils associés aux ions suivants ont été collectés : ³⁰Si⁺, B⁺, Na²⁺ et ⁵⁴Fe⁺. L'évolution de la concentration en oxygène au travers des couches d'altération analysée par ToF-SIMS n'a pas pu être mesurée compte tenu de la nature du faisceau d'ions primaires utilisée pour les cycles d'abrasion (O₂⁺).

3.3.2.3 Traitement des données

La principale différence existant entre la quantification de signaux bruts acquis par SDL et par ToF-SIMS découle du rôle majeur que peuvent jouer les variations du rendement d'ionisation dans l'évolution des signaux acquis par ToF-SIMS de part et d'autre d'une interface entre deux matériaux de composition et de densité différentes (*e. g.* la couche d'altération et le verre sous-jacent). Toutefois, étant donné qu'il a été rapporté dans la littérature que le réseau silicaté évolue peu entre une couche de gel d'altération et le verre borosilicaté sous-jacent suite à une altération dans des conditions expérimentales proches de celles mises en œuvre dans cette étude (Gin et al., 2015a; Gin et al., 2015b), il a été supposé ici en première approximation que les rendements d'ionisation associés aux différents ions analysés sont identiques dans la couche d'altération et dans le verre sain. La procédure de quantification appliquée aux résultats acquis par SDL (*cf.* §3.3.1) a donc également été appliquée aux résultats obtenus par ToF-SIMS en utilisant les verres sains F0 et F3 comme étalons internes et/ou externes au système. En effet, dans le cas de l'échantillon de verre F0 altéré en solution de FeCl₂, le signal du Fe a été quantifié à l'aide

des données acquises sur le verre F3 sain car le verre F0 ne contient pas de Fe. La validité de cette approche dans le cas présent est discutée au Chapitre 4, à partir de la comparaison de profils quantifiés établit par SDL et par ToF-SIMS sur un même échantillon.

Chapitre IV – Cinétique d'altération des verres

Les résultats acquis au cours des différentes expériences de cinétique d'altération seront présentés dans ce chapitre. Dans un premier temps, des expériences en régime de vitesse initiale de dissolution ont été réalisées afin de déterminer les effets du Fe sur ce régime cinétique. Dans un second temps, des expériences de lixiviation à plus fort progrès de réaction ont été conduites avec pour objectif de déterminer comment s'intègre le Fe dans la pellicule d'altération et les conséquences qui en résultent sur les cinétiques d'altération. Une première série d'expériences en eau initialement pure a été réalisée sur des verres simples contenant différentes teneurs en Fe, l'objectif étant de déterminer l'effet du Fe sur les cinétiques d'altération lorsque ce dernier provient du verre. Une deuxième série d'expériences a été réalisée avec les mêmes verres mais en présence d'une solution de FeCl₂ afin d'observer les effets du Fe lorsqu'il provient de la solution. Une troisième série d'expériences a été menée sur le verre I0 afin de déterminer si les mécanismes déduits des études sur verres simples sont transposables à un verre de composition plus complexe.

1. ALTERATION EN REGIME DE VITESSE INITIALE

L'effet du Fe sur le régime de vitesse initiale a été étudié au travers d'expériences dédiées. L'effet de Fe présent dans le verre sera traité par l'altération de verres contenant différentes teneurs de Fe₂O₃. Les résultats et leurs discussions seront décrits dans cette partie.

1.1 EFFET DE FE PRÉSENT DANS LE VERRE SUR LE RÉGIME DE VITESSE INITIALE

La Figure 32 présente l'évolution des pertes de masses normalisées du Si NL(Si) (g.m⁻²) et du pH en fonction du temps.



Figure 32. Evolution des pertes de masses normalisées en Si (NL(Si)) sur toute la durée de l'expérience (a) ou sur 0,5 jour (b) pour les expériences réalisées sur les verres **F0** ; **F3** et **F9** à 50°C avec S/V = 0,1 cm⁻¹ pour expérience sur F0 et 0,2 cm⁻¹ pour expériences sur F3 et F9. (c) évolution du pH à 50°C en fonction du temps pour les mêmes conditions expérimentales.

Une forte augmentation de NL(Si) est observée pour chacune des expériences entre 0,4 et 1 jour d'altération. Cette augmentation est corrélée avec les valeurs de pH qui augmentent dans le temps. En régime initial d'altération, il y a à la fois des phénomènes d'interdiffusion et d'hydrolyse qui provoquent la libération en solution d'alcalins et de molécules boratées B(OH)₃. Les échanges H⁺-alcalins font augmenter le pH de la solution.

Les V₀ ont été calculées à partir de régressions linéaires des mesures réalisées sur 0,5 jour (Figure 32b) et sont recensées dans le Tableau 7. Les résultats montrent que la présence de Fe dans le verre tend à réduire V₀. En effet, plus il y a de Fe dans le verre et plus V₀ est faible. Cette constatation a aussi été faite lors de l'altération de verres CJ1 contenant 0, 1,6 ou 8,3 %mol. de Fe₂O₃ en eau initialement pure à 90°C (Gin et al., 2013b), ou lors de l'altération de verres MW (verres borosilicatés utilisés en Angleterre pour le confinement des déchets de haute activité) (Cassingham et al., 2008). Cet impact de Fe peut s'expliquer par le caractère formateur de réseau du Fe dans les verres étudiés. Dans les verres borosilicatés, pour de faibles teneurs, le Fe est intégré en sites tétraédriques (Agostinelli et al., 1987). Les groupements FeO₄⁻ nécessitent une compensation de charge et vont mobiliser des ions Na⁺. Ces derniers sont intégrés dans le verre F0 en tant que modificateurs de réseau et tendent à dépolymériser le réseau silicaté en créant des liaisons non-pontantes. Ainsi lorsque le taux de Fe dans le verre augmente, la proportion de Na disponible pour

dépolymériser le réseau est plus faible, le nombre d'oxygènes non pontants (NBO)⁴ par tétraèdre de SiO₂ diminue, ce qui entraîne une meilleure résistance du réseau vitreux à l'hydrolyse (Ledieu, 2004).

Référence	V ₀ (10 ⁻² g.m ⁻² .j ⁻¹)
F0	15 ± 1,9
F3	2,6 ± 0,3
F9	1,4 ± 0,2

Tableau 7. Vitesse initiale V_0 calculée à partir de l'évolution des NL(Si) pour chacun des verres.

1.2 EFFETS DE FE PRÉSENT EN SOLUTION SUR LE RÉGIME DE VITESSE INITIALE

Afin de déterminer s'il y a un effet de la présence de cations Fe²⁺ en solution sur le régime de V₀, des expériences de mesure de V₀ ont été réalisées sur le verre I0 en eau initialement pure et en présence d'une solution de FeCl₂. Cependant le pH mesuré pour les deux types de solutions est différent (Figure 33c). En effet, en eau initialement pure le pH initial est d'environ 6,8 et celui-ci augmente au cours de l'expérience dû au relâchement d'alcalins en solution lors de l'altération du verre. En solution de FeCl₂, le pH initial est imposé par les 10 mM de chlorure de Fe et une valeur de 3,4 est mesurée. Malgré l'altération du verre, cette valeur reste inchangée tout au long de l'expérience. Une troisième expérience en solution HCl à pH 3,4 a alors été réalisée dans le but d'avoir une mesure de référence au pH de la solution de FeCl₂, mais en absence de Fe en solution (Figure 33a). Les V₀ sont mesurées sur un intervalle de 0,1 à 1 jours et sont regroupées dans le Tableau 8. Les valeurs obtenues en eau initialement pure et en solution HCI sont en accord avec celles déterminées par Inagaki et al., (Inagaki et al., 2013) sur ce même verre. La valeur obtenue en solution de FeCl₂ est identique à celle mesurée en solution HCl et est inférieure à celle mesurée en eau initialement pure. Il semblerait donc que la présence de cations Fe²⁺ n'a aucune influence sur l'altération en régime de V₀ au pH 3,4, la différence de V₀ observée entre IV0_H₂O et IV0 FeCl₂ serait due à un simple effet de pH.

Référence	V ₀ (10 ⁻² g.m ⁻² .j ⁻¹)
10V ₀ _H ₂ O	2,6 ± 0,4
I0V0_FeCl2	1,8 ± 0,3
I0V₀_HCI	1,7 ± 0,3

Tableau 8. Vitesse initiale V_0 calculée à partir de l'évolution des NL(Si) pour les expériences $I0V_0_H_2O$, $I0V_0_FeCl_2$ et $I0V_0_HCI$.

⁴ Le NBO est caractéristique de la dépolymérisation du réseau vitreux. Il caractérise le nombre de cations modificateurs (alcalins et alcalino-terreux) restant disponibles après compensation des charges des cations formateurs du réseau vitreux tel que AI, les terres rares ou dans le cas présent Fe.



En conclusion, ces expériences montrent que la vitesse initiale de dissolution est d'autant plus faible que le taux de Fe dans le verre est grand. Cet impact peut être expliqué par une intégration du Fe en sites tétraédriques FeO₄⁻ dans le réseau vitreux. Ces entités sont localement compensées par des ions Na⁺ qui ne jouent plus le rôle de modificateurs du réseau, ce qui diminue la dépolymérisation du réseau vitreux et par conséquent augmente la durabilité chimique du verre.

2. ALTERATION EN REGIME DE VITESSE RESIDUELLE

Deux types d'essais ont été menés afin de distinguer les effets du Fe provenant du verre des effets du Fe provenant de la solution. Dans un premier temps, l'effet du Fe provenant du verre sur l'altération du verre et son intégration dans la pellicule d'altération sont étudiés. Pour cela des expériences de lixiviation en eau initialement pure ont été conduites sur des verres contenant différentes teneurs en Fe. Dans un deuxième temps, les effets du Fe initialement présent en solution seront présentés en procédant à des altérations de verre F0 en présence d'une solution de FeCl₂. Ensuite, l'effet combiné du Fe présent dans le verre et

initialement présent en solution sera abordé par l'altération des verres F3 et F9 en présence d'une solution de FeCl₂.

2.1 EFFET DU FE PROVENANT DU VERRE SUR L'ALTÉRATION RÉSIDUELLE EN EAU INITIALEMENT PURE

2.1.1 Caractérisation expérimentale de l'altération

Au cours des expériences, des prélèvements ont été fait à des échéances régulières afin de permettre le suivi de l'altération. La Figure 34 présente l'évolution des pertes de masses normalisées des éléments constitutifs des verres NL(X) (a) et du pH (b) en fonction du temps.



Figure 34. Evolution des pertes de masse normalisées (NL(X)) des éléments constitutifs des verres F0, F3 et F9 (a) et du pH mesuré à 50°C (b) en fonction du temps pour les expériences d'altération en H₂O (♦ : Si, ■ : B et ▲ : Na) à 50°C et S/V = 200cm⁻¹.

Le pH mesuré est constant à l'erreur près tout au long des expériences quel que soit le verre étudié avec des valeurs de 9,4 pour le verre F0, 9,2 pour le verre F3 et 9,1 pour le verre F9. Le pH basique résulte des échanges ioniques entre les H⁺ de la solution et le Na⁺ présent dans le verre. De 0 à 100 jours la différence de pH entre F0E-FR et F3E-FR et/ou F9E-FR est supérieure à l'incertitude. Ceci est expliqué par la vitesse initiale de dissolution plus élevée du verre F0 vis-à-vis de celles des verres contenant Fe. En effet plus la V₀ est élevée, plus la quantité de verre dissous est importante et donc plus la quantité de Na relâché en solution est grande ce qui entraîne une augmentation du pH plus rapide.

L'analyse des pertes de masse normalisées des éléments constitutifs des verres NL(X) montre qu'il y a un effet du Fe provenant du verre sur la cinétique d'altération des verres. A très faible progrès de réaction, ces expériences confirment les résultats obtenus lors des expériences en régime de vitesse initiale. Par contre, à plus long terme, les NL mesurées pour l'expérience F3E-FR sont plus élevées que pour F0E-FR. En présence de Fe dans le verre, l'altération est maintenue sur une plus longue durée jusqu'à l'atteinte d'un plateau. Ce plateau est atteint pour les expériences F0E-FR et F3E-FR après respectivement 100 jours et 200 jours. Il correspond à un fort ralentissement de l'altération comme le montre les pourcentages de verre altéré %VA calculés pour la dernière échéance (Tableau 9).

Concernant l'expérience F9E-FR il est impossible de statuer, l'expérience ayant duré moins longtemps.

Référence	%VA
F0E-FR	10,3
F3E-FR	14,7
F9E-FR	4,8

Tableau 9. Pourcentages de verre altéré des expériences F0E-FR et F3E-FR calculés pour la dernière échéance.

Une perte de congruence entre B et Na est observée pour les verres F3 et F9. Les NL(Na) sont inférieures aux NL(B) et comme B est communément utilisé comme traceur de l'altération car non retenu dans la pellicule d'altération (Scheetz et al., 1985), ceci indique une rétention de Na dans la pellicule d'altération. Pour expliquer ce phénomène, deux hypothèses sont possibles :

- (1) Le Na est retenu en tant que compensateur de charge dans des phases cristallines silicatées nouvellement précipitées.
- (2) Le Na est retenu en tant que compensateur de charge de groupements FeO₄⁻ présents dans le gel d'altération.

Ces mécanismes ne sont pas mutuellement exclusifs.

Afin de répondre à ces hypothèses, le rapport Na/Fe dans la pellicule d'altération a été calculé en supposant que tout le Fe provenant de l'altération du verre est retenu dans la couche d'altération (Figure 35). Ce calcul montre que ce rapport à une valeur moyenne de 1 tout au long de l'expérience à l'erreur près. Ce résultat est en bon accord avec l'hypothèse (2) mais n'exclut pas la précipitation de silicate de Fe.



Figure 35. Evolution du rapport Na/Fe en fonction du temps pour l'expérience F3E-FR.

Afin de vérifier la présence de phases cristallines dans la pellicule d'altération, des caractérisations du solide ont été réalisées par MEB et DRX.



Figure 36. Images MEB des échantillons acquises par observations en a) section polie et b) directes des échantillons 1) F0E-FR et 2) F3E-FR. L'image c) correspond à un zoom du bord de l'échantillon où est observé l'interface couche altérée-verre sain.

La Figure 36 présente des images acquises par MEB sur les monolithes de verres F0 et F3 altérés. Il faut noter qu'il n'a pas été possible d'obtenir une image du verre F0 en observation directe en raison d'effets de charge conséquents.

La couche altérée formée sur l'échantillon F0E-FR n'est pas visible par MEB, contrairement à celle formée sur l'échantillon F3E-FR. En effet une couche d'altération de 300 nm est observée sur F3E-FR mais elle présente peu de contraste avec le verre sain, indiquant que la composition de cette couche et celle du verre sont proches. Son épaisseur mesurée sur l'image MEB peut être directement comparée à celle calculée à partir de la concentration de B en solution (Tableau 10). Les deux valeurs obtenues sont dans le même ordre de grandeur mais la valeur dérivée de B dissous semble surestimer l'épaisseur réelle de la couche altérée. Ceci peut expliquer pourquoi dans le cas de l'échantillon F0E-FR, la couche d'altération n'est pas observée par MEB malgré une épaisseur estimée par calcul de 280 nm. De plus le fait que la couche ne soit pas visible par MEB indique qu'elle a une épaisseur inférieure à 100 nm, cette valeur étant la résolution minimale de l'appareil.

Aucune phase précipitée n'est observée par MEB, que ce soit en section polie ou sur fracture, ce qui amène à penser qu'il n'y a pas eu de précipitation de phases secondaires au cours de l'altération, ou alors que celles-ci sont suffisamment petites pour ne pas être observées.

Experiment name	F0E-FR	CJ1Fe_H2O
Epaisseur de couche altérée MEB (nm)	-	300
Epaisseur de couche altérée SDL (nm)	20	
Epaisseur de couche altérée ToF-SIMS (nm)	-	280
Epaisseur de verre altéré calculée ET(B) (nm)	280 ± 40	420 ± 60



Pour rechercher d'éventuels phases précipitées cristallisées à la surface du verre altéré, des diffractogrammes ont été enregistrés sur la poudre de verre altéré F3E-FR (Figure 37). Aucune phase cristalline n'est détectée par cette technique, ce qui corrobore le caractère amorphe de la couche d'altération. Il faut cependant prendre des précautions sur ces résultats, la proportion de matériau cristallisé pouvant être inférieure au seuil de détection de la DRX.



Figure 37. Diffractogramme acquis sur de la poudre de verre altéré de l'expérience F3E-FR.

Les caractérisations par MEB et DRX montrent qu'il n'y a pas ou très peu de phases secondaires néoformées, ce qui, par conséquent, indique que Na est principalement retenu dans la couche altérée du verre, même si la présence de phases silicatées précipitées ne peut être totalement exclue. Des analyses par ToF-SIMS ont été réalisées afin d'obtenir les profils élémentaires dans la couche d'altération.

La Figure 38 présente les profils élémentaires acquis par ToF-SIMS sur un monolithe de verre altéré de F3E-FR. Les intensités obtenues ont été traitées en supposant que le rendement d'ionisation des éléments est le même entre la pellicule d'altération et le verre sain. Cette hypothèse sera vérifiée dans la section 2.2.2.2 de ce chapitre à l'aide d'analyses SDL indépendantes qui ont montré des profils de concentrations comparables à ceux obtenus par ToF-SIMS. Les résultats présentés ne tiennent compte que des éléments Si, B, Na et Fe. L'abrasion de l'échantillon lors de l'analyse se fait par bombardement d'ions O⁺, l'acquisition du signal de O n'est donc pas possible.



Figure 38. Profils élémentaires de Si, B et Na acquis par SDL sur un monolithe altéré F0E-FR (a) et de Si, B, Na et Fe acquis par ToF-SIMS sur un monolithe altéré F3E-FR (b). Les pointillés correspondent à l'interface couche altérée/verre sain.

Pour chacun des profils présentés dans cette thèse et quelle que soit la technique utilisée pour l'obtention de profils élémentaires, l'interface couche altérée/verre sain est déterminée comme étant la demi-variation du signal du B. Dans le cas de F0E-FR, l'épaisseur de la pellicule d'altération déterminée par SDL est de 20 nm. Cette valeur est très différente de celle déterminée par calcul (Tableau 10) et peut expliquer pourquoi cette couche n'est pas observée par MEB. En effet comme dit précédemment, la résolution de l'appareil ne permet pas d'observer des couches inférieures à 100 nm.

Dans le cas de F3E-FR, l'épaisseur de la pellicule d'altération déterminée par ToF-SIMS est de 280 nm. Cette valeur est en accord avec celle déterminée par imagerie MEB (Tableau 10). Les analyses ToF-SIMS montrent que la composition de la couche altérée est homogène sur toute son épaisseur. Elles indiquent aussi que dans la couche altérée, le rapport Na/Fe est de 1, ce qui est en accord avec l'hypothèse suggérant que le Na est intégré dans la couche d'altération en tant que compensateur de charge de groupements FeO₄⁻. Ce résultat infirme l'hypothèse d'une intégration du Na en tant que cation interfoliaire de silicate de Fe car le rapport Na/Fe serait alors généralement inférieur à celui déterminé ici. (Aréna et al., 2017; Muller et al., 2006). Ceci suggère par ailleurs que le Fe dans la couche d'altération serait sous forme Fe³⁺ comme dans le verre sain. De fait, l'altération ayant eu lieu dans un environnement non réducteur, il n'est pas attendu de réduction du Fe lors de l'altération.

En conclusion, le Fe est intégré dans la pellicule d'altération, vraisemblablement en site tétraédrique qui nécessite une compensation de charge de plus un. Le Na est alors retenu dans la pellicule d'altération pour compenser le déficit de charge des groupements FeO₄⁻. Aucune phase cristalline précipitée n'a été observée par caractérisation du solide. Les mécanismes de l'intégration du Fe dans la couche d'altération et les conséquences sur les cinétiques d'altération vont ensuite être discutés.

2.1.2 Interprétation des résultats.

2.1.2.1 Mécanisme d'altération du verre F0 en eau initialement pure

Les résultats obtenus pour l'altération des verres en eau pure sont en accord avec le modèle classique d'altération des verres par processus d'interdiffusion et de réorganisation du gel

(Gin, 2011). Les phénomènes d'interdiffusion conduisent au départ des ions modificateurs de réseau et à l'hydratation de la surface, résultant en la formation d'un verre hydraté. Simultanément, le verre hydraté fragilisé par le départ des modificateurs de réseau est hydrolysé, causant la rupture des liaisons les plus fragiles. Dans le cas du verre F0, après saturation de la solution en Si en équilibre avec la silice amorphe, cette dernière précipite et la surface du verre hydraté se couvre d'une couche poreuse constituée uniquement de SiO₂ faiblement organisé (Jégou, 1998; Jégou et al., 2000). Cette couche est alors appelé gel d'altération. Après sa densification et maturation de sa porosité par condensation du Si, ce gel constitue une barrière passivante lors de l'altération du verre. La couche d'altération formée à la surface du verre F0 en eau initialement pure est donc constituée uniquement de SiO₂. La cinétique d'altération est alors dépendante de la diffusion des molécules H₂O et des éléments du verre au travers de la couche passivante, mais aussi de la formation de ce gel d'altération.

2.1.2.2 Mécanisme d'altération des verres F3 et F9 en eau initialement pure

Les caractérisations expérimentales montrent que le Fe semble s'intégrer dans la pellicule d'altération des verres contenant du Fe sous forme de tétraèdres FeO₄⁻. La charge négative de ces tétraèdres est compensée par les ions Na⁺. Ce comportement du Fe rappel celui de l'Al au cours de l'altération des verres. En effet, Al est présent généralement dans les verres sous forme Al³⁺ tétracoordonné nécessitant une compensation de charge par un cation. Des études de lixiviation de verres alumino-borosilicatés de composition SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Al₂O₃ en eau initialement pure (Angeli et al., 2001; Angeli et al., 2006; Ledieu, 2004; Ledieu et al., 2004) montrent aussi une diminution relative de la quantité de Na libérée par rapport au B. L'analyse de la couche d'altération formée sur ces verres par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) indique que Al est retenu en site tétraédrique sous forme AlO₄⁻ et avec compensation du déficit de charge par des ions Na⁺. De plus, ces études ont aussi montré que l'ajout d'Al dans un verre diminuait la vitesse initiale V₀ mais maintenait une cinétique d'altération plus importante sur une plus longue période de temps. Ces résultats pour les verres contenant Fe³⁺ ou Al³⁺ sont donc comparables. Les deux éléments semblent avoir un comportement similaire lors de l'altération en eau initialement pure.

Des simulations Monte-Carlo ont été réalisées pour expliquer les effets de Al sur l'altération de verres alumino-borosilicatés en eau initialement pure, (Figure 39) (Kerisit and Pierce, 2011; Kerisit et al., 2015; Kerisit et al., 2013; Ledieu, 2004; Ledieu et al., 2004). Ces simulations montrent qu'Al durcit le réseau vitreux, le rendant moins facilement hydrolysable. En effet, les liaisons Si-O-Al et Al-O-Al sont plus difficiles à rompre que les liaisons Si-O-Si (Icenhower et al., 2008). Les phénomènes de recondensation du Si sont alors retardés, la réorganisation du réseau en un gel poreux et passivant est alors ralentie par rapport au verre sans Al. De plus, l'hydrolyse de liaisons Si-O-Si peut entraîner le départ d'Al en solution et déstabiliser un peu plus la couche d'altération (Al étant peu soluble à pH faiblement basique, des hydroxydes ou d'autres phases peuvent précipiter).



Figure 39. Concentration en bore en fonction du temps obtenu après simulation Monte-Carlo d'altération de verre à différente teneur en aluminium d'après Kerisit et al., (Kerisit et al., 2013).

En résumé, Al et, par extension dans notre cas Fe, conduisent à une meilleure durabilité du verre à court terme. Cependant, leur présence dans le réseau vitreux conduit au maintien d'une vitesse d'altération plus élevée sur une plus longue durée, vraisemblablement en freinant la réorganisation du réseau vitreux altéré en une couche passivante et en retardant la maturation de la porosité.

2.1.2.3 Effet de la teneur en Fe sur l'altération des verres.

Les résultats des expériences F3E-FR et F9E-FR montrent qu'à forte teneur en Fe dans le verre, l'altération du verre semble plus limitée qu'à faible teneur. Ceci est à relier à l'effet durcisseur de réseau du Fe démontré par les expériences en régime de vitesse initiale (§1). En effet, Fe permettrait la création de groupements de formateur de réseau reliés aux tétraèdres de Si. Ceux-ci seraient difficiles à dissoudre car ils sont formés à base de Fe³⁺ qui est très peu soluble (Cornell and Schwertmann, 2003). A faible teneur en Fe, ces groupements sont la plupart du temps isolés, et ils peuvent être détachés du réseau vitreux par l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si environnantes. A forte teneur en Fe, ces groupements sont moins isolés et peuvent être liés entre eux, renforçant ainsi le réseau vitreux et réduisant la probabilité d'être relâché en solution par hydrolyse des liaisons plus faibles. La formation de ces groupements plus robustes permet une meilleure résistance à l'hydrolyse du réseau vitreux.

2.1.3 Comparaison avec verre SON68

Le verre SON68 (analogue inactif du verre R7T7) contient du Fe au degré d'oxydation +III et se trouve dans des sites tétraédriques (Pelegrin, 2000; Pelegrin et al., 2010; Ricol, 1995). Des études de lixiviation en eau initialement pure ont été menées par Ricol (Ricol, 1995) et Pelegrin *et al.*, (Pelegrin, 2000; Pelegrin et al., 2010) et des caractérisations par XAS après altération montrent que le Fe est retenu dans le gel dans des sites octaédriques. Pelegrin *et al.*, 2010 (Pelegrin et al., 2010) proposent que le changement de coordinence est lié au

départ des compensateurs de charge lors de l'altération, ce qui causerait une rupture des liaisons Si-O-Fe et forcerait les cations Fe³⁺ à changer de coordinence pour gagner en stabilité. Calas *et al.*, 2002 (Calas et al., 2002) et Pelegrin et al., (Pelegrin et al., 2010) ont montré que le changement de coordinence des cations Fe³⁺ conduit ensuite à une précipitation d'oxyde de Fe hydraté (HFO) non lié au réseau silicaté du gel.

Ces résultats sont alors différents de ceux observés ici sur des verres simplifiés. En effet dans nos expériences, le Fe semble être retenu dans le gel d'altération essentiellement sous forme tétraédrique. Il n'est cependant pas à exclure qu'une partie du Fe puisse être en site octaédrique. Fe peut être relâché en solution lors de l'hydrolyse de liaisons Si-O-Si, ce phénomène étant d'autant plus important que la teneur en Fe du verre est faible, comme indiqué au §2.2.3.3.

Cette différence de comportement entre nos verres simples et le verre SON68 pourrait s'expliquer par la nature du compensateur de charge. Dans les gels issus de l'altération de verre SON68, les éléments tels qu'Al ou Zr sont compensés par des ions Ca^{2+} alors que dans notre cas, le seul compensateur disponible est Na⁺. Ainsi, il se pourrait que les ions Ca^{2+} ne puissent pas compenser les entités FeO_4^- . Il se pourrait également que cette différence de comportement entre nos verres et le verre SON68 soit associée à une affinité préférentielle des ions Ca^{2+} pour Al et Zr [11] mais cette hypothèse semble peu réaliste dans la mesure où il y a assez d'ions Ca^{2+} dans le verre SON68 pour compenser aussi les cations Fe^{3+} , en plus d'Al et de Zr.

Conclusion de l'étude de l'effet du Fe présent initialement dans le verre sur l'altération

Au travers des différentes expériences, les effets du Fe présent dans le verre sur l'altération ont été étudiés. La Figure 40 présente un schéma qui résume les différentes étapes de l'altération.

Après contact du verre avec l'eau (étape 1), il y a hydratation de la surface suite aux phénomènes d'interdiffusion qui provoquent le départ d'ions Na⁺. Cette hydratation est suivie d'une hydrolyse du réseau vitreux (étape 2) et d'une altération du verre à une vitesse V₀, correspondant à la vitesse initiale de dissolution du verre. Cette vitesse est d'autant plus faible que la teneur en Fe du verre est grande car les ions Na⁺ sont mobilisés par les groupements FeO_4^- afin de compenser le déficit de charge. Le degré de polymérisation du réseau augmente alors avec le taux de Fe rendant le réseau vitreux moins sensible à l'hydrolyse.

S'ensuit après saturation de la solution en Si, des phénomènes de recondensation et de réorganisation du réseau vitreux pour former une couche passivante appelée gel d'altération (étape 3). Ces phénomènes sont ralentis en présence de Fe car les groupements FeO₄⁻ sont peu hydrolysables et l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si peut provoquer le départ de ces fragments contenant du Fe, déstabilisant ainsi le réseau. Pour des concentrations de Fe plus importantes, la quantité de liaisons Si-O-Si diminue, diminuant d'autant la probabilité de relâcher du Fe en solution. Ceci expliquerait pourquoi l'altération du verre le plus chargé en Fe est plus lente que celle des deux autres verres.

Pour conclure, le Fe a donc un effet bénéfique sur l'altération en régime de vitesse initiale mais conduit au maintien de l'altération du verre sur une plus longue durée car la formation de la couche passivante et sa densification est plus lente en présence de Fe dans son réseau.



Figure 40. Schéma représentatif de l'évolution du réseau vitreux des verres F0 et F3 au cours de l'altération en eau initialement pure.

2.2 EFFET DU FE DISSOUS SUR L'ALTÉRATION RÉSIDUELLE EN SOLUTION DE FECL2

Afin de déterminer les effets des cations Fe initialement présent en solution sur l'altération des verres, des expériences en présence de FeCl₂ dissous ont été réalisées. Dans un premier temps les expériences F0E-FR et F0F-FR permettent de comprendre cet impact sur des verres ne contenant pas de Fe. Dans un deuxième temps, l'interaction entre Fe dissous et Fe présent dans le verre sera abordé par le biais des expériences F3F-FR et F9F-FR.

2.2.1 Altération du verre F0 en présence de solution contant Fe²⁺

2.2.1.1 Résultats des expériences d'altération

La Figure 41 présente les résultats de l'analyse des solutions pour les expériences d'altération du verre F0 en absence ou en présence de Fe dissous.



Figure 41. Evolution des (a) Pertes de masse normalisées (NL(X)) des éléments constitutifs du verre **F0** en eau initialement pure ou en solution de $FeCl_2$ (\blacklozenge pour Si, \blacksquare pour B et \blacktriangle pour Na), (b) du pH mesuré à 50°C, (c) de la concentration de Si en solution [Si] (mg.L⁻¹) et (d) de la concentration en Fe en solution [Fe] en fonction du temps conduites en BAG (P(O₂) = 6.10^{-6} bar) à 50°C avec S/V = 200cm⁻¹.

Les mesures de pH (Figure 41b) montrent une différence importante entre l'expérience faite en eau initialement pure et celle en solution de FeCl₂. Comme observé précédemment, le pH mesuré en eau initialement pure est d'environ 9. En revanche en solution FeCl₂, une valeur moyenne nettement plus faible de 6,2 est mesurée. Dans cette expérience, le pH augmente d'abord entre 30 et 100 jours d'altération avec une valeur maximum de 7,5 à 64 jours, puis il diminue asymptotiquement vers une valeur moyenne de 6,2.

L'évolution des pertes de masse normalisées (Figure 41a) indique une altération plus importante en solution de FeCl₂. Au vu des analyses chimiques seules, il est impossible de déterminer si cette différence est due à un effet de pH, ou si le Fe²⁺ joue aussi un rôle dans le mécanisme d'altération. Cependant quel que soit le milieu d'altération, la cinétique atteint un plateau et une vitesse résiduelle V_r apparaît. Dans le cas de l'expérience F0F-FR, la V_r est nulle ou difficilement mesurable, indiquant un arrêt apparent de l'altération. Il faut noter qu'à la fin de l'expérience, la majeure partie du verre n'a pas été altérée (Tableau 11), démontrant que le plateau n'est pas dû à une altération totale du verre.

Référence	%AG
F0E-FR	10,3
F0F-FR	20,3

Tableau 11. Pourcentages de verre altéré des expériences F0E-FR et CJ1Fe_FeCl2calculés pour la dernière échéance.

L'évolution des NL(X) de l'expérience F0F-FR montre un relâchement congruent de B et Na. Ce comportement est différent de celui observé dans le cas d'altération en eau initialement pure des verres F3 et F9. Le Na n'est donc pas (ou très peu) retenu dans la pellicule d'altération.

Une différence de [Si] est observée entre les deux milieux d'altération. Une valeur moyenne de [Si] de 200 mg.L⁻¹ est obtenue pour l'expérience F0E-FR alors que la concentration moyenne pour l'expérience F0F-FR est de 80 mg.L⁻¹. Ce résultat est cohérent avec la plus grande solubilité de la silice à pH basique (Iller, 1979). Les résultats acquis pour l'expérience F0E-FR montrent une diminution de [Si] après 250 jours d'altération. Cette baisse est due à une erreur qui a été commise lors des manipulations car du Fe a été rajouté accidentellement lors du rajout d'eau après le prélèvement de 250 jours. La chute de [Si] montre qu'il y a eu réaction entre le Si et le Fe rajouté, conduisant vraisemblablement à la formation de silicate de Fe. Cependant le rajout de Fe ne semble pas avoir eu de conséquences sur la cinétique d'altération et les valeurs de [Si] sont restées malgré tout relativement élevées.

L'évolution de la concentration de Fe en solution ([Fe]) a aussi été suivie. Pour rappel la concentration initiale était de 10 mmol.L⁻¹ (correspondant à 560 mg.L⁻¹). Les mesures montrent une diminution de [Fe] correspondant à une consommation du Fe dissous. Afin de compenser cette consommation, des rajouts de FeCl₂ ont été réalisés afin de maintenir [Fe] proche de la valeur initiale. Cependant trop de Fe a été rajouté après les quatre premiers rajouts atteignant une concentration maximale de 800 mg.L⁻¹. L'évolution de [Fe] montre une diminution de la concentration jusqu'à une valeur nulle à l'erreur près à 64 jours d'altération. Cette forte consommation de Fe est corrélée avec l'augmentation du pH, ainsi la valeur maximale de celui-ci est atteinte quand la [Fe] est la plus basse. La précipitation de silicate de Fe peut expliquer ce résultat. En effet Arena *et al.*, (Arena, 2016; Aréna et al., 2017) ont montré lors d'expériences d'altération d'un verre I0 avec ajout régulier de solution de FeCl₂ que le pH de la solution diminue lorsqu'il y a précipitation de silicate de Fe, ces derniers libérant des H⁺ lors de leur formation. La précipitation de ces silicates va imposer le pH de la solution. Ainsi dans le cas du verre F0, la valeur maximale du pH et corrélée à la valeur

minimale de [Fe] indique que la précipitation de silicate de fer n'est plus suffisante pour imposer le pH de la solution, le pH étant alors contrôlé par le relâchement de Na en solution.

Après 64 jours d'altération, [Fe] augmente peu à peu jusqu'à une valeur constante de 600 mg.L⁻¹ indiquant une consommation de Fe de plus en plus faible. L'augmentation de [Fe], et par conséquent la diminution de la quantité de Fe consommée, est corrélée avec la baisse de pH et avec le ralentissement de l'altération du verre. Ce résultat suggère que la consommation du Fe et l'altération du verre sont liés.

L'hypothèse d'un lien entre consommation du Fe et altération du verre est renforcée par la comparaison entre la consommation du Fe et l'évolution des NL(B) (Figure 42). En effet, une corrélation linéaire (R² = 0,99) est observée entre ces deux paramètres jusqu'à 4 mmol de Fe consommée. Cependant à partir de 4,5 mmol de Fe consommée, un « nuage de point » est observé, correspondant à l'arrêt apparent de l'altération et à la stabilisation de la [Fe] du milieu. Le processus pilotant l'altération du verre et celui pilotant la consommation de Fe s'effectuent alors à des vitesses proportionnelles entre elles et sont liés par un même groupe d'étape limitante



Figure 42. Evolution des NL(B)(g.m⁻²) en fonction de la consommation cumulée du Fe (mmol).

Il reste cependant à déterminer quel est le processus limitant. Il y a deux hypothèses possibles :

- (1) L'altération du verre est le processus limitant, le Fe n'aurait pas d'impact majeur sur cette altération.
- (2) La consommation du Fe et donc la précipitation de phases secondaires est le processus limitant. Cette hypothèse suggère que la consommation du Fe pilote l'altération. Ce cas est celui souvent décrit dans la littérature pour des systèmes modèles (Aréna et al., 2017; Dillmann et al., 2016; Godon et al., 2013; Michelin et al., 2013a; Michelin et al., 2013b; Rebiscoul et al., 2015) ou pour des systèmes plus

représentatifs du stockage géologique (Burger et al., 2013; Combarieu, 2007; Schlegel et al., 2016).

Dans le deuxième cas, la formation de phase ralentit l'atteinte de la saturation en Si de la solution et donc retarde la formation de la couche passivante. Arena *et al.*, (Aréna et al., 2017) proposent que le Fe coprécipite avec Si présent dans le gel d'altération, empêchant la formation d'une couche dense, ce qui résulte en une vitesse résiduelle V_r plus élevée qu'en l'absence de Fe en solution. Les résultats de l'expérience F0F-FR ne semblent cependant pas montrer un tel comportement car l'altération devient extrêmement faible, voire nulle, au bout de 150 jours d'altération, en même temps que l'arrêt de la consommation du Fe. De plus, l'arrêt de consommation de Fe suggère que Si présent dans la pellicule d'altération, la mobilisation du Si présent dans la couche d'altération pour la précipitation de silicates de Fe aurait pu être possible. Dans ce cas, l'atteinte d'un plateau n'aurait pas été possible.

En conclusion, l'analyse des solutions suggère que Fe n'aurait pas un impact majeur sur l'altération du verre dans les conditions de l'expérience. La différence de cinétique entre l'expérience en eau initialement pure et en présence de FeCl₂ serait essentiellement due à la différence de pH entre les deux expériences. Des caractérisations du solide ont été faites afin d'apporter des éléments de confirmation aux hypothèses faites au travers des analyses de solution et de déterminer la nature des phases formées.

2.2.1.2 Caractérisation de la pellicule d'altération

Des analyses du solide ont été effectuées sur les échantillons altérés de F0F-FR afin de caractériser la pellicule d'altération.



Figure 43. Images MEB de verre F0 altéré en présence de FeCl₂ acquises en section polie (a) et en observation directe « semi-profil » sur des fractures (b). L'image (c) correspond à un zoom du bord de l'échantillon où est observé l'interface couche altérée-verre sain.

Les observations en section polie montrent que la couche d'altération est constituée de deux sous-couches :

- une première couche appelée couche A au contact du verre sain. Il y a peu de contraste électronique entre le verre sain et cette couche, ce qui suggère que ces couches ont des compositions proches, à la différence près que la couche A est appauvrie en B et Na suite à l'hydrolyse du réseau vitreux et aux phénomènes d'interdiffusion. Cette couche peut être apparentée au gel d'altération.
- Une deuxième couche appelée couche B, formée au-dessus de la couche A et au contact direct avec la solution.

Les épaisseurs de chacune des couches ont pu être mesurées et sont données dans le Tableau 12. Les épaisseurs mesurées sont comparées à celles calculées *via* l'analyse de solution à partir de la concentration en bore. Comme dans le cas des expériences F0E-FR et F3E-FR, l'épaisseur déterminée par calcul est surestimée par rapport à celle mesurée par MEB. Les observations en semi-profil confirment la présence des deux couches mais les couches A et/ou B sont parfois absentes de la surface. Cette absence est attribuée aux différentes manipulations de l'échantillon.

Technique		F0F-FR
	Couche A (nm)	200
MEB	Couche B (nm)	200
	Couche d'altération (nm)	400
	Couche A (nm)	180
ToF-SIMS	Couche B (nm)	140
	Couche d'altération (nm)	320
Calcul	Epaisseur de verre altéré calculée ET(B) (nm)	560 ± 80

Tableau 12. Epaisseur de couche altérée déterminée par MEB, par ToF-SIMS et par calculd'épaisseur équivalente à partir de la concentration en bore en solution.

Afin de déterminer s'il y a présence de Fe ou non dans le gel d'altération (couche A), une nouvelle observation directe a été faite sur un monolithe de verre altéré posé sur un support plan (Figure 44). De cette manière, la surface de l'échantillon a pu être imagée. Dans cette configuration, il a été possible de trouver une zone où coexistait le verre sain, la couche de gel sans la couche de précipités de surface, et enfin la couche d'altération au complet (Figure 44). Des spectres EDS ont été acquis à plusieurs endroits d'intérêt. Comme le verre F0 ne contient pas de Fe, les signaux du Fe obtenus ne peuvent provenir que de la couche d'altération.



Figure 44. Image MEB de l'échantillon F0F-FR par observation directe, chaque cercle représente un endroit où un spectre EDS a été acquis.

Le spot 1 correspond au spectre obtenu sur la totalité de la couche d'altération et du verre sain (couche B + couche A + verre sain), le spot 2 correspond au spectre acquis sur un résidu de surface de la couche A et au verre sain restant après arrachement d'une partie de la couche A et de la couche B. Le spectre du spot 3 correspond à celui de la couche A et du verre sain et enfin le spot 4 correspond au spectre acquis dans le verre sain seul. Le spectre du spot 4 confirme qu'il n'y a pas de Fe dans le verre sain.

Le pic associé au signal du Fe dans le spectre du spot 3 est de faible intensité et peut être confondu au bruit de fond. La présence de ce pic indique cependant la présence de Fe dans la couche A mais en faibles teneurs. On peut imaginer qu'il s'agisse de Fe présent dans la porosité de la couche A et qui est resté piégé lors du séchage de l'échantillon. Ce résultat montre que Fe est essentiellement situé dans la couche B, la couche A semble ne pas en contenir ou en très faibles quantités.

La caractérisation des échantillons par MEB a permis de montrer que la couche d'altération est constituée de deux couches :

- Une couche au contact du verre sain ne contenant quasiment pas de Fe, apparentée au gel d'altération formé après ré-organisation du réseau du verre hydraté et condensation du silcate
- Une seconde couche plus externe et riche en Fe. Cette couche est vraisemblablement constituée de phases précipitées.

Afin de déterminer la nature des phases observées par MEB, la poudre de verre altéré et les filtrats obtenus après filtration de la solution altérante issus de l'expérience F0F-FR ont été analysés par DRX. Les différents résultats sont présentés sur la Figure 45.



Figure 45. Diffractogrammes des rayons X acquis sur de la poudre de verre altéré et sur les phases initialement présentes en suspension en solution de l'expérience F0F-FR. Les pics indexés en rouge correspondent aux contributions du filtre, en bleu aux contributions du support d'analyse et en vert à du NaCl.

Les résultats montrent des signaux comparables pour les deux types d'échantillons indiquant que la phase en suspension dans la solution altérante est la même que celle située en surface du monolithe altéré.

Sur le diffractogramme obtenu pour les solides en suspension, les pics du filtre ont pu être indexés. Un pic de forte intensité à $12,5^{\circ}$ (2 θ) est aussi observé, ce pic correspond à la diffraction de Si présent dans le porte-échantillon.

Le diffractogramme acquis sur la poudre de verre altéré montre une bosse de forte intensité entre 5° et 17° (2 θ) dû à la présence du verre.

Pour tous les échantillons analysés, des pics associés à NaCl ont été indexés dans le diffractogramme. La présence de NaCl a aussi été observée sur le filtre par MEB (Annexe). Cette présence peut être expliquée par un mauvais rinçage à l'eau des échantillons (Pinho and Macedo, 2005). L'altération se faisant en solution de FeCl₂, il n'est pas surprenant de voir qu'il y a eu réaction des ions Cl⁻ avec les ions Na⁺ relâchés en solution lors de l'altération du verre. La précipitation de NaCl a déjà été observée dans la littérature lors de l'altération d'un verre l0 en solution MgCl₂ (Debure, 2012).

Le diffractogramme indique que les phases précipitées sont des phyllosilicates de type smectite. Les smectites sont caractérisées par plusieurs raies de diffraction dont celles à 15,91° et la raie d(060) à 26,54°. Cette dernière caractérise le paramètre b de la maille

élémentaire et sa position correspondant à un espace interéticulaire d(060) supérieur à 1,52 Å indique qu'il s'agit de smectite tri-octaédrique (Joly et al., 1992). De plus, la position de la raie d(060) varie suivant la nature de l'élément occupant le site octaédrique et de son degré d'oxydation. En effet Wilson et *al.* (Wilson et al., 2006) ont montré que pour une smectite trioctaédrique contenant uniquement du Fe²⁺, la raie d(060) se situe à 1,52 Å. Cette smectite a ensuite été placée dans des conditions oxydantes et un décalage de la raie d(060) vers des valeurs plus faibles a été observé. Le domaine de variation de cette raie est compris entre 1,55 Å pour une smectite contenant uniquement Fe²⁺ et 1,53 Å lorsque la smectite est entièrement oxydée. Ainsi la valeur de 1,54 Å obtenue sur nos échantillons suggère que la smectite formée est partiellement oxydée. Les phases formées lors de l'altération du verre en solution de FeCl₂ sont donc des phyllosilicates de Fe.

Un monolithe altéré F0F-FR a été analysé par ToF-SIMS et les profils obtenus sont présentés sur la Figure 46. L'échantillon présente trois zones distinctes qui sont le verre sain, une couche interne et une couche externe. La couche interne est très majoritairement constituée de Si, cette zone est alors associée au gel d'altération et à la couche A observée par MEB. Une diminution lente de la quantité de B au travers de cette couche est observée, ceci semble indiquer une diffusion difficile du B dans la couche A depuis le verre jusqu'à la solution. Cela suggère que le gel d'altération est une couche dense. La couche A contient peu de Fe, ce résultat est accord avec l'observation MEB et les spectres EDS associés (Figure 44) qui indiquaient que la majorité du Fe se situe dans la couche de surface. En plus de Fe, un peu de Na est retenu dans la couche d'altération. Cependant la faible quantité retenu semble être dans les mêmes proportions que le Fe ce qui peut indiquer l'intégration de Fe dans le réseau du gel en site tétraédrique compensé par des ions Na⁺.

L'interface couche A – couche externe est localisée à la profondeur pour laquelle la moitié du signal du Fe entre ces deux couches. Le Fe est majoritairement présent dans cette couche, qui correspond donc à la couche B observée par MEB. Les résultats DRX ont montré que le Fe est présent sous forme de phyllosilicates de Fe, la couche B serait alors constituée de ce type de phases. Les analyses étant quantitatives, un rapport Si/Fe peut être calculé par intégration des courbes de Si et de Fe dans la couche B. Un rapport Si/Fe de 1,2 est obtenu et cette valeur est proche de celle déterminée par Arena dans des phyllosilicates de Fe précipités lors de l'altération d'un verre I0 en solution de FeCl₂ (Si/Fe = 1,4) (Arena, 2016). Il semblerait que du B soit retenu dans ces phyllosilicates. Concernant le Na, les profils sont faussés en raison d'effets du rendement d'ionisation, son intensité au sein de la couche B ne peut donc pas êtes décrite (ces effets seront décrits au §2.2.2.2).

Les épaisseurs des différentes couches déterminées par ToF-SIMS sont recensées dans le Tableau 12. Les valeurs obtenues sont en accord avec celle mesurée par MEB.



Figure 46. Profils élémentaires acquis par ToF-SIMS sur un monolithe de verre F0 altéré en présence de FeCl₂.

La couche d'altération des échantillons a aussi été analysée par XPS afin de déterminer le degré d'oxydation (DO) du Fe. La profondeur analysée étant de 10 nm, les analyses ont donc été effectuées sur les silicates formés à la surface du verre altéré. La Figure 47 présente ainsi les spectres expérimentaux acquis sur un monolithe altéré et sur un filtre ayant servi à récupérer les phases qui étaient en suspension dans la solution lixiviante de l'expérience F0F-FR.



Figure 47. Spectres XPS acquis sur un monolithe (a) et sur un filtre (b) de l'expérience F0F-FR et reconstruction de l'enveloppe spectrale à l'aide des contributions acquise sur les spectres de référence. Les spectres obtenus sont tracés en fonction de l'énergie de liaison (BE).

Les DO du Fe de chaque échantillon sont déterminés à partir de la déconvolution des spectres XPS et sont regroupés dans le Tableau 13.

Référence	Fe ²⁺	Fe ³⁺
F0F-FR-monolithe	80	20
F0F-FR - filtre	84	16

Tableau 13. Degré d'oxydation du Fe obtenu par XPS des échantillons F0F-FR.

Les résultats obtenus montrent la présence de Fe³⁺ dans la couche B malgré les conditions d'anoxie des expériences. Il y a donc eu une oxydation du Fe lors de la formation de cette couche. Ces résultats confirment les résultats obtenus par DRX où la position de la raie de diffraction à 26,5° (1,54 Å) indiquait une oxydation partielle des cations Fe²⁺. Une petite différence est observée entre le filtre et le monolithe, celle-ci est attribuée à l'incertitude (+/-10%) de la méthode du traitement des données.

En conclusion, les caractérisations du solide ont permis de montrer qu'il se forme deux couches lors de l'altération du verre. Une couche au contact du verre sain qui ne contient pas (ou très peu) de Fe et qui correspond au gel d'altération et une couche de surface au contact de la solution qui est composée de silicate de Fe majoritairement sous forme Fe²⁺.

2.2.1.3 Interprétation des résultats.

Les différentes caractérisations du solide montrent que Fe n'est pas intégré dans la couche interne de gel. Ce résultat conforte l'hypothèse suivant laguelle le Fe dissous n'est pas impliqué directement dans l'altération du verre. En effet, Fe n'est pas intégré dans le gel et ne peut donc pas déstabiliser ou stabiliser le réseau silicaté du gel. De plus, [Si] est constante au cours de la lixiviation du verre F0 en présence de FeCl₂ (Figure 42), par conséquent il n'y a pas de retard à la saturation. Le fort S/V imposé à l'expérience permet la saturation rapide en Si du milieu. Ainsi le Si consommé pour la formation de silicate de Fe est rapidement compensé par le Si libéré lors de l'altération du verre, ce qui implique que la précipitation de ces silicates n'est pas la réaction limitante du processus d'altération. Le mécanisme limitant est donc l'hydrolyse du réseau vitreux et la diffusion des espèces au travers de la pellicule d'altération. En effet l'hydrolyse du réseau vitreux va permettre le relâchement de Si qui va former, par des phénomènes de recondensation, un gel d'altération. La diffusion de l'eau au sein de la couche d'altération va contrôler l'hydrolyse du réseau vitreux, et la diffusion du Si contrôler la formation de la couche passivante mais aussi celle des silicates de Fe. Le gel d'altération devenant de plus en plus dense, la diffusion des espèces au travers de cette couche est de plus en plus faible. La précipitation de silicate de Fe est alors dépendante du flux de Si provenant de la dissolution du verre.

Les caractérisations du solide montrent que le Fe est très peu intégré dans le gel d'altération et se situe essentiellement dans la couche de silicate. Ceci montre que le Fe n'a pas le temps de diffuser de la solution vers le gel pour s'intégrer à ce dernier. Cela nous informe que la couche de surface de silicate de Fe s'est formée dès le début de l'altération du verre et que la diffusion du Fe au travers de cette couche semble être très lente. Une

recondensation du gel plus rapide que la diffusion des cations Fe au sein de celui-ci peut aussi expliquer ce résultat ce qui implique que le Fe ne peut pas être intégrer au sein du gel.

Les résultats exposés ci-dessus supposent une différence de cinétique d'altération entre les expériences F0E-FR et F0F-FR liée à la différence de pH. A pH acide, les phénomènes d'interdiffusion sont favorisés (Bunker, 1994), le verre est alors plus facilement hydraté et l'hydrolyse des liaisons est donc facilitée. Cela mène donc à une altération plus rapide en milieu acide. Cependant, après formation de la couche passivante, les échanges ioniques sont plus faibles car la diffusion des éléments est plus faible.

La Figure 48 schématise les différents mécanismes expliqués ci-dessus.



*Figure 48. Schéma de l'altération du verre F0 en eau initialement pur et en présence de FeCl*₂*.*

2.2.2 Altération des verres contenant Fe en présence d'une solution de FeCl₂

2.2.2.1 Résultats des expériences d'altération

La Figure 49 présente les résultats de l'analyse des solutions pour les expériences d'altération F0F-FR, F3F-FR, F9F-FR.



Figure 49. (a) Evolution des pertes de masse normalisées (NL(X)) des éléments constitutifs des verre F0, F3 et F9 en présence de FeCl₂ (♦ pour Si, ■ pour B et ▲ pour Na), (b)
Evolution du pH mesuré à 50°C. (c) Evolution de la concentration de Si en solution (mg.L⁻¹). (d) Evolution de [Fe] en fonction du temps. Expériences conduites en BAG (P(O₂) = 6.10⁻⁶ bar) à 50°C et S/V = 200 cm⁻¹.

L'évolution des courbes de pH (Figure 49b) montre un pH moyen de 6,2 comparable pour ces expériences. La valeur identique pour les trois expériences suggère qu'il y a aussi précipitation de phyllosilicates de Fe dans le cas de F3F-FR et F9F-FR.

L'évolution des pertes de masse normalisées (Figure 49a) montre que le verre F0 a une vitesse initiale d'altération plus rapide que celle des verres F3 et F9, cette vitesse étant d'autant plus faible que la teneur en Fe est élevée. La tendance s'inverse à plus fort progrès d'altération et un plateau est atteint pour le verre F0 au bout de 150 jours, alors que l'altération des deux autres verres se poursuit. Pour l'expérience F3F-FR, il semblerait que la vitesse diminue légèrement à partir de 250 jours, mais il est impossible d'attribuer cette légère fluctuation à la diminution de vitesse d'altération ou simplement aux fluctuations de

mesure des concentrations. Comme en eau initialement pure, les verres contenant du Fe s'altèrent sur une plus longue durée en présence d'une solution de FeCl₂.

Contrairement aux expériences en eau initialement pure, il n'y a pas de perte de congruence entre B et Na dans les expériences F3F-FR et F9F-FR. Pour l'expliquer, plusieurs hypothèses sont envisageables :

- (1) Le Fe est retenu dans la couche d'altération, mais pas sous forme de FeO₄⁻ et ne nécessite donc pas de compensateur de charge.
- (2) Le Fe peut être retenu dans la couche d'altération en site tétraédrique, mais la compensation de charge est faite par un autre cation que Na⁺, comme par exemple les ions K⁺ provenant de l'électrolyte des électrodes de référence Ag/AgCl utilisées pour les mesures de pH. Rajmohan *et al.*, (Rajmohan et al., 2010) ont montré qu'après addition de KCl en solution durant l'altération en eau initialement pure d'un verre de composition SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Al₂O₃, les ions K⁺ remplacent les ions Na⁺ pour compenser la charge des groupes AlO₄⁻.
- (3) Le Fe n'est pas retenu dans la pellicule d'altération.

Des caractérisations du solide seront présentées par la suite et permettront de déterminer quelle est la bonne hypothèse.

Les analyses de solutions montrent par ailleurs que [Si] atteint rapidement un plateau (Figure 49c). Ce résultat montre que [Si] est contrôlé à long terme par la solubilité de la silice au pH de l'expérience.

Les mesures de [Fe] montrent que les quatre premiers rajouts pour l'expérience F3F-FR ont été effectués trop rapidement et que tout le Fe n'a pas été consommé. Ceci montre que la consommation du Fe est moins rapide que dans le cas de l'expérience F0F-FR car [Fe] est plus importante à une même durée d'expérience. Cette constatation est en accord avec le comportement de chacun de ces verres en régime de vitesse initiale. En effet, en régime de vitesse initiale, le verre F0 s'altère plus rapidement que le verre F3. Un relâchement plus important de Si (correspondant à une hydrolyse plus importante des liaisons Si-O-Si) et donc une coprécipitation plus importante de ce Si avec le Fe en solution sont donc attendus dans le cas du verre F0. La [Fe] pour l'expérience F3F-FR diminue ensuite jusqu'à une valeur minimale de 200 mg.L⁻¹ à 120 jours et se maintient à cette valeur jusqu'à 250 jours d'altération. Ensuite [Fe] augmente de nouveau. Cette augmentation de concentration montre une diminution de la consommation de Fe et laisse supposer une diminution de la vitesse d'altération.

Concernant l'expérience F9F-FR, les rajouts effectués judicieusement conduisent à de faibles variations des concentrations de [Fe]. Il est possible de noter dans le détail d'abord une augmentation de [Fe] montrant une faible consommation (*cf.* cas F3) puis [Fe] diminue lentement et semble se stabiliser à une valeur moyenne de 330 mg.L⁻¹.

La Figure 50 présente l'évolution de NL(B) en fonction de la consommation du Fe calculée à l'aide de l'équation (E5) (§2.2.2 Chapitre 2) pour chacune des expériences. Des évolutions similaires sont observées pour le verre F0 et F3, à la différence qu'il n'y a pas de « nuage de point » dans le cas du verre F3, ce qui est en accord avec le fait qu'aucun plateau de dissolution n'a été atteint. Les conclusions obtenues sur le verre F0 peuvent alors être étendues aux résultats acquis sur le verre F3. Concernant le verre F9, la tendance est différente des autres verres, la consommation du Fe est plus faible à fraction de verre altéré identique.



Figure 50. Evolution des NL(B)(g.m⁻²) en fonction de la consommation cumulée du Fe (mmol) des expériences **F0F-FR**, **F3F-FR** et **F9F-FR**.

En conclusion, l'analyse des solutions montre que le pH de la solution altérante est de 6,2 quel que soit le verre altéré. Les vitesses d'altération sont plus élevées en présence de FeCl₂ qu'en eau initialement pure. Comme en eau initialement pure, le verre F0 s'altère plus rapidement en régime de vitesse initiale puis l'altération est maintenue sur une plus longue durée pour les verres contenant du Fe en solution FeCl₂. Cependant contrairement aux expériences en eau initialement pure, la cinétique d'altération des verres contenant du Fe n'a pas atteint la phase de plateau, ce qui signifie que la couche passivante ne s'est pas encore formée ou présente une densité insuffisante pour diminuer fortement l'altération.

2.2.2.2 Caractérisation de la pellicule d'altération

Des caractérisations du solide ont été faites afin de connaitre la nature des phases formées et de déterminer la constitution de la couche d'altération. Comme pour les expériences en eau initialement pure, les échantillons altérés du verre F9 n'ont pas été caractérisés.


Figure 51. Images MEB d'échantillons de verre F3 altérés (a) Section polie (b) Observation directe sur une fracture. L'image c) correspond à un zoom du bord de l'échantillon où est observé l'interface couche altérée-verre sain.

Comme observé pour F0F-FR, la pellicule d'altération est constituée de deux sous couches :

- une première couche appelée couche A située au contact du verre sain. Le contraste électronique entre le verre sain et cette couche est inexistant, ce qui rend la détermination de l'interface verre sain/gel difficile et suggère des compositions proches à la différence près que la couche A est appauvrie en B et Na suite à l'hydrolyse du réseau vitreux et aux phénomènes d'interdiffusion. Cette couche peut donc être apparentée au gel d'altération qui aurait une composition proche de celle verre sain.
- Une deuxième couche appelée couche B formée à la surface de la couche A. Cette couche était en contact direct avec la solution.

Les épaisseurs des couches ont pu être mesurées et sont recensées dans le Tableau 14. Les observations directes en semi-profil confirment la présence des deux couches. Comme pour les observations faites sur l'échantillon de F0F-FR, les couches A et/ou B sont parfois absentes de la surface, ceci est aussi attribué aux différentes manipulations de l'échantillon.

Technique		F3F-FR
	Couche A (nm)	490
MEB	Couche B (nm)	340
	Couche d'altération (nm)	830
	Couche A (nm)	370
SDL	Couche B (nm)	190
	Couche d'altération (nm)	560
	Couche A (nm)	420
ToF-SIMS	Couche B (nm)	270
	Couche d'altération (nm)	690
Calcul	Epaisseur de verre altéré calculée ET(B) (nm)	900 ± 120

Tableau 14. Epaisseur de couche altérée déterminée par MEB, SDL, Tof-SIMS et par calcul d'épaisseur équivalente à partir de la concentration en bore en solution.

Comme pour F0F-FR, de la poudre de verre altéré et les filtrats obtenus après filtration de la solution altérante issus de l'expérience F3F-FR ont été analysés par DRX afin de déterminer la nature des phases observées par MEB. Les différents résultats sont présentés sur la Figure 52.

Les résultats acquis sur le filtrat ne montrent pas la présence de phases cristallisées autres que NaCl. Cela indique soit que le filtre ne contient pas de silicate de Fe, soit que l'analyse a été faite sur une portion de filtre qui ne contient pas de précipité, ou encore que les silicates sont en quantités insuffisantes pour être détectés par DRX.

Le diffractogramme obtenu pour la poudre de verre altéré est similaire à celui acquis pour F0F-FR (en rouge sur la Figure 52). Une phase solide cristalline s'est donc formée en surface du verre altéré F3 et semble avoir la même structure que celle précipitée dans l'expérience F0F-FR. A noter qu'il n'y a pas de pic associé au NaCl sur le diffractogramme de la poudre.



Figure 52. Diffractogrammes des rayons X de la poudre de verre altéré et d'un filtre contenant des phases initialement présentes en suspension en solution de l'expérience F3F-FR. Le diffractogramme de la poudre de F0F-FR a été rajouté afin d'avoir une comparaison directe. Les pics indexés en rouge correspondent aux contributions du filtre, ceux en bleu correspond aux contributions du support d'analyse et ceux en vert à du NaCl.

L'étude profilométrique de la couche d'altération a été effectué en utilisant le Tof-SIMS (Arena, 2016; Chave, 2007; Chave et al., 2007), et la SDL. Les profils obtenus sont présentés sur la Figure 53.



Figure 53. Profils élémentaires acquis par SDL et par ToF-SIMS sur un monolithe de verre F3 altéré en présence de FeCl₂.

Les profils obtenus avec les deux techniques sont similaires et apportent plusieurs informations. La SDL n'est pas une technique nécessitant la correction des rendements d'ionisation en fonction de la nature du matériau analysé, à la différence du ToF-SIMS. La comparaison entre les deux techniques montre que les éléments dans le gel d'altération (couche A) et dans le verre sain ont le même rendement d'ionisation. En effet les profils des éléments dans le verre sain et dans la couche A sont globalement similaires pour les deux techniques (allure et concentrations élémentaires). Toutefois, on note des petites différences des profils dans la couche A qui peuvent être attribuées au fait que les analyses ont été

effectuées sur des zones et avec des dimensions de sonde différentes (diamètre 4 mm pour la SDL et 50x50 µm² pour le ToF-SIMS) selon la technique utilisée. Ceci pourrait traduire des petites variations de composition chimique dans la couche A selon la zone analysée. Cependant, le profil de Na acquis par ToF-SIMS dans la couche de silicate (couche B) diffère de celui acquis par SDL alors que les profils des autres éléments sont assez proches. Il y a donc un effet du rendement d'ionisation dans la couche de silicate, tout au moins pour Na.

L'analyse de profils élémentaires permet de montrer qu'il y a bien présence de Fe dans le gel d'altération. Cependant le rapport Na/Fe n'est pas égal à 1 comparativement aux profils ToF-SIMS acquis sur l'échantillon F3E-FR (Figure 38). La présence de Fe en site tétraédrique n'est cependant pas à exclure car les profils montrent la présence de Na dans la couche A. De plus le verre étant altéré en solution de FeCl₂, du Fe²⁺ a pu diffuser au sein du gel d'altération, les ions Fe²⁺ ayant diffusé pouvant masquer la contribution des ions Fe³⁺ éventuellement compensés par du Na.

Les épaisseurs de couche ainsi déterminées sont recensées dans le Tableau 14. Les épaisseurs obtenues sont du même ordre de grandeur de celles mesurées par MEB.

A partir des valeurs de concentrations mesurées par SDL, une estimation de la composition des silicates a pu être calculée. La composition ne prend pas en compte l'oxygène mais permet de déterminer les rapports élémentaires. Les rapports sont obtenus par intégration de la courbe pour chaque élément dans la couche B. Les résultats DRX indiquent que ce sont des smectites tri-octaédrires. Ainsi à partir de la formule générale des smectites trioctaédriques qui est $M_zT_4Oc_3O_{10}(OH)_2$ où M représente les cations en position interfollaire, T les éléments en site tétraédrique et Oc ceux en sites octaédriques, et des rapports Si/Fe (1,2) et Si/Na (29), il est possible de déterminer la composition des silicates de fer précipitée au cours des expériences est $Na_{0.13}(Si_{3.86}Fe_{0.14}^{3+})(Fe_{2.99}^{2+}Fe_{0.01}^{3+})O_{10}(OH)_2$. Les rapports élémentaire obtenus sont proches de ceux déterminés sur des phyllosilicates de Fe recensés dans la littérature (respectivement 1,4 et 29) (Arena, 2016; Aréna et al., 2017). Le rapport Si/Fe a aussi été calculé pour les profils Tof-SIMS et une valeur de 1,2 est aussi obtenue. Cette valeur est identique à celle déterminée sur les phyllosilicates ayant précipités en surface de l'échantillon F0F-FR. Il semblerait donc qu'en plus d'avoir une structure similaire, les phyllosilicates formés en surface des deux verres aient une composition proche.

Un monolithe et un filtre ont aussi été caractérisés par XPS afin de déterminer le DO du Fe. De plus la technique a été utilisée sur un monolithe de verre sain dont on connait le DO du Fe (Fe³⁺) (Figure 54).



Figure 54. Spectres XPS acquis (a) sur un monolithe et (b) sur un filtre de l'expérience F3F-FR et (c) sur un monolithe de verre F3 sain. La déconvolution de ceux-ci a été faite à l'aide des contributions acquise sur les spectres de référence, les spectres obtenus sont tracés en fonction de l'énergie de liaison (BE).

Les DO obtenus par XPS sont recensés dans le Tableau 15.

Référence	Fe ²⁺	Fe ³⁺
F3F-FR - monolithe	51	49
F3F-FR - filtre	68	32
F3_verre sain	0	100

Les résultats obtenus sur le verre sain confirment que le Fe est totalement sous forme Fe³⁺, ce qui apporte un élément de robustesse à la méthode utilisée, cependant, un pic à 709 eV n'est pas pris en compte par la méthode de fit et n'a pas été identifié. Concernant la couche d'altération, Fe est retrouvé dans des proportions équivalentes au DO +II et +III. La forte teneur en Fe³⁺ peut être expliquée par l'incorporation de Fe provenant de l'altération du verre dans le silicate et/ou par un phénomène d'oxydation du Fe lors de la précipitation des

silicates comme vu dans le cas de F0F-FR. Une troisième cause pourrait être le fait que l'analyse XPS est été faite sur une portion de monolithe dont la couche de silicate ou la couche d'altération ont été arrachées, comme observé par MEB (Figure 51).

L'analyse du filtre peut néanmoins nous donner le DO du Fe dans les silicates. Ainsi, le taux de Fe³⁺ est plus faible que celui déterminé sur le monolithe mais reste supérieur à celui trouvé sur les échantillons F0F-FR. Les silicates ayant été formés dans les mêmes conditions expérimentales, la plus forte teneur en Fe³⁺ dans les silicates de l'expérience F3F-FR semble montrer qu'une partie du Fe intégré dans les silicates provient de l'altération du verre. De plus, l'analyse du filtre montre la présence de composé comportant du Fe, indiquant que lors de l'analyse DRX, la portion du filtre contenant les précipités n'a pas été sondée ou que la quantité de précipité est trop faible pour être détectée.

2.2.2.3 Mécanisme mis en jeu lors de l'altération

Le pH des expériences d'altération de verres contenant Fe en présence de FeCl₂ a une valeur moyenne de 6,2. Dans ces conditions, les phénomènes d'interdiffusion sont favorisés (Bunker, 1994). L'hydratation du verre est donc plus importante et mène à la formation rapide de verre hydraté. Les échanges ioniques entre Na⁺ et H⁺ sont favorisés en solution FeCl₂ dû au caractère acide de la solution, le réseau vitreux est alors plus hydraté ce qui le rend plus sensible à l'hydrolyse. L'hydrolyse des liaisons Si-O-Fe peut alors provoquer le départ des groupements FeO₄⁻ en solution. Ainsi à pH acide, l'hydrolyse de ces liaisons est plus importante, il y a donc un relâchement facilité du Fe en solution. Le réseau vitreux est donc plus déstabilisé ce qui amène un retard à la formation de la couche passivante. De plus, le relâchement du Na en solution étant favorisé à pH acide, l'intégration du Fe dans le gel d'altération sous forme FeO₄⁻ comme il semble être le cas dans les expériences en eau initialement pure, est compromise car le déficit de charge ne peut plus être compensé. Le Fe peut alors changer de configuration et passer en coordinance six comme proposé par Pelegrin *et al.*, 2010 (Pelegrin et al., 2010). Des analyses structurales permettront de déterminer l'environnement local du Fe dans la pellicule d'altération.

Comme vu dans la littérature (Arena, 2016; Burger et al., 2013; Dillmann et al., 2016; Michelin et al., 2013b), la formation de silicate de Fe peut être corrélée à une augmentation de la quantité de verre altéré. Dans notre cas la précipitation des silicates est contrôlée par la dissolution du verre. En effet, plus le taux de Fe dans le verre est grand et plus sa vitesse d'hydrolyse est faible. Ceci peut expliquer que les quantités de verres altérés F9 sont plus faibles que celles du verre F3, le flux de Si provenant de la dissolution du verre est alors d'autant plus faible que la teneur en Fe est grande. La quantité de Si disponible pour la formation de silicate de Fe est alors la plus faible pour le verre à forte teneur en Fe. Le flux de Si provenant de la dissolution du silicates de Fe. Cependant les analyses SDL et ToF-SIMS montrent que des cations Fe²⁺ semblent s'incorporer dans le gel d'altération (couche A) formé sur le verre F3. Ce résultat montre que les cations Fe²⁺ provenant de la solution peuvent diffuser au sein du gel et peut présumer que celui-ci est peu dense. Il est possible de supposer que les Fe²⁺ réagissent avec le Si présent dans la solution porale et ainsi diminuer les propriétés passivantes du gel.

3. ALTERATION A FORT PROGRES DE REACTION DU VERRE I0

Afin de voir si les mécanismes d'altération des verres déterminés sur les verres simples sont transposables à des verres de composition plus complexe, des expériences d'altération d'un verre 10 ont été réalisées. Le verre 10 ne contenant pas de Fe, seul l'effet du Fe présent en solution sera traité. Une étude de ce type a déjà été présentée par Arena (Arena, 2016). L'objectif initial de notre étude était de voir si l'expérience réalisée par Arena conduisait à des résultats identiques lorsque les conditions expérimentales sont les mêmes que celles utilisées lors de la lixiviation de nos verres simples. Nous verrons au travers de ce chapitre qu'un paramètre expérimental est différent par rapport à l'expérience réalisée dans le cadre de la thèse d'Arena, ce qui aura pour conséquence de modifier les cinétiques d'altération du verre 10. Plusieurs expériences ont été réalisées pour comprendre les différences observées. D'abord seront décrites les cinétiques d'altération réalisées au cours de cette thèse, ensuite la comparaison avec les résultats d'Arena sera présentée et enfin deux nouvelles expériences ont été conduites pour essayer d'expliquer les phénomènes observés.

3.1 CINÉTIQUE D'ALTÉRATION DU VERRE $10\,$ en eau initialement pure et en présence d'une solution de $FeCL_2$

3.1.1 Cinétique d'altération et analyse de solution

La Figure 55 présente l'évolution des pertes de masses normalisées des éléments constitutifs des verres NL(X) (a), du pH (b), de [Si] (c) et de [Fe] (d) en fonction du temps.



Figure 55. Evolution des (a) pertes de masse normalisées (NL(X)) des éléments constitutifs du verre 10 en eau initialement pure ou en solution de FeCl₂ (\blacklozenge pour Si, \blacksquare pour B et \blacktriangle pour Na), (b) du pH mesuré à 50°C, (c) de la concentration de Si en solution [Si] (mg.L⁻¹) et (d) de la concentration en Fe en solution [Fe] (mg.L⁻¹) en fonction du temps conduites en BAG (P(O₂) = 6.10⁻⁶ bar) à 50°C et S/V = 200 cm⁻¹.

Les résultats obtenus sont comparables à ceux acquis dans les expériences menées sur les verres F0 et F3. En effet, l'évolution des pertes de masse normalisées (Figure 55a) indique une altération plus importante en présence de FeCl₂. Cependant, il est impossible de déterminer si cette différence est due à un effet de pH ou si le Fe²⁺ joue aussi un rôle dans le mécanisme d'altération. Une forte chute de vitesse est observée lors de la lixiviation du verre 10 en eau initialement pure et une vitesse résiduelle V_r apparaît clairement alors que dans le cas du milieu FeCl₂, l'altération reste linéaire jusqu'à 323 jours. Ce dernier résultat rappelle l'altération du verre F3 en solution FeCl₂. En effet, une perte de congruence entre B et Na était observée dans le cas de F3E-FR contrairement au cas de F3F-FR. Ces résultats indiguaient une rétention de Na dans la pellicule d'altération pour compenser le déficit de charge des groupements FeO₄ en eau initialement pure. En solution de FeCl₂, la présence ou l'absence de ces groupements de Fe tétraédrique dans le gel d'altération ne peut être démontrée. Le relâchement de Na plus conséquent en solution de FeCl₂ peut être dû aux phénomènes d'interdiffusion plus importants qu'en eau initialement pure. Ces explications peuvent être appliquées aux résultats obtenus sur le verre IO. En effet, en eau initialement pure, le Ca est retenu dans la pellicule d'altération afin de compenser les déficits de charges

associés aux groupements ZrO_6^{2-} et AlO_4^{-} (Deruelle et al., 2000; Gin et al., 2012). Or en solution de FeCl₂, il est observé un relâchement quasi-congruent du Ca avec le B et le Na. Cela montre que le Ca n'est plus retenu dans la pellicule d'altération ce qui entraînerait un changement de coordinence des éléments Al et Zr dans le gel d'altération et mènerait à sa déstabilisation. La libération plus conséquente du Ca en solution est imputée à l'augmentation de sa solubilité à pH acide (Goss et al., 2007). Cette affirmation sera vérifiée plus tard à l'aide d'une expérience tamponnée à pH 6,2.

Les mesures de pH (Figure 55b) montrent une différence importante entre l'expérience conduite en eau initialement pure et celle en solution de FeCl₂. Le pH mesuré en eau initialement pure est d'environ 9,2 alors que celui mesuré en solution FeCl₂ à une valeur moyenne nettement plus faible de 6,2. Ces valeurs sont identiques à celles mesurées pour les expériences réalisées sur le verre F0. Ainsi en tenant compte des résultats obtenus précédemment sur le verre F0, la valeur de 6,2 pourrait être lié à la précipitation de phyllosilicates de Fe, cette réaction libérant des protons en solution (Ming Huang et al., 2011).

La Figure 55c montre qu'une différence de [Si] est observée entre les deux milieux d'altération. Une valeur moyenne de [Si] de 80 mg.L⁻¹ est obtenue pour l'expérience I0E-FR alors que la concentration moyenne pour l'expérience I0F-FR est de 40 mg.L⁻¹.Ces valeurs sont différentes de celles obtenues avec les verres simples et montrent que la concentration en Si nécessaire pour la précipitation du gel d'altération est plus faible. Le gel ne peut donc pas être associé à de la silice amorphe comme c'est le cas pour le verre F0. A noter qu'aucune évolution de [Si] n'est observée au cours de l'expérience pour les deux types de milieu.

L'évolution de [Fe] a aussi été suivie. Pour rappel la concentration initiale était de 10 mmol/L (correspondant à 560 mg.L⁻¹). Comme pour les expériences F0F-FR et F3F-FR, trop de Fe a été rajouté après les quatre premiers rajouts atteignant une concentration maximale de 2200 mg.L⁻¹. Cette haute concentration de Fe indique qu'il est très faiblement consommé. A partir de 42 jours, le Fe n'a plus été rajouté et une diminution progressive de [Fe] est observée, ce qui indique la précipitation de phases secondaires contenant du Fe.

En conclusion, l'analyse des solutions montre un comportement du verre I0 similaire à celui déterminé sur les verres simples. Cependant la nature du gel d'altération est différente et la [Si] en équilibre avec le gel d'altération est plus faible que pour les verres simples. Ceci n'est pas étonnant compte tenu de la composition du verre et du gel néo-formé qui contiennent Al et Zr. Des caractérisations du solide ont été effectuées afin de déterminer la nature des phases formées et d'observer la pellicule d'altération.

3.1.2 Caractérisation de la pellicule d'altération

Des analyses du solide ont été effectuées sur les échantillons altérés de IOE-FR et IOF-FR afin de caractériser la pellicule d'altération.



Figure 56. Images MEB d'un monolithe de verre I0 altéré en eau initialement pure (a), en présence de FeCl₂ acquises en section polie (b) et observation directe du monolithe altéré en solution FeCl₂ (c).

Une seule couche d'altération difficilement observable est présente sur l'échantillon altéré en eau initialement pure. L'interface entre la couche d'altération et le verre sain est déterminée grâce à la différence de mouillabilité de l'Au pulvérisé en surface de la section polie entre les deux couches. L'épaisseur de la couche altérée est estimée à 100 nm environ. Compte tenu de l'incertitude de la détermination de l'interface gel/verre sain, cette valeur est en accord avec celle déterminée par le calcul *via* l'analyse de solution (Tableau 12). Concernant l'échantillon I0F-FR, une seule couche d'altération est observée sur section polie alors que la présence de deux couches (appelées A et B) est constatée par observation directe (Figure 56b). Le fait de n'observer qu'une seule couche en section polie peut indiquer soit que la couche de surface a été arrachée lors de la préparation de l'échantillon, soit que le contraste électronique est quasiment nul entre la couche A et le verre sain, soit la couche A est trop mince pour discriminer ces deux matériaux.

Il n'est pas possible de mesurer la pellicule d'altération globale (A+B) par l'observation directe car l'échantillon étant posé sur un support oblique, les distances mesurées sur l'image sont faussées. Il est cependant possible de mesurer l'épaisseur de la couche altérée en section polie et celle-ci est recensée dans le Tableau 12. La valeur obtenue est en accord avec celle calculée à partir de la teneur de B en solution.

Epaisseur de la pellicule d'altération (nm)	I0E-FR	I0F-FR
MEB	100	250
Epaisseur de verre altéré calculée ET(B) (nm)	80 ± 10	230 ± 30
SDL	130	220

Tableau 16. Epaisseur de couche altérée (nm) déterminée par MEB, par calcul à partir de la concentration en bore en solution et par SDL.

Les images MEB montrent la présence d'une couche de surface. Cette dernière peut être associée par analogie avec les expériences réalisées sur verre simples à une couche de silicate de Fe. Afin de déterminer s'il y a présence de phases secondaires, de la poudre de verre altéré a été analysé par DRX. Les différents résultats sont présentés sur la Figure 57.



Figure 57. Diffractogramme de poudre de verre I0 altéré en solution de FeCl₂.

Sur le diffractogramme obtenu, aucun pic de diffraction n'apparaît. Ce résultat n'est pas cohérent avec les observations et l'analyse de solution qui présageaient la présence de phase secondaires.

Des monolithes de verre I0 altérés en eau initialement pure et en solution de FeCl₂ ont été analysés par SDL. Les profils présentés sur la Figure 58 diffèrent de ceux présentés précédemment par leur méthode de quantification. En effet, les profils présentés ici sont uniquement normalisés à la teneur maximale de Si. Le signal n'a pu être retraité par la méthode de Pons-Corbeau *et al.*, (Pons-Corbeau *et al.*, 1986) car le profil du Ca n'a pas été enregistré. En effet, le polychromateur de la machine n'était pas réglé sur la longueur d'onde



associée au Ca et le monochromateur supplémentaire était réglé sur celle de Na. Les profils présentés sur la Figure 58 ne sont donc pas quantitatifs. Ils sont tracés dans un but qualitatif.

Figure 58. Profils élémentaires acquis par SDL sur les échantillons I0E-FR (a) et I0F-FR (b).

Les profils élémentaires acquis sur I0E-FR montrent que la pellicule d'altération n'est constituée que d'une seule couche. Cette couche correspond au gel d'altération et est majoritairement constituée de Si et contient aussi Al et Zr. L'épaisseur de la couche altérée déterminée par SDL est en accord avec celle mesurée par MEB et celle calculée à l'aide de l'analyse de solution.

Les profils élémentaires acquis sur IOF-FR donnent plusieurs informations. Premièrement, les deux couches mises en évidence par observation directe du monolithe sont aussi discriminées par SDL. Une couche interne (appelée couche A par analogie avec les résultats obtenus sur F0F-FR et F3F-FR) présente une forte augmentation de la teneur en Si par rapport au verre sain accompagnée par une diminution de la teneur en B et Na. A cela s'ajoute une légère augmentation de Al et Zr. Compte tenu de ces résultats, la couche A peut être associée au gel d'altération de par sa composition (Gin et al., 2015a). Il semblerait que du Fe soit retenu dans le gel d'altération. Une deuxième couche de surface a été identifiée et sera appelée couche B. Dans cette couche, la concentration de tous les cations mesurée est plus faible que dans le verre. La majeure partie du Fe de la pellicule d'altération se situe dans cette couche de surface. De nouveau par analogie avec les résultats acquis sur verres simples, on peut supposer que cette couche de surface est constituée de silicate de Fe. De plus, la teneur en Zr dans cette couche est égale à zéro. Cet élément est connu pour ne pas être relâché en solution lors de l'altération (Bergeron et al., 2010; Zhang et al., 2017), ce résultat conforte l'idée que la couche B est constituée de phases secondaires dissociées du gel d'altération. L'épaisseur de la couche altérée a pu être déterminée et est recensée dans le Tableau 12. L'épaisseur de la couche A déterminée par SDL est de l'ordre 80 nm, cette faible épaisseur pouvant expliquer pourquoi une seule couche est observée par MEB. En effet, les compositions du gel et du verre sain étant proches, le contraste électronique de ces deux matériaux est nul rendant l'observation de la couche A difficile. De plus l'épaisseur totale de la pellicule d'altération déterminée par SDL est de 220 nm, cette valeur est similaire à celle mesurée par MEB et par calcul à partir de la concentration en B en solution. Le fait que l'épaisseur de la pellicule d'altération mesurée par MEB et par SDL soit équivalente à celle déterminée par calcul peut supposer que la couche A est peu à peu transformée en silicate de Fe, la présence de Al dans cette couche allant dans ce sens car cet élément est peu soluble, surtout aux alentours de pH 6. Ce type de comportement a déjà été décrit par Arena (Arena, 2016) qui suggère que le gel d'altération est peu à peu dégradé dû à la précipitation de silicate de Fe. Arena explique que la quantité de Si en solution est insuffisante pour permettre la précipitation de silicate de Fe, il y a donc consommation du Si présent dans la solution porale du gel au fur et à mesure de l'expérience pour permettre cette précipitation. La dissolution du gel pour fournir Si pour permettre la précipitation de silicate de Fe est aussi une possibilité. Ce résultat rappelle le cas de F3F-FR, où des cations Fe²⁺ pénètrent dans le gel et peuvent réagir avec les éléments de la solution porale.

La couche d'altération des échantillons a aussi été analysée par XPS afin de déterminer le degré d'oxydation (DO) du Fe. La profondeur analysée étant de 10 nm, les analyses ont donc été effectuées sur les phases formées à la surface du verre altéré. La Figure 59 présente ainsi le spectre expérimental acquis sur un monolithe altéré de I0F-FR.



Figure 59. Spectres XPS acquis sur un monolithe de l'expérience I0F-FR et simulation de celui-ci à l'aide des contributions acquise sur les spectres de référence. Les spectres obtenus sont tracés en fonction de l'énergie de liaison (BE).

Le DO du Fe dans l'échantillon sont déterminés à partir de la simulation du spectre XPS et sont recensés dans le Tableau 17.



Tableau 17. Degré d'oxydation du Fe obtenu par XPS de l'échantillon I0F-FR

Les résultats obtenus sont similaires à ceux acquis sur F0F-FR. Il y a donc eu une oxydation du Fe lors de la précipitation des phases secondaires.

En conclusion, les caractérisations du solide ont permis de montrer qu'il se forme deux couches lors de l'altération du verre 10 en présence de FeCl₂. Une couche au contact du verre sain correspond au gel d'altération et contient du Fe sous une forme inconnu. Cette couche n'est pas visible par MEB en section polie car son épaisseur est faible et sa densité électronique est proche de celle du verre. A cela s'ajoute une couche de surface au contact de la solution qui semble être composée de silicate de Fe, majoritairement sous forme Fe²⁺ La SDL confirme la présence de deux couches dans la pellicule d'altération.

3.1.3 Interprétation des résultats

Les différents résultats obtenus sur le verre I0 sont similaires à ceux acquis sur verre simple. L'altération en solution de FeCl₂ est plus importante qu'en eau initialement pure. En solution de FeCl₂, le Ca n'est pratiquement plus retenu dans la pellicule d'altération. Ceci a pour conséquence de déstabiliser le gel d'altération car les déficits de charge des groupements AlO₄⁻ et ZrO₆⁻ ne sont plus compensés. Ce résultat est similaire à celui observé dans le cas du verre F3 où le départ des ions Na⁺ ne permet plus de maintenir le Fe en configuration tétraédrique dans la pellicule d'altération. Cependant les résultats en solution de FeCl₂ sont différents de ceux obtenus par Arena (Arena, 2016). Nous allons expliquer cette différence ci-après.

3.2 COMPARAISON DES RÉSULTATS AVEC CEUX OBTENUS PAR ARENA

L'objectif de l'expérience I0F-FR était de déterminer si les mécanismes observés sur des verres simples s'appliquaient au verre plus complexe I0 qui présente un comportement à la lixiviation plus représentatif de celui du verre SON68. Nos conditions expérimentales étaient très proches de celles utilisées au cours de la thèse d'Arena (Arena, 2016) (appelé HA) mais pour les expériences I0F-FR et HA, les résultats sont très différents, comme le montre la Figure 60a.



Figure 60. Pertes de masse normalisée du bore en fonction du temps (a) et évolution du pH mesuré à 50°C (b) pour les expériences **IOF-FR**, **HA** et **HA2**. Les flèches noires représentent les ajouts réalisés dans BL.

Seules les NL(B) sont représentées car elles permettent de tracer l'altération du verre. Ainsi, dans le cas de HA, l'altération du verre I0 est bien plus importante que pour I0F-FR. De plus, l'évolution du pH est aussi différente. En effet, le pH est constant à une valeur de 6,2 dans le cas de I0F-FR alors qu'il varie pour HA. Ces différences sont expliquées par l'ajout de FeCl₂ différé dans le cas de HA. En effet, l'ajout de FeCl₂ a été réalisé après un jour d'altération dans l'expérience HA alors que dans le cas d'I0F-FR, l'altération est effectuée en solution de FeCl₂ dès les premiers instants de lixiviation. Ainsi afin de vérifier si l'ajout retardé de FeCl₂ explique cette différence, une autre expérience (HA2) a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que FR mais où FeCl₂ a été ajouté après un jour d'altération. Cette expérience reproduit parfaitement les résultats de HA Ainsi il est vu une parfaite reproductibilité de l'expérience HA.

Dans l'expérience HA2 l'ajout de FeCl₂ intervient après un jour d'altération alors que le pH de la solution altérante est de 9,5 dû au échanges ioniques ayant libérés des alcalins en solution. Ainsi lorsque Fe est ajouté en solution, les conditions sont favorables à la précipitation de silicate de Fe (Ming Huang et al., 2011). Le pH chute car il y a libération d'ions H⁺ lors de la formation des silicates jusqu'à l'atteinte d'une valeur proche de 6,2 qui correspond à la solubilité des phyllosilicates. Le pH atteint est le même que celui de IOF-FR ce qui suppose que les silicates précipités sont de même nature. La remontée du pH intervient quand le Fe a été entièrement consommé, il n'y a alors plus de précipitation de silicate de Fe. L'altération continue de relâcher des alcalins en solution ce qui provoque la remontée du pH. A l'ajout de FeCl₂ suivant, le pH diminue et Fe précipite et ainsi de suite jusqu'à l'atteinte d'un pH seuil de 6,2. Celui-ci est atteint après ralentissement de l'altération. En effet, la vitesse d'altération chutant fortement, la quantité d'alcalins apportée en solution est insuffisante pour entrainer une augmentation du pH. Comme expliqué par Arena (Arena, 2016). la formation de silicate ralentit la densification de la pellicule d'altération jusqu'à passivation. Dans le cas de IOF-FR, le pH acide entraîne des conditions qui ne sont pas favorables à une précipitation rapide de phyllosilicates. De plus le pH acide favorise les phénomènes d'interdiffusion ce qui facilite la formation du verre hydraté et donc la réorganisation du réseau en une couche dense. Il y a donc un ralentissement rapide de l'altération (au bout de sept jours). Cependant, contrairement au cas de F0F-FR où le gel devient dense, il semblerait que le gel d'altération ne soit pas suffisamment dense et du Fe a pu pénétrer en son sein. Le gel est alors peu à peu transformé en une couche de silicate de Fe.

Ces expériences permettent de montrer que la présence initiale de Fe en solution peut modifier la cinétique d'altération mais son effet est dépendant du pH du milieu. Le pH de la solution joue un rôle important sur le processus d'altération. A pH plus acide, les phénomènes d'interdiffusion et donc d'hydratation sont favorisés. Gin *et al.*, (Gin et al., 2015a; Gin et al., 2015b) ont montré qu'en conditions saturées, il n'y a pas d'hydrolyse et l'augmentation de l'altération est attribuée à l'interdiffusion accrue. Afin d'avoir une référence de l'altération du verre I0 à pH 6,2 sans apport de Fe, une dernière expérience en milieu tamponné a été réalisée.

3.3 EXPÉRIENCE EN MILIEU TAMPONNÉ.

3.3.1 Conditions expérimentales

Pour l'altération du verre à pH 6,2, deux solutions ont été envisagées : ajuster le pH à l'aide d'ajouts réguliers d'HCl, ou imposer le pH à l'aide d'un tampon. Etant donné le fort rapport

S/V de l'expérience, la première solution est trop difficile à mettre en œuvre car le pH augmente très rapidement dû à l'altération du verre. Le choix de tamponner le milieu a donc été choisi. L'altération a été réalisée à l'aide du tampon NH₃-NH₄Cl avec des ajouts de HCl au cours du temps afin de stabiliser le pH autour de 6,2 (les courbes d'évolution du pH sont présentées en annexe). L'expérience sera dénommée NH3.

3.3.2 Cinétique d'altération

La Figure 61a présente l'évolution des NL(B) en fonction du temps pour les expériences I0E-FR, I0F-FR, NH3 et HA.



Figure 61. Evolution des NL(B) en fonction du temps(a) et des NL(Ca) en fonction des NL(B) pour les expériences I0E-FR, I0F-FR, NH3 et HA.

La Figure 61a montre une altération plus importante pour l'expérience NH3 que pour I0F-FR. Ce résultat indique deux possibilités non mutuellement exclusives:

- (1) Il y a un effet du tampon sur l'altération du verre provoquant une altération rapide.
- (2) Il y a un effet du Fe bénéfique sur l'altération du verre à pH 6,2 dans le cas de I0F-FR, la couche de phyllosilicates de surface pouvant jouer le rôle de barrière diffusive.

Jusqu'à présent, aucun effet du tampon NH₃NH₄Cl n'a été observé dans la littérature Cependant d'après Iller (Iller, 1979) la présence de NH₃ en solution engendre la floculation du Si aqueux. Ainsi dans le cas de l'expérience en solution tamponnée, si le Si aqueux flocule, celui-ci est moins disponible pour la densification de la pellicule d'altération ce qui provoque une forte altération du verre. La comparaison des NL(B) avec l'expérience HA semble aller dans ce sens. En effet les valeurs de NL(B) sont proches et dans le cas de HA, le Si est monopolisé par le Fe pour former les silicates de Fe. La proposition (1) semble correspondre à l'expérience.

L'expérience en milieu tamponné à pH 6,2 ne permet donc pas de discriminer les effets du Fe des effets de pH. Cependant elle permet de vérifier que la forte libération de Ca en solution dans l'expérience I0F-FR est bien due au pH de la solution. En effet, l'évolution des NL(Ca) en fonction des NL(B) (Figure 61b) montre une tendance identique pour les expériences NH3 et I0F-FR. Ainsi à une même fraction de verre altéré, il y a autant de Ca libéré en solution. Or le tampon NH₃-NH₄Cl ne réagit pas avec les ions Ca²⁺, par conséquent l'augmentation de la concentration de Ca en solution est bien due à l'augmentation de sa solubilisation à pH plus acide. De plus, la Figure 61b montre que dans le cas de l'expérience

HA, le Ca est d'abord retenu dans la pellicule d'altération puis peu à peu épouse la même tendance que IOF-FR et NH3. Ceci est dû à la variation du pH. En effet au début de l'expérience HA, le pH est majoritairement basique donc le Ca est peu soluble et donc retenu dans la pellicule d'altération puis le pH tend vers 6,2 ce qui provoque une augmentation de sa solubilité.

En conclusion des expériences réalisées sur le verre I0, des mécanismes semblables à ceux déterminés sur les verres sains sont mis en évidence. En effet, en solution de FeCl₂, à l'instar des ions Na⁺ dans le cas des verres F3 et F9, le départ des ions Ca²⁺, dû à l'augmentation de la solubilité du Ca²⁺ à pH acide, provoque la déstabilisation de la pellicule d'altération. Ceci entraîne une augmentation de l'altération par rapport à l'altération en eau initialement pure où le Ca²⁺ est retenu dans la pellicule d'altération. Comme dans le cas des verres simples, il se forme en surface du verre une pellicule d'altération constituée de deux couches. Une couche interne (interface couche/verre sain) avec une composition proche de celle du verre sain et qui est associé au gel d'altération classiquement observé et une deuxième couche externe (interface couche/solution) riche en Fe qui serait composée de phyllosilicates de Fe. Cependant contrairement au cas de F0F-FR où le gel devient dense, il semblerait que le gel d'altération soit peu à peu transformé en une couche de silicate de Fe dû à la présence de cation Fe²⁺ dans la solution porale du gel. La cinétique d'altération est différente de celle observée par Arena (Arena, 2016) malgré des conditions expérimentales proches. Cette différence est due au mode d'ajout différent de FeCl₂ dans les deux expériences. Dans notre cas, le verre est altéré dès les premiers instants en présence de FeCl₂, alors qu'Arena a rajouté le Fe à partir d'un jour de lixiviation, quand l'altération du verre avait déjà conduit à un pH basique et une valeur significative de [Si] aqueux. Ainsi lorsque le Fe est ajouté, les conditions sont favorables à la précipitation de silicates de Fe qui inhibe la densification de la pellicule d'altération et qui crée un écart par rapport à la saturation en Si de la solution. Dans notre cas, le verre est initialement altéré à pH acide, la vitesse d'hydrolyse du réseau vitreux est plus faible dans ces conditions (Inagaki et al., 2013). La vitesse de précipitation des silicates de Fe sera donc plus faible car il y a moins de Si disponible pour leur précipitation. Ils auront donc moins d'influence sur l'altération du verre.

4. CONCLUSIONS GENERALES DES EXPERIENCES D'ALTERATION

Les effets du Fe sur les différents régimes d'altération des verres ont été étudiés dans ce chapitre.

Il a été vu au travers des expériences en régime de vitesse initiale, mais aussi aux premières échéances des expériences d'altération à long terme, que la vitesse initiale de dissolution (V₀) est d'autant plus faible que la teneur en Fe dans le verre est importante. Dans la structure du verre sain, le Fe est intégré en sites tétraédriques dans le réseau vitreux et des ions Na⁺ sont localisés à proximité pour compenser le déficit de charge des groupes FeO₄⁻. Il y a alors moins de Na disponible pour dépolymériser le réseau ce qui augmente la résistance de celui-ci à l'hydrolyse. De plus, l'augmentation de la teneur en Fe du verre induit

en contrepartie une diminution de celle de Si. Le nombre de liaisons Si-O-Si, qui sont facilement hydrolysables, est réduit au profit des liaisons Si-O-Fe et Fe-O-Fe. La vitesse initiale étant dépendante de la vitesse d'hydrolyse du réseau, plus la teneur en Fe est importante, plus V₀ est faible.

A plus long terme, les expériences d'altération ont montré que la présence de Fe dans la composition du verre entraîne une altération du verre sur une plus longue durée. Ce fait a été observé en eau initialement pure mais aussi en présence d'une solution de FeCl₂. Les expériences en eau initialement pure ont montré que le Fe est retenu dans le gel d'altération. Cette rétention a lieu vraisemblablement sous forme de FeO₄⁻, car elle s'accompagne d'une rétention d'ions Na⁺ qui compenseraient localement la charge des ions ferrates. La présence de Fe dans le réseau du verre hydraté augmente la robustesse de celui-ci, mais freine les phénomènes de recondensation permettant la formation d'une couche passivante, comme cela a déjà été observé pour Zr. De plus, les FeO₄⁻ sont faiblement hydrolysables car ils sont constitués de Fe³⁺, mais la rupture des liaisons de plus faible énergie peut provoquer le départ de ces groupements et ainsi déstabiliser le réseau du verre par la formation de cavités, ralentissant un peu plus la densification de la couche passivante. A plus forte teneur en Fe, les FeO₄⁻ sont moins isolés. La probabilité de départ de ces groupements par rupture des liaisons de plus faible énergie peut pourquoi l'altération du verre est plus faible qu'à faible teneur.

Lors des lixiviations en présence de FeCl₂, le pH des solutions est de 6,2 quel que soit le verre étudié et par conséquent les phénomènes d'interdiffusion sont plus importants qu'en eau initialement pure où le pH était de 9,2 environ. Les échanges ioniques Na⁺/H⁺ sont plus importants en présence de FeCl₂ et induisent une forte hydratation du réseau vitreux, ce qui favorise l'hydrolyse. De plus, le départ des ions Na⁺ facilité par le caractère acide de la solution peut provoquer un changement de coordination du Fe dans la pellicule d'altération et provoquer une déstabilisation de celle-ci. Cependant cette hypothèse n'a pas pu être démontrée par les caractérisations du solide. En effet, la SDL montre même une rétention du Na dans le gel d'altération mais ne permet pas de déterminer si sa présence est due à la compensation de charge d'entités FeO4 ou si le Na est intégré en position interfolliaire dans des silicates de Fe qui ont précipité dans le gel d'altération. De plus, les caractérisations du solide ont mis en évidence la précipitation de silicate de Fe au cours de l'altération. Il s'agit de phyllosilicate de la famille des smectites tri-octaédriques, dont la composition a pu être déterminée par SDL. Le silicates obtenus sont de la même famille que ceux obtenus lors de l'altération d'un verre IO en présence de FeCl₂ en solution (Arena, 2016). Cependant contrairement aux résultats acquis pour le verre IO, la précipitation de silicate de Fe n'est pas la réaction limitante du processus d'altération des verres étudiés. En effet, les réactions limitantes sont l'hydrolyse du réseau et la formation de la couche passivante qui conduit la cinétique d'altération du verre F0 à tendre vers un plateau. La précipitation des silicates de Fe en solution dépend du flux de Si provenant de la dissolution du verre. Les expériences réalisées sur les verres F3 et I0 montrent que des cations Fe²⁺ semblent pénétrer dans le gel d'altération. La conséquence de ceci peut être la précipitation de phyllosilicates qui, en consommant le Si de la solution porale, peuvent ralentir la densification du gel.

Dans l'expérience menée par Arena (Arena, 2016) le pH de la solution est basique lors de l'ajout de FeCl₂, ce qui favorise la précipitation de silicate de Fe. Dans notre étude, le pH est tamponné à 6,2 suite à la précipitation des silicates de Fe dès le début de l'altération. Il en résulte une altération moins importante dans le cas d'IOF-FR que dans l'expérience HA car le caractère acide de la solution ne favorise pas la précipitation de silicate de Fe. Enfin ces

résultats montrent aussi que l'altération des verres F3, F9 et I0 est trop faible et ne permet pas d'augmenter le pH de la solution qui est imposé par la précipitation des silicates de Fe formés.

Pour conclure, les effets du Fe, selon qu'il provient du verre ou de la solution, sur l'altération de verre ont été déterminés mais les résultats obtenus sont différents de ceux observés pour l'altération de verre SON68 en condition de stockage. Les mécanismes d'altération décrits sur le système simple étudié ne sont pas transposables au verre SON68. En effet, Fe est retenu dans des sites octaédriques dans la pellicule d'altération du verre SON68 (Pelegrin et al., 2010; Ricol, 1995) alors qu'il est retenu dans des sites tétraédriques dans nos verres simples. De plus les cations Fe²⁺ ne semblent pas avoir d'effet sur l'altération des verres simples. Ce résultat est différent de ceux obtenus lors d'expérience intégrale d'altération de verre où la présence de Fe en solution, au travers de la précipitation de silicate de Fe, ne permet pas l'atteinte de saturation en Si de la solution lixiviante (Burger et al., 2013; Dillmann et al., 2016). Enfin le pH des expériences en solution de FeCl₂ est de 6,2, valeur très différente de celle attendu (pH 8,5) en condition de stockage (ANDRA, 2005).

Chapitre V – Etude structurale de verres altérés

L'étude structurale de pellicules d'altération obtenues par altération à cœur de grains de verre sera présentée dans ce chapitre. D'abord, des expériences d'altération de verre en eau initialement pure et en solution de FeCl₂ ont été réalisées pour obtenir des matériaux majoritairement constitués de couches et produits d'altération. L'objectif de cette altération à cœur est ainsi de minimiser le signal spectroscopique provenant de reliquats de verre sain. Ensuite les grains de verre altérés ont été caractérisés par MEB et DRX afin de vérifier si les verres sont altérés à cœur et déterminer la nature des produits d'altération. Enfin les échantillons ont été caractérisés par spectroscopies XANES et EXAFS aux seuils K du Fe et du Si. Ces caractérisations ont pour but d'obtenir des informations sur l'environnement local à courte distance de ces éléments dans la pellicule d'altération.

1. EXPERIENCES D'ALTERATION A CŒUR DES VERRES

1.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les altérations à cœur (AC) ont été effectuées pour chaque verre en eau initialement pure et en solution de FeCl₂. L'évolution de l'altération a été suivie par mesure de la concentration en B en solution [B]. L'ensemble des essais d'altération à cœur sont récapitulés dans le Tableau 18.

Référence	Solution	рН	Température (°C)	S/V (cm ⁻¹)
F0E-AC	Eau désionisée	libre	50	16
F0F-AC	FeCl ₂	libre	50	15
F3E-AC	Eau désionisée	libre	50	15
F3F-AC	FeCl ₂	libre	50	15
F9E-AC	Eau désionisée	libre	50	16
F9F-AC	FeCl ₂	libre	50	16

Tableau 18. Récapitulatif des expériences d'altération à cœur.

Comme expliqué au Chapitre 4, des renouvellements de solution ont été effectués à différentes échéances afin d'obtenir des quantités de verre altéré importantes sur des temps raisonnables (moins d'un an). Le Tableau 19 résume les renouvellements de solution effectués au cours des expériences. Le fait de renouveler la solution a permis d'éviter la saturation rapide du milieu en Si et ainsi retarder la chute de la vitesse d'altération.

Référence	Nombre de renouvellement	Echéances du renouvellement (jours)
F0E-AC	7	42, 77, 101, 128, 143, 150, 169
F0F-AC	1	132
F3E-AC	7	132, 167, 191, 197, 205, 218, 233
F3F-AC	0	-
F9E-AC	7	15, 29, 37, 56, 64, 77, 86
F9F-AC	3	15, 29, 37

Tableau 19. Récapitulatif des renouvellements de solution effectués au cours des expériences d'altération à cœur.

1.2 ANALYSE DES SOLUTIONS

Les mesures de l'altération à cœur reposent sur l'analyse de B relâché en solution car le B est un traceur de l'altération du verre (Scheetz et al., 1985). Le pourcentage de verre altéré (%VA) a été calculé avec l'équation (E3) (Chapitre 3) et est présenté en fonction du temps d'expérience sur la Figure 62. La concentration en bore utilisée pour le calcul des %VA tient compte des renouvellements, le calcul de la nouvelle concentration après renouvellement est décrit en Annexe II.



Figure 62. Evolution des pourcentages de verre altéré %VA en fonction du temps pour les différentes expériences à 50°C avec $S/V = 15 \text{ cm}^{-1}$.

L'analyse de solution indique que l'altération des verres n'est pas totale pour la plupart des expériences. Cependant, la profondeur maximale d'analyses en mode TEY est de 100 nm (*cf.* Chapitre 4) et le calcul d'épaisseur de couche altérée (Tableau 20) montre une épaisseur de verre altéré largement supérieure à cette valeur. Les analyses en mode TEY ne seront

donc pas affectées par la présence de verre sain. En ce qui concerne les spectres XAS enregistrés en mode FY ou en mode transmission, ce sont surtout les échantillons F3E et F3F qui sont concernés par la présence de verre sain. Toutefois, le signal de ces deux échantillons proviendra majoritairement de la couche altérée car il n'y a que 25% maximum de verre sain dans ces deux échantillons.

Référence	Epaisseur de verre altéré calculée (nm)	%VA-AC	%VA-FR
F0E-AC	2451	97	10
F0F-AC	2164	83	21
F3E-AC	1513	83	13
F3F-AC	1308	75	23
F9E-AC	656	80	5
F9F-AC	2130	100	16

Tableau 20. Epaisseur de verre altéré et pourcentage de verre sain calculés pour les différents échantillons

L'analyse des solutions montre que le verre F0 est altéré plus rapidement que le verre F3, ce qui est en accord avec les résultats discutés au Chapitre 4. Les renouvellements de solutions maintiennent un écart à la saturation en Si des solutions altérantes, ce qui fait que le verre F0, qui est plus sensible aux phénomènes d'hydrolyse que le verre F3, est le plus altéré. En effet, comme démontré au Chapitre 4, le Fe à un rôle bénéfique lors du régime de vitesse initiale V₀ car il est formateur du réseau vitreux et réduit la dépolymérisation du réseau. Cependant le verre F9 est le verre qui est le plus rapidement altéré car les renouvellements de solution ont été réalisés plus fréquemment que pour les autres verres (Tableau 19). On peut alors supposer que ces renouvellements fréquents ont maintenu des conditions de sous-saturation importante du gel vis-à-vis de la solution, et n'ont pas permis la formation d'une couche d'altération dense. Le verre serait alors plus sensible aux phénomènes d'hydratation et d'hydrolyse car la diffusion de l'eau dans la couche d'altération serait facilitée par rapport aux couches d'altération formées sur les autres verres. De plus, la comparaison des pourcentages de verre altéré finaux calculés pour les expériences AC (appelés %VA-AC) avec ceux calculés à 180 jours (temps moyen des expériences AC) pour les expériences à plus fort progrès de réaction (appelés %VA-FR), décrites au Chapitre 4, montre un écart important entre le %VA-AC et le %VA-FR. Ceci indique que les verres se sont bien altérés plus rapidement dans le cas des expériences AC et peut mettre en cause la représentativité des pellicules d'altération formées par altération à cœur.

Les expériences d'altération à cœur des verres ont donc permis d'obtenir des échantillons constitués essentiellement d'une pellicule d'altération et d'un résidu de verre sain plus ou moins important (maximum 25%). Des caractérisations des échantillons altérés par MEB et DRX ont été effectuées afin de déterminer la nature de la pellicule d'altération.

2. CARACTERISATION DE LA PELLICULE D'ALTERATION PAR MEB ET DRX

2.1 OBSERVATIONS DES ÉCHANTILLONS ALTÉRÉS PAR MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée afin d'acquérir des images des pellicules d'altération. Les images ont été acquises sur section polie de poudre de verre altéré.

La Figure 63, obtenue sur de la poudre de F0F-AC, montre la présence de deux couches d'altération à la surface de l'échantillon ce qui est en accord avec les expériences de cinétique d'altération (Chapitre 4). Le spectre EDS acquis au centre du grain de verre altéré montre la présence de Na et une absence de Fe dans cette partie de l'échantillon, ce qui indique la présence de verre sain car le Na n'est généralement pas retenu dans la pellicule d'altération du verre F0 (Jégou, 1998). Ce résultat confirme la présence de verre non altéré déduite des analyses de solutions de cet échantillon. La pellicule d'altération est constituée de deux couches, une couche A au contact du verre sain et une couche B plus externe. Ces couches étant assez fines (moins de 1 µm), il n'est pas possible de déterminer leur nature et leur composition par MEB.



Figure 63. Image acquise par MEB d'un grain de verre altéré F0F-AC et spectre EDS acquis au centre de l'échantillon. Les pointillés délimitent les différentes interfaces observées sur le grain de verre. Le cercle rouge représente le spot du pointé EDS.

La Figure 64 présente l'image obtenu par MEB de grains de verre altérés F3E-AC. Comme suggéré par l'analyse des solutions, les grains de verre ne sont pas totalement altérés. Une seule couche d'altération est visible en surface du grain de verre altéré. Le contraste électronique entre cette pellicule d'altération et le verre sain est faible, rendant difficile la localisation de l'interface entre verre sain et verre altéré (des tirets ont été rajoutés pour faciliter l'observation). Comme pour l'échantillon F0F-AC, ces observations sont en accord avec celles réalisées lors des expériences de cinétique d'altération de ce verre en eau initialement pure (Chapitre 4).



Figure 64. Image acquise par MEB de grains de verre altérés F3E-AC Les pointillés correspondent aux différentes interfaces observées sur le grain de verre.

La Figure 65 présente une image MEB d'un grain de verre altéré F3F-AC. Comme pour F0F-AC, la pellicule d'altération de F3F-AC est constituée d'une couche A (au contact du verre) et d'une couche B (externe). Ces observations sont aussi en accord avec ceux du Chapitre 4.



Figure 65. Image acquise par MEB de grains de verre altérés F3F-AC Les pointillés correspondent aux différentes interfaces observées sur le grain de verre.

L'observation de grains de verre F9E-AC par MEB (Figure 66) montre que la pellicule d'altération n'est constituée que d'une seule couche. Par ailleurs les grains de verres sont entourés de composés qui semblent avoir le même aspect que la pellicule d'altération. Cependant il n'est pas possible de dire au travers de ces observations si ces composés sont des phases secondaires précipitées en solution ou s'il s'agit de morceaux de pellicule

d'altération arrachés lors de la préparation de l'échantillon. Il est à noter que les plus gros grains de verre sont en majorité constitués de verre sain alors que l'analyse des solutions (Tableau 20) indique la présence globale de seulement 20% de verre sain dans l'échantillon F9E-AC.



Figure 66. Image acquise par MEB de grains de verre altérés F9E-AC. Les pointillés correspondent aux différentes interfaces observées sur le grain de verre.

Enfin la Figure 67 présente une image acquise par MEB de F9F-AC et deux spectres EDS acquis sur deux zones de l'échantillon.

Les observations par MEB de F9F-AC montrent la présence de grains qui ne sont pas constitués de plusieurs couches. L'analyse de solution indique que pour cet échantillon, le verre est totalement altéré. Les grains observés peuvent donc correspondre uniquement à du verre altéré. Cependant un spectre EDS a été acquis (Spot 1) sur un grain et montre la présence de Na dans sa composition ce qui semble indiquer que ces grains sont constitués de verre sain. Un spectre EDS a aussi été acquis sur la zone dense (Spot 2) et montre cette fois-ci une absence de Na dans cette couche. Celle-ci semble être constituée de phases précipitées lors de l'altération du verre. Il semblerait donc que, contrairement à ce qui est suggéré par les analyses en solution, l'altération du verre ne soit pas complète dans cette expérience, tout du moins pour les grains les plus gros. Ceci peut s'expliquer par les incertitudes sur le dosage de B.



Figure 67. Image acquise par MEB de grains de verre altérés F9F-AC.

En conclusion, les images obtenues par MEB sont en accord avec l'analyse de solution. En effet, il est observé que les grains de verres ne sont pas entièrement altérés comme suggérer par l'analyse de solution. Hormis le cas de F9F-AC, les grains de verre altérés en solution de FeCl₂ sont constitués de deux couches d'altération successive. Pour les verres altérés en eau initialement pure, une seule couche d'altération est observée par MEB. Ces résultats sont en accord avec les pellicules d'altération formées dans les expériences de cinétique d'altération à plus fort progrès de réaction (Chapitre 4).

2.2 RÉSULTATS DES ANALYSES DRX

La DRX a été utilisée afin de déterminer s'il y a eu précipitation de phases cristallines sur les échantillons au cours des altérations à cœur. La Figure 68 présente les différents diffractogrammes acquis sur les échantillons altérés. Les diagrammes de diffractions des rayons X obtenus sur les échantillons F0F-AC, F3E-AC, F3F-AC et F9E-AC montrent la présence de phyllosilicates de la famille des smectites trioctaédriques. Les silicates de Fe indexés sont équivalents en termes de structure à ceux obtenus dans les expériences en régime de vitesse résiduel en solution de FeCl₂ (Chapitre 4). Il convient de noter que les phyllosilicates obtenus sont de la même nature que ceux obtenus lors de l'altération d'un verre I0 en solution de FeCl₂ (Arena, 2016) (silicate_HA). Cependant les pics de diffraction des silicates_HA obtenus dans cette étude précédente sont légèrement décalés par rapport à ceux observés pour nos échantillons, indiquant quelques différences structurales. Ce

résultat n'est pas étonnant car les silicates_HA formés en présence de verre I0 contiennent de l'AI qui s'intègre en site tétraédrique et octaédrique en lieu et place des Fe. II est donc possible de suggérer, par analogie des résultats obtenus dans le Chapitre 4 où une couche de phyllosilicates de Fe est observée en surface des grains de verre altérés en solution de FeCl₂, que la couche de surface B observée sur les échantillons altérés F0F-AC et F3F-AC correspond à une couche de silicate de Fe.

Le diffractogramme pour l'échantillon F9F-AC est différent de ceux des autres échantillons de verre altéré en solution FeCl₂. En effet, celui-ci montre la présence d'akaganeite (β -FeO(OH,CI)) qui est un oxyhydroxyde de Fe incorporant des ions Cl⁻. Le renouvellement fréquent de la solution d'altération peut expliquer la formation de ce solide. En effet, le pH de la solution altérante FeCl₂ est acide et les phénomènes d'interdiffusion sont donc favorisés (Bunker, 1994). Ainsi le départ en solution de groupement de Fe est facilité. Les groupements de Fe hydraté vont donc réagir avec les ions Cl⁻ en solution pour former du β -FeO(OH,Cl) (Reguer, 2005).

Finalement, les diffractogrammes présentent également quelques pics (indexés en noir sur la Figure 68) correspondant à une phase qui n'a pas pu être identifiée.



Figure 68. Diagrammes de diffraction des échantillons de verre altérés et d'un phyllosilicate silicate de Fe obtenu par Arena et al. (Arena, 2016).

En conclusion, la pellicule d'altération formée en eau initialement pure est constituée d'une seule couche alors que dans le cas de solution de FeCl₂, deux couches sont présentes. Comme lors des expériences de cinétique présentant une faible quantité de verre altéré (Chapitre 4), ces deux couches correspondraient à un gel interne issu de l'altération du verre et à une couche externe de phyllosilicates de Fe. Des analyses de spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées aux seuils K du Fe et de Si afin d'obtenir des informations sur la spéciation et l'environnement local de ces deux éléments.

3. ANALYSES STRUCTURALES PAR XAS AU SEUIL K DU FE

Au terme des expériences d'altération à cœur, plusieurs types d'échantillons ont été obtenus. Les différents échantillons et l'objectif associé à leur analyse sont recensés dans le Tableau 21. Pour rappel, les signaux ont été obtenus avec deux modes d'analyse (Figure 69) :

- (1) Analyse par détection de fluorescence ou Fluorescence Yield (FY), où la globalité de l'échantillon est analysée.
- (2) Analyse par détection d'électrons ou Total Electron Yield (TEY) où seulement l'extrême surface de l'échantillon est analysée (100 nm maximum). Ainsi dans le cas des échantillons F0F-AC et F3F-AC, seule la couche de silicate de surface est analysé avec ce mode d'acquisition.





suivant le mode d'acquisition des spectres XAS.

		échantillons	Objectif	
	Verre sain	F3	Obtenir des caractéristiques spectrales de	
	vono oum	F9	référence pour différents types d'environnement	
Déférences	Goethite	α-FeOOH	de Fe dans les solides, notamment ^[4] Fe(III) (verres), ^[6] Fe(III) (goethite) et ^[6] Fe(II) (diopside),	
References	Diopside	$CaMg_{0,9}Fe_{0,1}Si_2O_6$		
	Phyllosilicate de Fe	Silicate_HA	Comparaison des signaux obtenus avec ceux d'un silicate de Fe dont la nature et la structure sont déjà connues.	
		F0Eads-AC	Déterminer si le Fe adsorbé à la surface d'un gel émet un signal différent du Fe incorporé lors de la formation de la pellicule d'altération.	
Echantillons		F0F-AC		
expérimentaux Verre alté	Verre altéré	F3E-AC	Dâle de Fe dens la structure des nellieules	
		F3F-AC	Role de Fe dans la structure des pellicules d'altération et rôle de sa provenance.	
		F9E-AC		
		F9F-AC		

Tableau 21. Récapitulatif des différents échantillons analysés et description de l'objectif de leur analyse.

Dans un premier temps, les résultats de spectroscopie XANES seront exposés afin d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation et la coordinance du Fe dans les échantillons. Dans un second temps, l'environnement local du Fe sera exploré par l'analyse des spectres EXAFS.

3.1 ANALYSE DES SPECTRES XANES

L'analyse du pré-seuil du spectre d'absorption des rayons X permet l'étude du degré d'oxydation et de la coordinance du Fe. La procédure d'analyse du pré-seuil utilisée est celle proposée par Wilke *et al.* (Wilke et al., 2001; Wilke et al., 2004).

3.1.1 Construction d'un diagramme Aire vs. Centroïde à partir de donnée de référence

A partir de l'analyse de spectre XANES, et notamment du pré-seuil, de composés de référence, il est possible de construire un diagramme Aire *vs.* Centroïde, appelé par la suite variogramme suivant la méthode décrite par Wilke et *al.,* (Wilke et al., 2001).

Pour extraire le pré-seuil, une ligne de base du spectre d'absorption a été modélisée en utilisant une fonction Spline puis soustraite du spectre total (Figure 70a). Le pré-seuil est ensuite décomposé en deux contributions modélisées par des fonctions pseudo-Voigt (Figure 70b). Ce nombre de contributions a été choisi comme étant le nombre minimum de contributions nécessaires à la modélisation de l'enveloppe globale du pré-seuil. Ces modélisations ont été réalisées à l'aide du logiciel Fityk. L'aire du pré-seuil et la position de son centroïde (*i. e.* le barycentre des différentes contributions utilisées pour ajuster le

spectre) ont été obtenues. Wilke et al., (Wilke et al., 2001) montrent que la position du centroïde du pré-seuil renseigne sur le degré d'oxydation (DO) du Fe dans les échantillons et l'aire de l'enveloppe du pré-seuil sur sa coordinance. A partir des données (aires et centroïdes) acquises sur des composés de référence, il est possible de construire le variogramme qui sera borné par ces données de références.

Les échantillons de référence destinés à établir les bornes du variogramme sont les verres sains comme références de Fe³⁺ tétracoordonné (^[4]Fe(III)), la goethite comme référence de Fe³⁺ hexacoordonné (^[6]Fe(III)) et une diopside modifiée (substitution de Mg²⁺ par Fe²⁺) comme référence de Fe²⁺ hexacoordonné (^[6]Fe(II)). Aucune référence de Fe²⁺ tétracoordonné (^[4]Fe(II)) n'a pu être analysée durant le temps d'expérience alloué sur LUCIA. Toutefois, la construction du diagramme de Wilke reste possible à l'aide de seulement trois bornes définies de manière expérimentale, la 4^{ème} étant construite en extrapolant les données publiées par Wilke *et al.* (Wilke et al., 2001; Wilke et al., 2004).



Figure 70. Spectre d'absorption X normalisé de goethite ; (a) soustraction de la ligne de base afin d'extraire le spectre du pré-seuil et (b) spectre du pré-seuil ajusté numériquement via deux contributions.



Figure 71. Variogramme borné par les composés de référence sur lequel ont été placés les échantillons altérés (volume = données FY et surface = données TEY).

3.1.2 Etudes du degré d'oxydation du Fe

Les résultats obtenus sur les différents échantillons de verre altéré montrent que la position du centroïde est systématiquement proche de 7114 eV. Ceci indique que Fe dans ces échantillons est à l'état d'oxydation +III. Ce résultat est inattendu pour les expériences réalisées en solution FeCl₂. En effet ces expériences ont été conduites en conditions anoxiques (boîte à gant sous atmosphère N₂). La présence de Fe²⁺ était attendue car des analyses des solutions altérantes par spectroscopie UV-visible⁵ avaient montré la présence de Fe²⁺ en solution (observation des complexes rouges de Fe²⁺ ayant réagi avec la phénantroline lors du dosage). Ces résultats montrent que le Fe s'intègre dans la pellicule d'altération au degré d'oxydation +III, qu'il provienne de la solution (Fe²⁺) ou du verre (Fe³⁺). Le fréquent renouvellement de solution peut expliquer que les échantillons soient uniquement sous forme Fe³⁺. En effet, le renouvellement des solutions peut permettre l'apport d'O₂ dissous, et ce malgré un bullage à l'argon de ces solutions. L'oxydation d'ions Fe²⁺ intégrés en site octaédrique dans des phyllosilicates peut alors se produire, comme déjà observé pour des smectites oxydées en présence d'O₂ (Wilson et al., 2006).

Contrairement aux autres expériences, les données obtenues sur l'échantillon F0Eads-AC indiquent la présence de Fe²⁺. Dans cet d'échantillon, le Fe est adsorbé à la surface et non intégré au sein de la structure du gel formé lors de la lixiviation du verre. Les deux points de F0Eads-AC présentés sur la Figure 71 ne correspondent pas à une analyse de surface (TEY) ou de volume (FY) comme pour les autres échantillons mais à deux analyses effectuées en mode FY à deux moments différents. Le point • correspond aux données du pré-seuil obtenues lors de l'acquisition des spectres EXAFS des échantillons. Le pré-seuil obtenu à partir d'un spectre EXAFS est moins bien résolu en énergie que celui obtenu à partir d'un spectre XANES mais cela n'a pas de conséquence sur son positionnement en énergie. L'acquisition de ce spectre a été réalisée en premier (analyse 1). Le point \circ correspond à l'analyse du spectre acquis lors des mesures ultérieures dédiées à l'analyse XANES des échantillons (analyse 2). Cette acquisition a été effectuée deux jours après celle du point •. Il est important de noter que l'échantillon a été conservé à l'atmosphère de la pièce entre les deux acquisitions, ce qui a pu conduire à une oxydation du Fe adsorbé. De fait, l'évolution de la position du pré-seuil montre bien une oxydation du Fe adsorbé entre les deux analyses. En supposant que le DO de Fe évolue linéairement entre la borne ^[6]Fe²⁺ et la borne [6]Fe³⁺, une approximation du rapport Fe²⁺/Fe³⁺peut être réalisée. Un rapport Fe²⁺/Fe³⁺ de 75/25 est obtenu pour l'analyse 1 alors que qu'un rapport Fe²⁺/Fe³⁺ de 50/50 est obtenu pour l'analyse 2. Ces rapports montrent que 25% du Fe²⁺ s'est oxydé en l'espace de deux jours. Ainsi ce résultat montre qu'il y a eu soit une oxydation des ions Fe²⁺ présents dans la pellicule d'altération soit le Fe n'est intégré dans la pellicule d'altération uniquement qu'au DO +III.

De plus, l'échantillon silicate_HA obtenu par (Arena, 2016) a aussi été analysé et le Fe est uniquement au degré d'oxydation +III. Ce résultat est cohérent car cet échantillon a été stocké hors boîte à gant avant analyse.

⁵ Comme dit au Chapitre 2, le principe de l'analyse de la concentration en Fe d'une solution par spectroscopie UV-visible utilise la réaction entre le \mathbf{Fe}^{2+} et la molécule de phénanthroline pour former un complexe rouge dosable par photométrie.

3.1.3 Etudes du nombre de coordination

Il est possible d'estimer le nombre de coordination (appelé CN) de Fe présent dans chaque échantillon au travers de l'analyse du pré-seuil. En effet, le CN est dépendant de l'aire et de la forme du pré-seuil et évolue linéairement entre les points de référence ^[4]Fe et ^[6]Fe pour un rapport Fe(II)/Fe(III) constant (Wilke et al., 2001). Il est alors possible d'obtenir le CN des échantillons en connaissant l'aire totale du pré-seuil suivant l'équation (E7). Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 22.

		% ^[4] Fe	% ^[6] Fe	CN
	FY	19	81	5,6 ± 0,6
FUF-AC	TEY	21	79	5,6 ± 0,6
E3E-AC	FY	70	30	4,6 ± 0,5
F3E-AC	TEY	51	49	5,0 ± 0,5
	FY	29	71	5,4 ± 0,5
F3F-AC	TEY	23	77	5,5 ± 0,6
	FY	37	63	5,3 ± 0,5
F9E-AC	TEY	22	78	5,6 ± 0,6
EQE-AC	FY	26	74	5,5 ± 0,6
	TEY	6	94	5,9 ± 0,6
Silicate HA	FY	19	81	5,6 ± 0,6
	TEY	17	83	5,7 ± 0,6

 Tableau 22.
 Tableau récapitulatif du nombre de coordination du Fe (CN) et pourcentage de Fe en coordinence 4 et en coordinence 6 dans les différents échantillons.

Les résultats acquis sur l'échantillon F0F-AC montre un CN équivalent pour l'analyse sur tout le volume de l'échantillon (FY) et celle de surface (TEY). Pour rappel, F0F-AC est constitué d'une pellicule d'altération composée de deux couches et le signal TEY ne peut correspondre qu'à la couche B de surface car celle-ci à une épaisseur supérieure à 100 nm. Le même CN déterminé par les deux types d'analyse peut être expliqué par diverses hypothèses :

- (1) le Fe est présent uniquement dans la couche de surface (couche B),
- (2) le Fe occupe les mêmes sites dans la couche interne et dans la couche externe,
- (3) le Fe est présent dans la couche interne sous une configuration différente de la couche externe mais en quantité insuffisante pour avoir une influence sur le signal FY, qui serait dominé par la contribution de la couche B.

Les propositions (1) et (3) sont compatibles avec les résultats du Chapitre 4 sur des échantillons de verre F0 altéré en solution FeCl₂. En effet, ces résultats ont montré que la très grande majorité du Fe incorporé dans les couches altérées de F0 formées par lixiviation en présence de solution FeCl₂ est présent dans la couche de surface (couche B). Les résultats DRX ont montré par ailleurs que le Fe est présent sous forme de phyllosilicates de Fe pour F0F-AC. Le CN et le rapport ^[4]Fe/^[6]Fe obtenus pour F0F-AC sont équivalents à ceux

déterminés sur le silicate_HA. Il semblerait ainsi que la majeure partie du Fe soit intégrée en site octaédrique dans les phyllosilicates tandis que l'autre partie occupe des sites tétraédriques. Le Fe en site tétraédrique dans les phyllosilicates est peu recensé dans la littérature mais leur présence a déjà été observés dans des smectites (Manceau et al., 2000; Stucki, 2006) et dans les phyllosilicates de type cronstedtite (Geiger et al., 1983).

Pour résumer, les différentes caractérisations ont permis de montrer que l'altération du verre dans l'expérience F0F-AC conduit à la formation de deux couches d'altération. La très grande majorité du Fe est présent dans la couche externe dans des sites octaédriques sous forme de phyllosilicate de Fe de type smectite tri-octaédrique. La couche d'altération interne serait composée de SiO₂ avec éventuellement un peu de Fe. La Figure 72 représente schématiquement les deux couches formées lors de l'altération de verre F0 en présence d'une solution de FeCl₂.



Figure 72. Schéma représentant un grain de verre altéré F0F-AC

Pour l'échantillon F3E-AC, les CN obtenus en FY et TEY sont différents. La mesure faite sur tout le volume de l'échantillon (FY) indique que le Fe est en majorité en coordinance quatre. Etant donné qu'une fraction du verre de ces échantillons est non altéré, le fort taux de ^[4]Fe peut alors correspondre à la contribution du verre sain. Pour le vérifier, il est possible de recalculer la proportion de ^[4]Fe présent dans la couche d'altération en supposant qu'il reste 17% de verre sain résiduel (Tableau 20). En effet, le Fe est uniquement sous forme ^[4]Fe dans le verre sain, la teneur réelle de ^[4]Fe dans la pellicule d'altération est obtenue en retranchant la part de ^[4]Fe présent dans le verre au taux de ^[4]Fe déterminé par analyse du pré-seuil. Ainsi le rapport ^[4]Fe/^[6]Fe corrigé de 53/47 est obtenu pour le Fe présent dans la pellicule d'altération. Ce rapport est identique à celui déterminé par mesure TEY dans lequel le verre sain résiduel n'est pas analysé et montre que Fe occupe les mêmes sites dans les deux couches altérées A et B.

L'analyse limitée à la couche d'altération de surface (TEY) donne des taux de ^[4]Fe et de ^[6]Fe égaux pour F3E-AC. L'analyse DRX de cet échantillon montre que des phyllosilicates de Fe ont précipité au cours de l'expérience, avec la même structure que dans F0F-AC. Cependant, en dépit de cette même structure, les CN moyens déterminés sont différents pour F3E-AC et F0F-AC. Le plus fort taux de ^[4]Fe pour F3E-AC peut provenir de l'intégration du Fe en site tétraédrique dans le gel d'altération. Ceci serait en accord avec les observations faites lors des expériences de cinétiques d'altération du verre F3 en eau

initialement pure (Chapitre 4). En effet il a été déterminé que le Fe est intégré sous forme FeO_4^- avec compensation du déficit de charge par des ions Na⁺ dans la pellicule d'altération. Cependant F3E-AC présente en plus des silicates de Fe, ce qui peut expliquer la présence de ^[6]Fe. Ainsi en supposant que tout le ^[6]Fe obtenu pour cet échantillon correspond au signal des silicates de Fe et en prenant un rapport moyen de ^[4]Fe/^[6]Fe de 20/80 (déterminé sur silicate_HA et F0F-AC), il est possible d'estimer la proportion réelle de Fe retenu dans le gel d'altération (*%gel*) ou dans le silicate de Fe de la couche d'altération (*%SiFe*) à l'aide des équations (E8) et (E9).

$$\% gel = \%[4] Fe_{tot} - \frac{\%[6] Fe_{tot} \times \%[4] Fe_{SiFe}}{\%[6] Fe_{SiFe}}$$
(E8),
$$\% SiFe = 1 - \% gel$$
(E9),

avec %[4]Fe _{tot} le taux de ^[4]Fe mesuré sur F3E-AC, %[6]Fe _{tot} le taux de ^[6]Fe mesuré sur F3E-AC, %[4]Fe _{SiFe} le taux de ^[4]Fe dans les silicates et %[6]Fe _{SiFe} le taux de ^[6]Fe dans les silicates, tous deux obtenus à l'aide des données de silicate_HA et F0F-AC.

Les valeurs obtenues pour les mesures TEY sont recensées dans le Tableau 23. Ces valeurs indiquent que le Fe présent en surface de l'échantillon altéré est localisé majoritairement dans les silicates de Fe, en accord avec l'observation de ces solides en surface de la couche B.

	TEY
%gel	37
%silicate	63

Tableau 23. Pourcentage de Fe estimé par calcul présent dans le gel d'altération et dans les phyllosilicates de Fe.

La Figure 73 est une représentation des grains de verre altéré de F3E-AC.



Figure 73. Schéma représentant un grain de verre altéré F3E-AC dont la constitution de la pellicule d'altération n'est pas entièrement définie.

Les analyses FY et TEY sont aussi différentes pour F3F-AC et montrent un taux de ^[4]Fe supérieur dans le cas de l'analyse sur tout le volume de l'échantillon. Ceci peut être dû aux contributions du Fe provenant du verre sain restant et/ou de la couche interne d'altération. L'analyse TEY donne pour la couche externe un rapport ^[4]Fe/^[6]Fe proche de celui déterminé pour F0F-AC, c'est-à-dire 20/80. Ceci n'est pas étonnant étant donné que la nature et la structure des phyllosilicates sont similaires d'après les résultats DRX. La Figure 74 est une représentation des grains de verre altéré de F3F-AC.



Figure 74. Schéma représentant un grain de verre altéré F3F-AC dont la constitution de la pellicule d'altération n'est pas entièrement définie.

Les résultats de F9E-AC indique un taux de ^[4]Fe sur tout le volume de l'échantillon supérieur à celui mesuré en surface. Encore une fois cette contribution peut être attribuée au Fe dans le verre sain résiduel, ou au Fe retenu sous forme FeO₄⁻ dans le gel d'altération. Le signal TEY montre un rapport ^[4]Fe/^[6]Fe équivalent à celui déterminé en TEY pour F0F-AC et F3F-AC. L'image MEB de l'échantillon F9E-AC (Figure 66) montre la présence de précipités entourant les grains de verre altéré. Ces précipités peuvent être les phyllosilicates de Fe mis en évidence par DRX. La Figure 75 est une représentation des grains de verre altéré de F9E-AC.


Figure 75. Schéma représentant un grain de verre altéré F9E-AC dont la constitution de la pellicule d'altération n'est pas entièrement définie.

Les résultats acquis sur F9F-AC par FY montrent la présence de ^[4]Fe. Comme pour F3F-AC le Fe en coordinance quatre peut être dû au Fe présent dans le verre sain et/ou dans le gel d'altération. L'analyse de surface indique que le Fe est hexacoordoné, ceci est en accord avec les résultats DRX qui indiquent la présence d'akaganeite pour cet échantillon. En effet, dans β-FeOOH le Fe est uniquement en site octaédrique (Reguer, 2005). La Figure 76 est une représentation schématique des grains de verre altéré de F9F-AC. Le spectre EDS du spot 2 (Figure 67) semble montrer la présence de Si dans les phases entourant les grains de verre, il est possible d'imaginer la présence de silicate de Fe compte tenu des résultats acquis sur les autres expériences. Cependant si leur présence est réelle, il n'est pas possible de définir leur nature.



Figure 76. Schéma représentant un grain de verre altéré F9F-AC dont la constitution de la pellicule d'altération n'est pas entièrement définie.

Pour conclure, l'analyse des pré-pics des spectres XANES des échantillons a montré que le Fe dans les échantillons de verre altéré est uniquement au degré d'oxydation +III. Ce résultat suggère que le Fe apporté en solution s'est oxydé de manière quantitative en dépit des précautions prises pour éviter cette oxydation (expériences réalisées en boîte à gants). De plus l'analyse du pré-seuil a permis de déterminer la coordinance du Fe dans les échantillons. De manière générale, les résultats DRX ont montré qu'il y a eu précipitation de phyllosilicates de Fe lors de l'altération des verres. Les caractérisations par XANES ont montré que dans les phyllosilicates 20% des atomes de Fe occupent des sites tétraédriques et 80% occupent des sites octaédriques. Cependant ces analyses n'ont pas permis de déterminer la spéciation et la coordinance du Fe dans le gel d'altération interne à cause des résidus de verre non altéré restant.

3.2 ANALYSES DES SPECTRES EXAFS

Les analyses des spectres EXAFS permettent d'obtenir des informations sur l'environnement local du Fe dans les échantillons. La procédure de traitement des spectres d'absorption est expliquée au Chapitre 3.

3.2.1 Analyses des spectres EXAFS de l'échantillon F0F-AC

La Figure 77 présente les spectres EXAFS de l'échantillon F0F-AC acquis au seuil K du Fe en mode FY et TEY ainsi que les spectres EXAFS de goethite (oxy-hydroxyde de Fe) et de silicate_HA (phyllosilicate de Fe). Les spectres de F0F-AC acquis en mode FY et TEY présentent une même allure car les fréquences des oscillations sont identiques, la principale différence étant une intensité plus importante de celles situées à 9,5 et 10,5 Å⁻¹ pour le spectre F0F_FY. Ils sont de plus similaires au spectre de silicate_HA mais différents du spectre de goethite. Ces résultats montrent que le Fe dans l'échantillon F0F-AC est dans un environnement silicaté et non sous forme d'oxy-hydroxyde. Ceci est en accord avec les résultats précédemment présentés qui indiquaient que le Fe est présent dans la couche de surface sous forme de phyllosilicate de Fe. Les oscillations plus intenses observées à 9,5 et 10,5 Å⁻¹ sur le spectre F0F-FY indiquent la présence d'un nombre d'atomes lourds en seconds voisins de Fe plus important que dans F0F_TEY. Pour le verre altéré F0F-AC, ces atomes lourds ne peuvent être que Fe.



Figure 77. Spectres EXAFS au seuil K de Fe du verre F0 altéré en présence de FeCl₂ et de deux matériaux de référence qui sont la goethite et le silicate_HA.

La transformée de Fourier (TF) des spectres EXAFS permet d'obtenir une fonction de distribution radiale des distances entre l'atome absorbeur, qui est l'atome de Fe dans le cas présent, et les atomes retro-diffuseur. La Figure 78 présente la TF (a) et la TF inverse (b) des spectres EXAFS obtenus en mode FY et TEY sur l'échantillon F0F-AC. La TF inverse a été calculée entre 1,3 et 3,3 Å. Les distances observées sur les TF sont décalées par rapport aux distances cristallographiques du fait des déphasages dus aux interactions coulombiennes du photoélectron lors des phénomènes de diffusion.

Figure 78. Transformée de Fourier (TF) (a) et TF inverse (b) des spectres EXAFS en $k^3.\chi(k)$ de l'échantillon F0F-AC.

Les TF présentées sur la Figure 78a montrent la présence de deux pics. Le premier pic se situe à 1,5 Å et correspond aux premiers voisins. Le deuxième pic est observé à environ 2,7 Å et correspond aux seconds voisins. Afin de reconstruire l'enveloppe des TF et les spectres EXAFS, une modélisation a été effectuée à partir de chemins de diffusion théoriques calculés avec le logiciel FEFF en utilisant la structure d'un silicate contenant du Fe, la fluorbuergerite, de composition NaFe³⁺₃Al₆(BO₃)₃Si₆O₁₈(O,F,OH)₄. L'ajustement des TF a été réalisé à l'aide du logiciel Artemis (N. M. Ravel and Newville, 2005). Les spectres expérimentaux ont été ajustés à l'aide de trois paramètres structuraux par couche atomique: N, R et σ^2 . N est le nombre d'atomes et est directement dépendant de l'intensité du pic de la TF. R est la distance interatomique entre Fe et la couche voisine. Enfin, le facteur de Debye-Waller σ^2 est un facteur qui est sensible au désordre de la structure, plus celui-ci est élevé, plus la distribution des distances autour de la distance moyenne est élevée. Les valeurs des paramètres obtenus par ajustement des spectres sont regroupés dans le Tableau 24.

	F0F_FY	F0F_TEY
ΔE_0 (eV)	-3,3	-3,6
N _{O1}	$3,9 \pm 0,7$	$3,9 \pm 0,8$
R ₀₁ (Å)	$1,99 \pm 0,01$	1,99 ± 0,01
σ² ₀₁ .10 ⁻³ (Å ⁻²)	$5,9 \pm 0,4$	9,4 ± 3
N _{O2}	$1,8 \pm 0,3$	1,5 ± 2,11
R ₀₂ (Å)	$2,16 \pm 0,02$	$2,13 \pm 0,02$
σ² _{O2} .10 ⁻³ (Å ⁻²)	5,8 ± 1,4	$9,4 \pm 3,3$
Ntoto	5,7 ± 0,5	5,4 ± 2,8
NFe ₁	$0,5 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,7$
RFe₁ (Å)	$3,08 \pm 0,02$	3,08 ± 0,01
σ²Fe ₁ .10 ⁻³ (Å ⁻²)	$2,5 \pm 0,9$	6,1 ± 4,2
NFe ₂	1,6 ± 1,1	0,8 ± 1,1
RFe₂ (Å)	$3,40 \pm 0,03$	$3,39 \pm 0,02$
$\sigma^{2}Fe_{2}.10^{-3}$ (Å ⁻²)	$2,5 \pm 0,9$	6,1 ± 4,2
Ntot _{Fe}	2,1 ± 1,4	1,6 ± 1,8
NSi	3,2 ± 2,1	2,6 ± 2,5
RSi (Å)	$3,38 \pm 0,05$	$3,36 \pm 0,14$
σ²Si .10 ⁻³ (Å ⁻²)	3,5 ± 1,1	$6,0 \pm 4,9$

Tableau 24. Paramètres structuraux obtenus par ajustement des spectres EXAFS de l'échantillon F0F-AC où N est le nombre d'atome, R la distance interatomique (Å⁻¹) et σ^2 le facteur de Debye-Waller (Å⁻²).

Deux contributions Fe-O ont été nécessaires pour ajuster le pic associé à la première sphère de coordination. Le nombre total d'atomes O correspond à la coordinance du Fe et les résultats obtenus sont en accord avec le CN moyen déterminé par analyse du pré-seuil des spectres XANES (Tableau 22). Il est vu dans la littérature que les distances Fe-O déterminées dans l'échantillon F0F-AC (~2,0 Å) correspondent à du Fe en site octaédrique, notamment dans des phyllosilicates (Finck et al., 2015). Cependant, deux couches Fe-O ont dû être introduites pour reproduire correctement le signal de la première couche atomique autour de Fe dans l'échantillon F0F-AC, contrairement aux différentes modélisations de phyllosilicates recensées dans la littérature (Baker and Strawn, 2012; Vantelon et al., 2003) qui ne nécessitent qu'une seule distance Fe-O. Des essais d'ajustement ont été réalisés en utilisant qu'une seule distance Fe-O mais les valeurs de σ^2 obtenue étaient trop élevées pour avoir un sens physique. A noter que le nombre de premiers voisins déterminé par EXAFS est en accord avec le CN moyen de ces échantillons déterminés par analyse du pré-seuil (Tableau 22).

Plusieurs chemins de diffusion ont été utilisés afin de modéliser correctement les spectres expérimentaux. Ainsi, deux liaisons Fe-O-Fe (Fe1 et Fe2) et une liaison Fe-O-Si (Si) ont été prises en compte pour simuler la seconde sphère de coordination de Fe. La seconde sphère de coordination contient deux types de site de Fe à des distances de 3,08 et 3,40 Å. Afin d'obtenir une bonne modélisation du spectre expérimental, une contribution associée au Si a dû être rajoutée, se situant à une distance de 3,37 Å, valeur identique à la seconde distance Fe-O-Fe. Il faut noter que sur les TF des spectres, le maximum du pic correspondant au second voisin est situé 2,7 Å. Cependant la contribution correspondant à ce maximum après correction du déphasage (Fe1) n'est pas la contribution majeure des seconds voisins Fe dans le cas de l'analyse en FY. Cette apparente incohérence peut s'expliquer par l'incertitude très importante associée aux valeurs de NFe1 et NFe2. De plus, il est également possible que les sites occupés par Fe soient très distordus, ce qui conduirait à des intensités de rétrodiffusion plus faibles ou bien que les phases et amplitudes de diffusion du photoélectron associées aux deux distances Fe-O-Fe extraites de la fluor-buergerite ne soient pas pertinentes pour simuler la seconde sphère de coordination du Fe dans l'échantillon F0F-AC. Les valeurs de σ^2 associées à Fe et Si ont une valeur de l'ordre du 10⁻³, ce qui indique que la structure est relativement ordonnée autour des atomes de Fe. Par ailleurs, les paramètres structuraux correspondants aux première et seconde sphères de coordination de Fe sont identiques, aux incertitudes près, pour F0F_FY et F0F_TEY. Ceci montre que le Fe incorporé dans les deux couches formées par l'altération du verre F0 en présence de FeCl₂ présente un environnement local à courte distance identique dans ces deux couches.

3.2.2 Analyses des spectres EXAFS des échantillons altérés du verre F3

La Figure 79 présente les spectres EXAFS acquis au seuil K de Fe en mode FY et TEY du verre F3, des échantillons F3E et F3F (hormis F3F_FY, le spectre EXAFS n'a pas pu être traité dû à un problème survenu lors de l'acquisition du spectre) ainsi que les spectres de la goethite et de silicate_HA. La comparaison des spectres EXAFS montre une différence entre celui du verre sain et ceux des verres altérés. Le spectre de F3E-AC_FY ressemble à une combinaison de celui du verre sain et de ceux acquis en mode TEY, ce qui indique que la contribution du verre sain dans le signal FY n'est pas négligeable, ce qui est cohérent avec la présence de 20% de verre sain dans l'échantillon F3E-AC. Les spectres TEY de F3E et F3F sont quant à eux proches de silicate_HA et différents de celui de la goethite. Ceci est en accord avec les résultats DRX qui indiquent la présence de silicate de Fe ayant une structure proche de silicate_HA sur les échantillons F3E et F3F.

Figure 79. Spectres EXAFS au seuil K de Fe du verre sain F3, du verre F3 altéré en présence d'eau et de FeCl₂ et de deux matériaux de référence qui sont la goethite et le silicate_HA.

Les TF des spectres EXAFS des échantillons de F3 sont représentées sur la Figure 80. Chacun des spectres présentent un pic à 1,5 Å qui correspond comme dans le cas de F0F-AC, aux premiers voisins et correspond à la première sphère de coordination du Fe qui est constituée d'atomes d'oxygène. Hormis sur la TF du spectre du verre F3 sain, une deuxième contribution est observée à 2,7 Å et correspond aux seconds voisins. Ce pic à 2,7 Å est de plus forte intensité pour le spectre TEY de F3E que dans la TF du spectre FY. Ceci est dû au fait que dans le spectre TEY, l'analyse est réalisée en surface, on s'affranchit donc des contributions liées au verre sain résiduel. La présence de second voisin sur la TF de F3E-AC_FY suggère que la majorité du signal provient de la couche altérée et non du verre sain. Cependant le pic à une forme et une intensité différente entre les spectres F3E-AC_TEY et F3F-AC_TEY. Ceci suggère que l'environnement local de Fe dans les phyllosilicates est sensiblement différent entre les deux échantillons.

L'ajustement des TF et des spectres EXAFS à partir de données théoriques a aussi été réalisé suivant la même méthode utilisée pour F0F-AC.

Figure 80. Transformée de Fourier (TF) (a) et TF inverse (b) des spectres EXAFS en $k^3.\chi(k)$ des échantillons du verre F3.

Les valeurs des paramètres structuraux obtenus par ajustement des spectres sont regroupées dans le Tableau 25.

	F3_verre	F3E_FY	F3E_TEY	F3F_TEY
ΔE_0 (eV)	-9,7	-4,8	-2, 7	-2,8
N _{O1}	$3,8 \pm 0,8$	$3,8 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,3$
R ₀₁ (Å)	1,89	1,90 ± 0,01	1,98 ± 0,07	1,99 ± 0,004
σ² ₀₁ .10 ⁻³ (Å ⁻²)	4,5	$7,5 \pm 0,8$	$8,7 \pm 0,7$	$6,6 \pm 0,7$
N _{O2}		$1,4 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,9$	1,4 ± 0,8
R ₀₂ (Å)		$2,09 \pm 0,02$	2,10 ± 0,1	2,16 ± 0,02
$\sigma^{2}_{O2}.10^{-3}$ (Å ⁻²)		$6,4 \pm 2,0$	21 ± 7,5	8,0 ± 2,9
Ntoto	3,8 ± 0,8	5,2 ± 0,7	5,2 ± 1,1	5,2 ± 1,1
NFe ₁		$0,7 \pm 0,5$	1,7 ± 0,3	1,3 ± 0,6
RFe₁ (Å)		3,11 ± 0,03	$3,07 \pm 0,008$	$3,08 \pm 0,01$
σ²Fe ₁ .10 ⁻³ (Å ⁻²)		1,3 ± 1,0	$4,1 \pm 0,6$	7,1 ± 3,0
NFe ₂		$1,4 \pm 0,8$	$0,4 \pm 0,7$	1,5 ± 2,1
RFe ₂ (Å)		$3,29 \pm 0,04$	$3,41 \pm 0,08$	$3,34 \pm 0,02$
σ ² Fe ₂ .10 ⁻³ (Å ⁻²)		$2,2 \pm 0,7$	1,6 ± 1,9	$5,3 \pm 9,7$
Ntot _{Fe}	0,0	2,1 ± 1,3	2,1 ± 1,0	2,8 ± 2,7
NSi		3,4 ± 1,9	1,5 ± 1, 6	2,5 ± 2,3
RSi (Å)		$3,27 \pm 0,06$	$3,37 \pm 0,09$	$3,34 \pm 0,02$
σ²Si.10 ⁻³ (Å ⁻²)		4,9 ± 1,4	1,9 ± 0,2	3,1 ± 5,6

Tableau 25. Récapitulatif des valeurs des paramètres structuraux obtenues par ajustement
des spectres EXAFS du verre sain F3 et des différents verres F3 altérés où N est le nombre
d'atome, R la distance interatomique et σ^2 le facteur de Debye-Waller.

Les résultats indiquent un changement de coordination du Fe entre le verre sain et les échantillons altérés. Le CN du Fe augmente lors de l'altération du verre ce qui est en accord avec les résultats obtenus par analyse du pré-seuil (Tableau 22). De plus le nombre de premiers voisins déterminé par EXAFS est, à l'erreur près, équivalent au CN moyen déterminé par analyse du pré-seuil. La distance Fe-O déterminée sur le verre sain (1,89 Å) est cohérente avec les valeurs recensées dans la littérature dans des verres borosilicatés (Pelegrin, 2000; Pelegrin et al., 2010). Cette distance augmente dans les échantillons altérés. La distance moyenne de Fe-O déterminée sur les analyses TEY (2,05 Å). Ceci indique que dans le cas de l'analyse du volume total de F3E-AC, il y a bien une contribution non négligeable du verre sain ou de Fe en site tétraédrique qui tend à réduire la distance moyenne de Fe-O. Ceci est aussi en accord avec l'analyse du pré-seuil qui indique que sur le volume globale de l'échantillon F3E-FY, le Fe est majoritairement en coordinence quatre.

Concernant les seconds voisins, les distances Fe-O-Fe et Fe-O-Si ainsi que les valeurs de σ^2 obtenues à partir des spectres TEY sont similaires à ceux de F0F-AC. Ce résultat est en accord avec les analyses DRX (Figure 68) qui indiquent la présence de phyllosilicates de Fe de même structure en surface de F0F-AC, F3E-AC et F3F-AC. Les distances des seconds voisins pour F3E-FY sont toutes plus faibles que celles obtenues en TEY. Ceci est attribué à la présence plus importante de ^[4]Fe vis-à-vis du ^[6]Fe, ce qui entraine des distances plus courtes comme vu pour les premiers voisins.

3.2.3 Analyses des spectres EXAFS des échantillons altérés du verre F9

La Figure 81 présente les spectres EXAFS acquis au seuil K de Fe en mode FY et TEY du verre F9, des échantillons F9E et F9F (hormis F9E_FY, le spectre EXAFS n'a pas pu être traité dû à un problème survenu lors de l'acquisition de spectre) ainsi que les spectres de la goethite et de silicate_HA. Comme pour les spectres du verre F3, les spectres EXAFS des échantillons altérés sont différents de celui du verre sain et sont proches de celui de silicate_HA. Compte tenu des résultats DRX de l'échantillon F9F-AC, il était plutôt attendu que les spectres EXAFS de cet échantillon aient une allure proche de la goethite et non du silicate_HA. En effet, l'akaganeite détectée par DRX est, comme la goethite, un oxyhydroxyde de Fe. La forme du spectre EXAFS renseigne donc qu'il y a présence d'un silicate de Fe qui semble proche de silicate_HA en plus de l'akaganeite.

Figure 81. Spectres EXAFS au seuil K de Fe du verre sain F9, du verre F9 altéré en présence d'eau et de FeCl₂ et de deux matériaux de référence qui sont la goethite et le silicate_HA.

Les TF des spectres EXAFS des échantillons de F9 sont représentées sur la Figure 82. Chacun des spectres présentent un pic à 1,5 Å, comme dans le cas de F0F-AC et des échantillons de F3, qui correspond à la première sphère de coordination du Fe constituée d'atomes d'oxygène. Comme dans le cas de F3, une deuxième contribution est observée à 2,7 Å et correspond aux seconds voisins pour les échantillons altérés. Dans le cas du verre sain, cette contribution n'est pas observée. Le pic à une forme et une intensité similaire pour chacune des TF des échantillons altérés. Ceci suggère que l'environnement local de Fe dans la pellicule d'altération est sensiblement identique dans les échantillons altérés.

L'ajustement des TF et des spectres EXAFS à partir de données théoriques a aussi été réalisé suivant la même méthode utilisée pour F0F-AC.

Figure 82. Transformée de Fourier (TF) (a) et TF inverse (b) des spectres EXAFS en $k^3 \cdot \chi(k)$ des échantillons du verre F9.

Les différents paramètres utilisés pour la modélisation du spectre sont regroupés dans le Tableau 26.

	F9_verre	F9E_TEY	F9F_FY	F9F_TEY
ΔE_0 (eV)	-9,7	-6,16	-4,89	-5,52
N ₀₁	$3,8 \pm 0,8$	$4,3 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,3$
R ₀₁ (Å)	1,89 ± 0,004	1,98 ± 0,003	1,98 ± 0,004	$1,99 \pm 0,004$
σ² ₀₁ .10 ⁻³ (Å ⁻²)	4,5 ± 1,2	$8,5 \pm 0,6$	$9,3 \pm 0,5$	$9,4 \pm 0,7$
N _{O2}		$1,2 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,8$
R ₀₂ (Å)		$2,15 \pm 0,02$	$2,19 \pm 0,02$	$2,19 \pm 0,02$
$\sigma^{2}_{O2}.10^{-3}$ (Å ⁻²)		10 ± 3,2	12 ± 1,9	1,2 ± 2,9
Ntoto	3,8 ± 0,8	5,5 ± 0,9	6,2 ± 0,5	5,6 ± 1,1
NFe1		$0,9 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,6$
RFe₁ (Å)		$3,03 \pm 0,01$	$3,03 \pm 0,003$	$3,03 \pm 0,01$
$\sigma^{2}Fe_{1}.10^{-3}$ (Å ⁻²)		6,6 ± 1,0	$7,3 \pm 0,4$	$3,4 \pm 3,0$
NFe ₂		$0,2 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	1,5 ± 2,1
RFe ₂ (Å)		$3,45 \pm 0,05$	$3,39 \pm 0,004$	$3,43 \pm 0,02$
σ ² Fe ₂ .10 ⁻³ (Å ⁻²)		1,3 ± 8,3	$3,8 \pm 0,5$	$5,9 \pm 9,7$
Ntot _{Fe}	0,00	1,1 ± 1,4	2,8 ± 0,2	3,4 ± 2,7
NSi		1,4 ± 1,9	1,4 ± 0,2	3,5 ± 2,3
RSi (Å)		$3,30 \pm 0,03$	3,38 ± 0,01	$3,40 \pm 0,02$
σ²Si.10 ⁻³ (Å ⁻²)		$32 \pm 5,6$	$2,7 \pm 0,9$	3,1 ± 5,6

Tableau 26. Récapitulatif des valeurs des paramètres structuraux obtenues par ajustement des spectres EXAFS du verre sain F9 et des différents verres F9 altérés où N est le nombre d'atome, R la distance interatomique et σ² le facteur de Debye-Waller.

Comme dans le cas de F3, les résultats indiquent un changement de coordination du Fe entre le verre sain et les échantillons altérés. Le CN du Fe augmente lors de l'altération du verre ce qui est en accord avec les résultats obtenus par analyse du pré-seuil (Tableau 22). De plus le nombre de premiers voisins déterminé par EXAFS est, à l'erreur près, équivalent au CN moyen de ces échantillons déterminés par analyse du pré-seuil. La distance Fe-O déterminée sur le verre sain (1,89 Å) est cohérente avec les valeurs recensées dans la littérature dans des verres borosilicatés (Pelegrin, 2000; Pelegrin et al., 2010). Cette distance est à la même que celle déterminée sur le verre sain F3 ce qui indique que l'augmentation de la teneur en Fe ne change pas les distance Fe-O. Cependant, cette distance augmente dans les échantillons altérés

Concernant les seconds voisins, les distances Fe-O-Fe et Fe-O-Si ainsi que les valeurs de σ^2 obtenues à partir des spectres des échantillons altérés sont similaires à ceux de F0F-AC. Ce résultat est en accord avec les analyses DRX (Figure 68) qui indiquent la présence de phyllosilicates de Fe de même structure en surface de F0F-AC et de, F9E-AC. Pour F9F-AC,

ce résultat semble bien indiquer la présence d'un phyllosilicate de Fe en plus de l'akaganeite. Dans le cas de F9E_TEY, le nombre de seconds voisins est très faible, ceci peut être dû à une distribution plus grande des distances des seconds voisins ou que le Fe est dans des sites distordus. Ceci peut aussi montrer que les phases et amplitudes de rétrodiffusion du photoélectron pour les chemins de diffusion Fe-O-Fe et Fe-O-Si du composé modèle ne sont pas adaptées à cet échantillon.

4. ANALYSES STRUCTURALES PAR XAS AU SEUIL K DU SILICIUM

Comme pour les analyses au seuil K du Fe, deux modes d'acquisition des spectres ont été utilisés, à savoir le mode FY et le mode TEY, pour sonder différentes épaisseurs des échantillons (Figure 69) au seuil K du Si.

Comme observé sur la Figure 83, les spectres d'absorption acquis en mode TEY (références incluses) présentent tous un pic à 2029 eV. Celui-ci est attribué au seuil M4 de Os. Etant donné que ce seuil est aussi observé sur les matériaux de référence, notamment le diopside (qui a été fourni comme référence par la ligne LUCIA), la présence de Os sur les échantillons ne peut pas venir d'une contamination survenu lors des expériences ou de la préparation des échantillons en laboratoire. La présence de ce seuil viendrait d'une pollution interne à la ligne de lumière. La position de ce seuil rend impossible le traitement des spectres EXAFS acquis en TEY. Cependant l'analyse des spectres XANES reste possible sur un domaine relativement étendu (jusqu'à environ 1820 eV). Concernant les spectres acquis en FY, le seuil M4 de Os n'est observé sur aucun spectre, ce qui rend possible l'analyse des spectres EXAFS.

Figure 83. Spectre d'absorption X de F0E-AC_TEY au seuil K de Si. Présence du seuil M4 de Os à 2029 eV.

4.1 ANALYSE DES SPECTRES XANES

La Figure 84 compare les spectres XANES normalisés acquis en modes TEY et FY du verre F0 sain. Ces deux spectres présentent tous deux un pic principal à 1845 eV correspondant au seuil d'absorption au seuil K de Si.

On peut noter cependant que l'amplitude relative du pic à 1845 eV est bien moindre pour le spectre acquis en FY comparé au spectre TEY. Cette différence est à relier au phénomène d'auto-absorption pouvant affecter les spectres enregistrés par fluorescence (Koningsberger and Prins, 1988; Zschech et al., 1992). En effet, l'analyse se faisant sur tout le volume de l'échantillon, les photons émis par fluorescence peuvent être réabsorbés par le matériau avant de pouvoir s'échapper de l'échantillon. Le coefficient d'absorption µ est directement proportionnel au nombre de photons fluorescents libérés par l'échantillon, les phénomènes d'auto-absorption vont avoir pour conséquence de réduire l'intensité des pics du XANES. L'analyse des spectres TEY permet d'éviter des procédures hasardeuses de correction de l'auto-absorption du à la faible distance parcourue par les électrons pour s'échapper de l'échantillon par rapport aux analyses FY. C'est pourquoi il a été décidé par la suite de ne discuter que des résultats acquis en TEY. Les spectres XANES obtenus par FY sont néanmoins disponibles en Annexe IV.

Figure 84. Spectres XANES au seuil K de Si du verre F0 non altéré acquis en FY et TEY.

Le spectre XANES au seuil K du Si présente plusieurs pics et épaulements associés aux différentes transitions énergétiques (Li et al., 1993; Li et al., 1994). L'identification de ces contributions est présentée sur la Figure 85 pour deux spectres d'échantillons de référence. Le premier est la silice amorphe SiO₂am dans lequel Si est en site tétraédrique dans un réseau amorphe. Le second est le silicate_HA qui est un phyllosilicate de Fe où le Si est aussi en site tétraédrique mais cette fois-ci dans un réseau cristallisé.

Figure 85 : Spectre XANES de SiO₂am et de silicate_HA au seuil K du Si. Décomposition de ces spectres en plusieurs pics.

La Figure 85 montre la présence d'un épaulement à 1844,8 eV sur le spectre de silicate_HA contrairement au spectre de SiO₂am. D'après (Andrini et al., 2017; Li et al., 1993; Li et al., 1994), cet épaulement, qui sera appelé pic A, correspond à la transition Si 1s \rightarrow a1 (Si 3s-3p) qui est interdite par les règles de sélection des transitions électroniques, c'est pourquoi ce pic est absent dans la majorité des cas. La présence du pic A est attribuée à la présence de distorsion dans le réseau ou à une augmentation du nombre de coordination.

Le pic à 1846,6 eV, appelé pic C, est le seuil d'absorption du Si et correspond à une transition Si 1s \rightarrow t2 (Si 3p-3s) qui est autorisée par les règle de sélection, cette contribution a donc une forte intensité. La position de ce pic renseigne sur le degré de polymérisation et sur la coordinance du Si dans le réseau. Li et *al.* (Li et al., 1995) observent de manière général que plus le réseau est polymérisé, plus la position du pic C sera à une haute énergie. Ainsi pour les échantillons silicate_HA et SiO₂am, de telles valeurs indiquent que le Si est sous forme de Si⁴⁺ et tétracoordonné (Li et al., 1993). Il y a cependant un léger décalage entre les seuils d'absorption des deux échantillons, ceci peut être expliqué par le fait que la complexité de la structure cristalline et la présence d'autres cations peuvent aussi influer sur la position de ce pic pour silicate_HA.

Deux pics à 1850,6 et à 1857 eV, appelés respectivement pics D et F, sont observés sur le spectre de silicate_HA et ne le sont pas sur le spectre de SiO₂am. Ces pics sont attribués aux phénomènes de diffusion multiple au sein du réseau. Plus ces pics sont intenses et plus le réseau est ordonné à moyenne et grande distance. L'absence des pics D et F dans le cas de SiO₂am est cohérente avec l'absence de structure cristalline à longue distance, alors que leur présence dans le cas de silicate_HA est compatible avec une structure cristalline ordonnée à moyenne et longue distance.

Enfin, pour les deux spectres, il est observé deux bosses à 1854 et 1864,4 eV, appelées respectivement pic E et G, qui sont associées respectivement à des transitions électroniques

Si 1s \rightarrow e (3d-3p) et Si 1s \rightarrow t2 (3d-3p) caractérisées par un état Si 3d vide (Dehmer, 1972). Leur présence est caractéristique de Si tétracoordonné et d'un réseau faiblement ordonné à moyenne et longue distance (Levelut et al., 2001). Leur présence est en accord avec la position du pic A à 1846,6 eV.

Les spectres XANES des grains de verre altérés ont été traité de la même manière que présentée ci-dessus.

4.1.1 Analyses des spectres XANES des échantillons obtenu sur le verre F0

La Figure 86 présente les spectres XANES au seuil K du Si des échantillons du verre F0. Il est évident que les spectres des échantillons altérés diffèrent de ceux du verre sain. En effet, le pic E est observé pour les spectres de F0E-AC et F0Eads-AC et ne l'est pas pour le verre sain, indiquant que le réseau devient plus ordonée à moyenne et longue distance dans ces deux échantillons. La superposition des spectres de F0E-AC et F0Eads-AC et F0Eads-AC avec celui de SiO₂am montrent que les trois sont similaires (Figure 87). Ceci suggère que l'environnement de Si dans la pellicule d'altération formée en surface du verre F0 est comparable à celle de Si dans SiO₂ amorphe.

Figure 86. Spectres XANES acquis au seuil K de Si sur le verre sain F0 et les grains de verre altéré F0E-AC, F0Eads-AC et F0F-AC.

Les plus grosses variations par rapport au verre sain surviennent pour l'échantillon F0F-AC. En effet, on observe la présence des pics D et F qui sont synonymes de phénomène de diffusion multiple et donc de réseau cristallin ordonné à moyenne et longue distance. De plus, le pic E n'est plus observé. Ces résultats montrent qu'en surface de l'échantillon, l'environnement de Si est ordonné à courte distance. Ces observations sont en accord avec les résultats DRX (Figure 68) qui indiquent la présence de phyllosilicates de Fe de même structure que les silicate_HA. Pour confirmer ce résultat, les spectres XANES de F0F-AC et de silicate_HA ont été comparés (Figure 87b) et ils apparaissent identiques.

Figure 87. Spectres XANES au seuil K de Si acquis sur les grains de verre altéré F0E-AC, F0Eads-AC et SiO₂am (a) et de F0F-AC, F3F-AC et silicate_HA (b).

4.1.2 Analyses des spectres XANES des échantillons obtenu sur le verre F3

La Figure 88 présente les spectres XANES au seuil K du Si des échantillons du verre F3. Comme pour les échantillons de verre altéré obtenu sur le verre F0, le spectre du verre F3 non altéré est différent de ceux obtenus pour les gels d'altération. Ainsi le pic F apparait sur les spectres des échantillons altérés et est plus important pour F3E-AC. Ceci indique que le Si est dans un environnement plus ordonné pour cet échantillon que dans F3F-AC. De plus, le spectre de F3F-AC est identique à celui silicate_HA et F0F-AC, en accord avec les résultats DRX (Figure 68).

Figure 88. Spectres XANES au seuil K de Si acquis sur le verre sain F3 et les grains de verre altéré F3E-AC et de F3F-AC.

4.1.3 Analyses des spectres XANES des échantillons obtenu sur le verre F9

Les spectres des échantillons altérés du verre F9 sont aussi différents de celui du verre sain, comme dans le cas des autres verres. Les pics D et F sont plus important pour F9E-AC que pour F9F-AC ce qui indique un réseau plus ordonné à moyenne et longue distance. La forme des spectres XANES de F9E-AC et F9F-AC est comparable à celle de silicate_HA. Cela indique la présence de silicate de Fe pour les deux échantillons. La présence de silicate de Fe a été observée par DRX pour F9E-AC (Figure 68). Pour F9F-AC, seul l'akaganéite a été détecté par DRX, mais l'analyse du spectre EXAFS au seuil K du Fe acquis en mode TEY suggérait la présence de silicate de Fe (Figure 82). L'analyse du XANES au seuil K du Si semble confirmer leur présence.

Figure 89. Spectres XANES au seuil K de Si acquis sur le verre sain F9 et les grains de verre altéré F9E-AC et de F9F-AC.

4.2 ANALYSE DES SPECTRES EXAFS

Dans cette partie, seuls les spectres obtenus par FY seront traités car la présence du seuil M4 de Os empêche tout traitement des spectres TEY. Cependant les phénomènes d'autoabsorption énoncés au §4.1 auront pour conséquence de diminuer l'intensité des spectres EXAFS.

L'analyse des spectres EXAFS des différents échantillons (Figure 90) montre dans un premier temps des spectres similaires pour SiO₂am et silicate_HA, ce qui indique que l'environnement local à courte distance ne semble pas différent lorsque le Si est dans un environnement amorphe ou cristallisé. Par ailleurs, chacun des spectres expérimentaux acquis sont semblables, quel que soit l'échantillon analysé.

Figure 90. Spectres EXAFS au seuil K de Si acquis sur les échantillons du verre F0 (a), F3 (b) et F9 (c). Les spectres de SiO₂ amorphe et de silicate_HA sont aussi présentés.

Les transformées de fourrier (TF) des signaux EXAFS en $k^3.\chi(k)$ sont reportées sur la Figure 91. Les TF obtenues sur chacun des échantillons présentent un pic à 1,32 Å. Ce pic correspond à la contribution liée aux premiers voisins de Si dans les échantillons. Les résultats ne montrent pas de signal au-delà de la première couche d'oxygènes. Compte tenu des similarités des spectres expérimentaux avec ceux de SiO₂am et silicate_HA, il est attendu que ces premiers voisins soient des O au nombre de quatre. La distance obtenue sur la Figure 90 n'est pas corrigée du déphasage dû aux interactions coulombiennes du photoélectron avec l'atome diffuseur. La modélisation des spectres va permettre d'obtenir la distance réelle de Si-O. Les modélisations ont été réalisées en prenant des chemins de diffusion théoriques calculés à partir de SiO₂am. L'ensemble des paramètres utilisés pour la modélisation des spectres est présenté dans le Tableau 27.

Figure 91. TF des spectres EXAFS en k^3 . $\chi(k)$ des échantillons obtenus avec les verres F0 (a), F3 (b) et F9 (c).

L'ajustement des TF montre que Si est bien coordonné à 4 O avec une longueur moyenne de 1,62 Å pour la liaison Si-O (Henderson, 1995; Li et al., 1994). Ceci confirme que le Si est présent sous forme de tétraèdres dans tous les échantillons analysés (verre sain, gel d'altération ou silicate de Fe).

Chapitre 5 -	Etude	structurale de verres	s altérés
--------------	-------	-----------------------	-----------

	SiO2am	F0_verre	F0E	F0F	F0Eads
ΔE_0 (eV)	8,7	7,1	9,1	9,0	8,2
N _{O1}	$3,7 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,2$
R ₀₁ (Å)	1,62 ± 0,01	1,62 ± 0,01	$1,62 \pm 0,01$	1,63 ± 0,04	$1,62 \pm 0,01$
σ² ₀₁ .10 ⁻³ (Å ⁻²)	$1,0 \pm 0,4$	1,7 ± 0,6	1,5 ± 0,7	1,1 ± 0,8	$1,2 \pm 0,8$

	F3_verre	F3E	F3F
ΔE_0 (eV)	7,7	8,9	9,0
N _{O1}	$3,7 \pm 0,7$	$3,4 \pm 1,6$	$3,4 \pm 0,6$
R ₀₁ (Å)	1,62 ± 0,01	$1,62 \pm 0,01$	$1,62 \pm 0,01$
$\sigma^{2}_{O1}.10^{-3}$ (Å ⁻²)	$3,2 \pm 0,8$	0,6 ± 1,6	1,6 ± 1,0
	F9_verre	F9E	F9F
ΔE_0 (eV)	7,9	12,2	7,7
N _{O1}	$3,2 \pm 0,5$	$4,3 \pm 0,2$	4,1 ± 1,9
R ₀₁ (Å)	1,63 ± 0,05	$1,65 \pm 0,01$	1,63 ± 0,01
σ² ₀₁ .10 ⁻³ (Å ⁻²)	0,4 ± 1,0	$2,3 \pm 0,3$	$2,2 \pm 2,6$

Tableau 27. Tableaux récapitulatif des paramètres structuraux utilisés pour la modélisation des spectres EXAFS des échantillons obtenus sur les verres F0, F3 et F9 où N est le nombre d'atome, R la distance interatomique et σ² le facteur de Debye-Waller.

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas d'effet de la teneur en Fe dans le verre sur les distances Si-O, comme cela a été observé précédemment avec les distances Fe-O. Peu de différences sont observées pour les échantillons altérés hormis dans le cas de F9E, la forte teneur en Fe dans l'échantillon altéré pouvant conduire à une distance Si-O et à un σ^2 plus élevés. L'incorporation de Fe dans le gel pourrait induire des contraintes dans le réseau silicaté, qui se traduit par une plus grande distorsion des sites Si.

De plus, il n'y a pas d'influence du Fe lorsqu'il provient de la solution, ce qui pourrait indiquer un mécanisme d'incorporation du Fe différent selon qu'il vient du verre ou bien de la solution. En conclusion, les analyses structurales des échantillons au seuil K du Si ont permis de confirmer les résultats DRX montrant la présence de silicate de Fe en surface des échantillons altérés en solution de FeCl₂. Ces silicate de Fe semblent comparables à ceux formés lors de l'altération d'un verre IO en solution de FeCl₂ (Arena, 2016). Les résultats XANES ont aussi permis de détecter leur présence dans l'échantillon F9F-AC mais les silicates de Fe n'ont pas pu être détectés par DRX car leur signal est surement trop faible par rapport au signal de l'akaganeite. Le gel d'altération formé en surface du verre F0 semble avoir une structure locale semblable à celle de la silice amorphe. Ces résultats ont permis aussi de démontrer que dans le cas de l'expérience F0Eads-AC, le Fe contenu dans l'échantillon n'est pas intégré à la structure du gel d'altération mais adsorbé à sa surface.

5. COMPARAISON AVEC LES EXPERIENCES D'ALTERATION EN REGIME DE VITESSE RESIDUELLE

Les caractérisations structurales effectuées sur les verres altérés montrent que les couches d'altération formées en surface des verres contenant du Fe sont, dans certains cas, similaires à celles obtenues lors des expériences à fort progrès de réaction (appelée expérience FR, Chapitre 4). L'altération du verre F0 en eau initialement pure conduit à la formation d'une couche d'altération de surface constituée de SiO₂ (après le départ congruent de B et Na). Les analyses au seuil K du Si ont permis de mettre en évidence que cette couche présente une structure faiblement ordonnée. La pellicule d'altération formée sur le verre F0 en présence de FeCl₂ est aussi identique pour les expériences AC et FR. Cette pellicule est constituée d'une couche interne contenant très peu de Fe et une couche externe contenant des phyllosilicates de Fe. Cependant le degré d'oxydation (DO) du Fe dans les silicates formés pendant les expériences AC (appelés silicate-AC) diffère de celui des silicates de Fe formés lors des expériences FR (silicate-FR). En effet, dans les expériences AC, le Fe présent dans les phyllosilicates de Fe est uniquement au DO +III alors que le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ obtenu par XPS dans les silicate-FR est de 80/20. Ce rapport n'est pas sans rappeler le rapport ^[6]Fe/^[4]Fe déterminé sur silicate-AC (Tableau 22). Il est possible que dans le cas de silicate-AC, le Fe intégré en site octaédrique se soit oxydé au cours de l'expérience. En effet les renouvellements de solution ont apporté de l'O₂ dissous et les échantillons ont été conservés à l'air libre entre les analyses XANES et EXAFS, ce qui peut conduire à l'oxydation du Fe présent en sites octaédriques dans des silicates (Wilson et al., 2006).

Concernant l'altération en eau initialement pure du verre F3, une unique couche d'altération est observée par MEB pour les expériences AC et FR. Les expériences FR suggèrent que le Fe dans cette couche est présent uniquement sous forme FeO₄⁻ avec compensation du déficit de charge par des ions Na⁺ alors que les études structurales montrent la présence de silicate de Fe en plus du gel d'altération. La différence de S/V peut expliquer la précipitation de silicate de Fe en grande quantité. En effet dans l'expérience FR, le fort S/V (200 cm⁻¹) permet une saturation rapide du milieu permettant la formation d'une couche de gel par des phénomènes de recondensation du Si aqueux pouvant être passivante. Le Fe pourrait ainsi être relâché plus difficilement. Pour l'expérience AC, le S/V est bien plus faible (15 cm⁻¹), la saturation en Si de la solution est donc moins rapide que pour l'expérience FR. Les

phénomènes de recondensation menant à la formation du gel d'altération sont donc moins rapides, le Fe peut être plus facilement relâché en solution et réagir avec le Si pour former les phyllosilicates de Fe. De plus, l'expérience AC a subi plusieurs renouvellements de solution ce qui a favorisé l'hydrolyse et les réactions d'échange ioniques, favorisant le relâchement de Fe en solution car la solution renouvelée n'est plus saturée en Si.

La couche d'altération formée sur le verre F3 lixivié en présence de FeCl₂ pour l'expérience AC est similaire à celle formée dans les expériences à fort progrès de réaction. En effet, la pellicule d'altération est constituée pour les deux types d'expériences de deux couches, une couche interne associée au gel d'altération et une couche externe qui est composée de silicate de Fe. Les silicates de Fe formés pour les expériences AC et FR ont la même structure et, comme dans le cas du verre F0, le Fe dans les phyllosilicates formés dans l'expérience AC est nettement plus oxydé que celui s'incorporant lors des expériences FR.

Les échantillons de verre F9 altérés lors d'expériences FR n'ont pas pu être caractérisés, il n'est donc pas possible de comparer leurs propriétés structurales avec celles des pellicules d'altération étudiées dans ce chapitre. Cependant l'analyse de solution pour l'expérience FR d'altération en eau initialement pure montre une perte de congruence entre B et Na, ce qui indique une rétention du Na dans la pellicule d'altération. Le Na est supposé être retenu comme compensateur de charge de FeO₄ comme c'est le cas pour le verre F3. Les études structurales présentées dans ce chapitre montrent que le Fe est plutôt retenu sous forme de silicate de Fe dans l'expérience AC. L'explication de cette différence est la même que celle proposée pour le cas de l'altération du verre F3 en eau initialement pure. Le faible S/V de l'expérience AC ne permet pas l'atteinte rapide de la saturation en Si de la solution, la couche passivante est plus difficilement formée ce qui favorise la formation de silicate de Fe. A cela s'ajoute le rapide renouvellement de solution qui entraîne un écart à la saturation en Si de la solution lixiviante. Cet effet est d'autant plus accentué que la teneur en Fe dans le verre est grande. En effet plus le taux de Fe dans le verre est grand, plus la concentration en Si en solution est faible, et donc plus la durée nécessaire pour atteindre la saturation en Si de la solution est longue (le verre s'altère moins rapidement et relâche donc moins de Si). La pellicule d'altération formée en surface de F9F-AC contient un mélange d'akaganeite (β-FeOOH) et de phyllosilicate de Fe.

6. CONCLUSION

Comme pour les expériences à fort progrès de réaction (Chapitre 4), les pellicules d'altération formées lors de l'altération à cœur (Chapitre 5) des verres F0 et F3 en présence de FeCl₂ sont constituées de deux couches : une couche interne qui correspond au gel et une couche de surface qui est composée de silicate de Fe. Ces derniers ont la même structure que ceux observés au Chapitre 4 et sont des smectites tri-octaédriques. Cependant les caractérisations par XAS suggèrent que le Fe présent dans les phyllosilicates est uniquement au degré d'oxydation +III dans les expériences d'altération à cœur contrairement à ceux formés au cours des expériences FR. Cette différence peut être expliquée par le renouvellement fréquent de solutions contenant des traces d'O₂ dissous, par la P(O₂) résiduelle non nulle (10⁻⁶ atm) en boite à gant ou par la période de stockage des échantillons sur paillasse à l'air libre avant analyse sur la ligne LUCIA. Les phyllosilicates de Fe sont constitués de feuillets de tétraèdres de Si mais aussi de tétraèdres de Fe qui ont été mis en

évidence par XAS, et de feuillets d'octaèdres de Fe. On peut supposer, par comparaison avec les silicates de Fe obtenus lors des expériences FR, que les Fe²⁺ présents dans les sites octaédriques se sont oxydés avant les analyses par XAS. Ainsi la structure des silicates a pu être déterminée et est décrite sur la Figure 92.

Les pellicules formées par altération à cœur en eau initialement pure des verres contenant du Fe diffèrent de celles obtenues dans les expériences FR. En effet, des silicates de Fe ayant la même structure que ceux présentés précédemment précipitent dans les expériences AC alors que pour les expériences FR, Fe est uniquement retenu en sites tétraédriques dans le gel d'altération. Ce changement peut être attribué à la différence de S/V, comme pour les expériences F3E-FR et F3E-AC. Il est à noter que la présence résiduelle de verre sain dans les pellicules d'altération a rendu l'interprétation des spectres acquis en mode FY difficile, notamment pour l'EXAFS au seuil K du Fe concernant la détermination des seconds voisins de Fe.

Figure 92. Structure en feuillet des silicates de Fe formés lors de l'altération des verres avant et après oxydation de Fe.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux menés au cours de cette thèse avaient pour but d'apporter de nouveaux éléments de compréhension des mécanismes régissant l'impact des cations Fe sur l'altération du verre selon leur provenance et leur degré d'oxydation. Afin de n'observer que les effets du Fe dissous sur l'altération des verres et de s'affranchir d'un éventuel rôle de la cinétique de dissolution de la source de Fe, les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse ont été conduites à l'aide de solution altérante constituée d'eau pure contenant un sel de Fe soluble (FeCl₂). L'effet du Fe provenant du verre a été étudié par des expériences d'altération de verres quaternaires à différentes teneurs en Fe. L'effet du Fe en solution a été étudié à l'aide de solution altérante constituée d'eau pure contenant un sel de Fe soluble (FeCl₂). Des expériences ont également été conduites sur le verre l0 (International Standard Glass) afin d'évaluer dans quelles mesures les mécanismes déduits de l'étude réalisée sur des verres simples sont généralisables à des verres de composition plus complexe se rapprochant des verres industriels.

Plusieurs types d'expériences ont été réalisés afin de déterminer l'effet du Fe sur les différentes étapes de l'altération. Les essais en régime de vitesse initiale ont montré que le Fe présent dans le verre tend à diminuer la vitesse initiale de dissolution. Cet effet est d'autant plus marqué que la teneur en Fe dans le verre est grande. Ceci est expliqué par le fait que le Fe est intégré en sites tétraédrigues dans le réseau vitreux, par conséquent il joue le rôle de formateur de réseau, et des ions Na⁺ sont localisés à proximité pour compenser le déficit de charge des entités FeO4. Le Na est alors moins disponible pour créer des NBO et donc dépolymériser le réseau, ce qui augmente la résistance de celui-ci à l'hydrolyse. L'étude de l'effet du Fe initialement présent en solution sur la vitesse initiale d'altération a montré que les pH mesurés lors de l'altération en eau initialement pure et celle en solution de FeCl₂ sont différents. Le pH imposé par le chlorure de Fe est plus acide que celui de l'eau initialement pure. Il n'est donc pas possible de dire au travers de ces expériences si le Fe a une influence sur le régime de vitesse initiale à des pH proche de la neutralité. Cependant une expérience complémentaire réalisée en présence d'une solution de HCI ajustée au pH 3,4 (pH mesuré dans l'expérience en solution de FeCl₂) montre que la présence de Fe en solution n'a pas d'influence sur le régime de vitesse initiale à ce pH.

Des expériences ont aussi été réalisées à plus fort progrès de réaction afin de déterminer les effets du Fe sur la chute de vitesse d'altération et d'étudier son intégration dans la pellicule d'altération. Les expériences en eau initialement pure ont montré que le Fe provenant du verre est vraisemblablement retenu dans le gel d'altération sous forme de FeO_4^- , car une rétention d'ions Na⁺ qui compenseraient localement la charge des ferrates est également observée. La présence de Fe dans le réseau du gel d'altération dégrade ses propriétés passivantes. En présence de Fe dans le verre, l'altération est alors maintenue sur une plus longue durée qu'en absence de celui-ci. Le départ des FeO_4^- faiblement hydrolysables dû à la rupture des liaisons de plus faible énergie (Si-O-Si) peut provoquer le départ de ces groupements et ainsi déstabiliser le réseau du verre par la formation de cavité, ralentissant un peu plus la densification de la couche passivante. Cet effet est d'autant plus marqué à plus forte teneur en Fe car les entités FeO₄⁻ sont plus nombreuses et donc moins isolés dans le réseau silicaté du verre. La probabilité de départ de ces groupements par rupture des

liaisons de plus faible énergie est donc moins importante, ce qui entraîne une altération plus faible pour le verre à haute teneur en Fe.

Les résultats des expériences de lixiviation en présence de FeCl₂ ont montré une altération des verres plus importante qu'en eau pure. Le pH des solutions est de 6,2 quel que soit le verre étudié. En solution de FeCl₂, il est observé la précipitation de phyllosilicates de Fe de la famille des smectites tri-octaédriques. Cette précipitation va imposer un pH de 6.2 à la solution. Le caractère acide de la solution favorise les échanges ioniques Na⁺/H⁺ en présence de FeCl₂ par rapport aux expériences en eau initialement pure où le pH mesuré est de 9,2. Ces échanges induisent une forte hydratation du réseau vitreux, ce qui favorise son hydrolyse. De plus, le départ des ions Na⁺ peut provoquer un changement de coordination du Fe dans la pellicule d'altération et ainsi déstabiliser celle-ci. Dans le cas du verre F0 ne contenant pas de Fe, les caractérisations du solide ont montré que peu de Fe est retenu dans le gel d'altération, ce dernier semble être trop dense pour permettre la diffusion du Fe en son sein. Le Fe est alors retenu très majoritairement dans une couche de surface composée de phyllosilicates de Fe formés au cours de l'altération. Le Fe est majoritairement au degré d'oxydation +II dans ces phases. Contrairement aux résultats documentés dans la littérature sur les effets du Fe sur l'altération des verres, les processus limitants l'altération des verres étudiés sont : l'hydrolyse du réseau et la formation de la couche passivante ; et non la précipitation des silicates de Fe. Cette dernière dépend alors du flux de Si provenant de la dissolution du verre. Dans le cas des verres contenant Fe, du Fe²⁺ provenant de la solution semble être retenu dans la pellicule d'altération. Ce résultat indique que suite au départ plus important des alcalins, le gel d'altération formé est moins dense ce qui implique une altération plus importante des verres contenant Fe en solution de FeCl₂. Cette constatation semble également vraie dans le cas du verre 10 où le départ des compensateurs de charge en solution (Ca2+), dû à l'augmentation de leur solubilité à pH acide, provoque une déstabilisation du réseau vitreux (le déficit de charge entité AIO4 n'est plus compensés par Ca²⁺ pouvant provoquer un changement de configuration de cette entité).

Des grains de verre fortement altérés ont également été obtenus au travers d'une 3^{ème} série d'expériences. Les conditions expérimentales sont identiques à celles mises en œuvre dans le cas des expériences à fort progrès de réaction à l'exception du S/V, qui est plus faible, et du fait du renouvellement des solutions altérantes visant à lixivier un maximum le verre dans des délais relativement court. Le but de ces expériences était d'obtenir des pellicules d'altération suffisamment épaisses pour permettre leur étude structurale par XAS. Les analyses structurales montrent que le Fe est uniquement au degré d'oxydation +III dans les pellicules d'altération. Il semblerait donc qu'il y a eu oxydation du Fe lors de ces expériences ou lors du stockage des échantillons dans l'attente des analyses. Les pellicules formées par altération à cœur (AC) du verre F0 sont similaires à celles formées dans les expériences à fort progrès de réaction (FR). La très grande majorité de Fe est retenu dans une couche de surface constituée de phyllosilicates de Fe. L'étude structurale a permis de montrer que, dans ces phases, 20% du Fe est en site tétraédrique tandis que, le reste, occupe les sites octaédriques du phyllosilicate. Ces analyses confirment que le gel d'altération a une structure proche de celle de la silice amorphe dans le cas du verre F0. Les pellicules formées, par altération à cœur en eau initialement pure des verres contenant du Fe, diffèrent de celles obtenues dans les expériences FR. En effet, des silicates de Fe ayant la même structure que ceux présentés précédemment précipitent dans les expériences AC alors que

pour les expériences FR, Fe est uniquement retenu en site tétraédriques dans le gel d'altération. Ce changement peut être attribué à la différence de S/V. Il est à noter que la présence de verre sain résiduel dans les échantillons a rendu l'interprétation des spectres acquis en mode fluorescence difficile, notamment pour l'EXAFS au seuil K du Fe concernant la détermination des seconds voisins de Fe.

Les résultats présentés dans cette thèse ont permis de déterminer que dans le cas de verre simple, le Fe provenant du verre est retenu dans le gel d'altération en site tétraédrique nécessitant une compensation de charge. Ce résultat diffère de résultats précédemment acquis lors de l'étude structurale du Fe dans le gel d'altération formé lors de la lixiviation d'un verre SON68 où le départ des compensateurs de charge provoque un changement de coordination du Fe et celui-ci forme un oxyhydroxyde de Fe hydraté non lié au réseau silicaté du gel.

La différence du mode d'incorporation du Fe dans les gels formés à la surface des verres simples ou du verre SON68 peut provenir des conditions expérimentales différentes. En effet, les expériences d'altération à cœur ont montré que les pellicules formées en surface des verres contenant Fe diffèrent de celles formées dans les expériences à fort progrès d'altération. Les conditions expérimentales différentes entre ces deux types d'expériences semblent en être la cause. Il serait donc intéressant de réaliser une expérience d'altération du verre SON68 dans des conditions similaires à celles imposées au cours de cette thèse dans les expériences à fort progrès de réaction et de faire une analyse structurale de la pellicule d'altération formée. Si un changement de coordination du Fe est observé au cours de l'altération, cela indiquerait que les mécanismes déterminés sur les verres simples ne sont pas applicables au verre SON68. L'affinité préférentielle d'éléments compensateurs de charge pour compléter le déficit de charge des éléments formateurs de réseau permettrait alors d'expliquer le changement de configuration du Fe lors de l'altération. En effet dans le verre SON68, des éléments formateurs de réseau autres que le Fe sont retenus dans le gel d'altération, comme Al ou Zr, qui nécessitent aussi une compensation de charge. La nature des compensateurs de charge peut aussi être un élément de réponse pour expliquer ce changement de configuration du Fe car le verre SON68 comporte plusieurs éléments permettant de combler le déficit de charge. Ces études peuvent se faire sur la base d'un plan d'expérience où les expériences d'altération seraient réalisées sur des verres comportant un ou plusieurs compensateurs de charge (ex : Na ou Ca) et un ou plusieurs formateurs de réseau (ex : Fe, Al ou Zr).

L'étude des effets du Fe présent en solution a été réalisée au travers d'un système simplifié où le Fe a été apporté en solution par l'ajout d'une solution de FeCl₂. Le pH de la solution au cours de l'altération est légèrement acide ce qui est différent de celui attendu en stockage géologique (pH 8,5). Dans nos conditions, la précipitation de silicate de Fe semble avoir un effet moindre sur l'altération des verres qu'a pH basique car l'hydrolyse du réseau vitreux est plus faible ce qui implique qu'il y a moins de Si relâché en solution. De plus, il est attendu que la majorité de la phase de stockage géologique se déroule sous atmosphère réductrice. Or les expériences menées au cours de cette thèse ont été réalisées dans des conditions présentant une $P(O_2)$ très faible mais non nulle, ce qui a entrainé l'oxydation des échantillons. Afin de se rapprocher du cas réel, il est important de bien maitriser l'environnement dans lequel les expériences d'altération ont lieu. Pour cela, une cellule instrumentée innovante pour l'étude de l'altération des verres est en cours de développement. L'altération sera réalisée en condition réductrice à l'aide d'un bullage Ar/H₂ et l'apport de Fe sera réalisé par la corrosion d'un disque de fer constituant une électrode à disque tournant. La corrosion du fer sera pilotée électrochimiquement *via* un potentiostat. Ce type de montage permet de contrôler l'apport de cation Fe en solution en termes de flux et de s'affranchir d'éventuels effets associés au contre-ion lors de l'ajout de sel de Fe. De plus, le flux de Fe pouvant être contrôlé, il sera possible de jouer sur celui-ci afin de déterminer s'il y a un effet de la teneur en Fe en solution sur l'altération du verre.

Références bibliographiques

Advocat, T. (1991) Les mecanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucleaire r7t7 approche experimentale. Essai de modelisation thermodynamique et cinetique, p. 16 p.

Advocat, T., Crovisier, J.L., Vernaz, E., Ehret, G. and Charpentier, H. (2011) Hydrolysis of R7T7 Nuclear Waste Glass in Dilute Media: Mechanisms and Rate as a function of Ph. MRS Proceedings 212.

Agostinelli, E., Fiorani, D. and Paparazzo, E. (1987) XPS studies of iron sodium borosilicate glasses. J Non-Cryst Solids 95, 373-379.

ANDRA (2005) Dossier 2005: Andra research on the geological disposal of hight-level longlived radioactive waste - Results and perspectives.

Andrini, L., Moreira Toja, R., Gauna, M.R., Conconi, M.S., Requejo, F.G. and Rendtorff, N.M. (2017) Extended and local structural characterization of a natural and 800°C fired Namontmorillonite–Patagonian bentonite by XRD and Al/Si XANES. Applied Clay Science 137, 233-240.

Angeli, F., Charpentier, T., Gin, S. and Petit, J.C. (2001) O-17 3Q-MAS NMR characterization of a sodium aluminoborosilicate glass and its alteration gel. Chem Phys Lett 341, 23-28.

Angeli, F., Gaillard, M., Jollivet, P. and Charpentier, T. (2006) Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure: A solid-state NMR investigation. Geochim Cosmochim Ac 70, 2577-2590.

Arena, H. (2016) Effets cumulatifs et competitifs des éléments chimiques sur l'altération des verres nucléaires, Science Chimiques Balard. Université de Montpellier.

Aréna, H., Godon, N., Rébiscoul, D., Frugier, P., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M. and Mestre, J.P. (2017) Impact of iron and magnesium on glass alteration: Characterization of the secondary phases and determination of their solubility constants. Appl Geochem 82, 119-133.

Arena, H., Godon, N., Rebiscoul, D., Podor, R., Garces, E., Cabie, M. and Mestre, J.P. (2016) Impact of Zn, Mg, Ni and Co elements on glass alteration: Additive effects. J Nucl Mater 470, 55-67.

Baker, L.L. and Strawn, D.G. (2012) Fe K-edge XAFS spectra of phyllosilicates of varying crystallinity. Phys Chem Miner 39, 675-684.

Baker, L.L.S., D. G. ; McDaniel, P.A. ; Nickerson, R. D. ; Bishop, J. L. ; Ming, D. W. ; Morris, R. V. (2011) Poorly crystalline, iron-bearing aluminosilicates and their importance on Mars, 42nd Lunar and Planetary Science Conference, pp. 1939-1940.

Belova, E.V., Kolyagin, Y.A. and Uspenskaya, I.A. (2015) Structure and glass transition temperature of sodium-silicate glasses doped with iron. J Non-Cryst Solids 423–424, 50-57.

Bergeron, B., Galoisy, L., Jollivet, P., Angeli, F., Charpentier, T., Calas, G. and Gin, S. (2010) First investigations of the influence of IVB elements (Ti, Zr, and Hf) on the chemical durability of soda-lime borosilicate glasses. J Non-Cryst Solids 356, 2315-2322.

Biesinger, M.C., Brown, C., Mycroft, J.R., Davidson, R.D. and McIntyre, N.S. (2004) X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds. Surface and Interface Analysis 36, 1550-1563.

Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W.M., Gerson, A.R. and Smart, R.S.C. (2011) Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. Applied Surface Science 257, 2717-2730.

Bingham, P.A., Parker, J.M., Searle, T., Williams, J.M. and Fyles, K. (1999) Redox and clustering of iron in silicate glasses. J Non-Cryst Solids 253, 203-209.

Binsted, N., Greaves, G.N. and Henderson, C.M.B. (1986) Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy of silicate minerals and glasses. J Phys-Paris 47, 305-308.

Björner, I.-K., Christensen, H., Hermansson, H.P., Tsukamoto, M. and Werme, L. (1988) Corrosion of Radioactive, Crushed Waste Glass. MRS Proceedings 127. Bunker, B.C. (1994) Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. J Non-Cryst Solids 179, 300-308.

Burger, E., Rebiscoul, D., Bruguier, F., Jublot, M., Lartigue, J.E. and Gin, S. (2013) Impact of iron on nuclear glass alteration in geological repository conditions: A multiscale approach. Appl Geochem 31, 159-170.

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

Calas, G., Cormier, L., Galoisy, L. and Jollivet, P. (2002) Structure–property relationships in multicomponent oxide glasses. Comptes Rendus Chimie 5, 831-843.

Cassingham, N.J., Bingham, P.A., Hand, R.J. and Forder, S.D. (2008) Property modification of a high level nuclear waste borosilicate glass through the addition of Fe2O3. Glass Technol-Part A 49, 21-26.

Caurel, J. (1990) Altération hydrothermale du verre R7T7 : cinétiques de dissolution du verre à 150 et à 250°C, et rôle des phases néoformées, p. 1 vol. (80 p.).

Chave, T. (2007) Etude des mécanismes d'altération par l'eau du verre R7T7 en milieu confiné : compréhension et modélisation de la cinétique résiduelle, p. 1 vol. (253 p.).

Chave, T., Frugier, P., Ayral, A. and Gin, S. (2007) Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution. J Nucl Mater 362, 466-473.

Cismasu, A.C., Michel, F.M., Tcaciuc, A.P. and Brown Jr, G.E. (2014) Properties of impuritybearing ferrihydrite III. Effects of Si on the structure of 2-line ferrihydrite. Geochim Cosmochim Ac 133, 168-185.

Combarieu, G.d. (2007) Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique, p. 1 vol. (245 p.).

Combes, J.M., Manceau, A. and Calas, G. (1990) Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray Absorption Spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels. Geochim Cosmochim Ac 54, 1083-1091.

Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2003) The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses.

Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2004) Introduction to the Iron Oxides, The Iron Oxides. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1-7.

Cour des Comptes (2005) Le démantèlement des installations nucléaires et la gestion des déchets radioactifs, Rapport au Président de la République suivi des réponses des administrations et des organismes concernés.

Cullity, B.D. (1956) Elements of X Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Cundy, C.S. and Cox, P.A. (2003) The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. Chemical Reviews 103, 663-702.

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

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

Debure, M. (2012) Étude de la dissolution de verres borosilicatés en présence de minéraux magnésiens modèles représentatifs des minéraux de l'argilite du Callovo-Oxfordien.

Dehmer, J.L. (1972) Evidence of Effective Potential Barriers in the X-Ray Absorption Spectra of Molecules. The Journal of Chemical Physics 56, 4496-4504.

Deruelle, O., Spalla, O., Barboux, P. and Lambard, J. (2000) Growth and ripening of porous layers in water altered glasses. J Non-Cryst Solids 261, 237-251.

Dillmann, P., Gin, S., Neff, D., Gentaz, L. and Rebiscoul, D. (2016) Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration processes. Geochim Cosmochim Ac 172, 287-305.

Donzel, N., Gin, S., Augereau, F. and Ramonda, M. (2003) Study of gel development during SON68 glass alteration using atomic force microscopy. Comparison with two simplified glasses. J Nucl Mater 317, 83-92.

Dove, P.M. (1999) The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions. Geochim Cosmochim Ac 63, 3715-3727.

Farges, F., Lefrère, Y., Rossano, S., Berthereau, A., Calas, G. and Brown Jr, G.E. (2004) The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses: a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study. J Non-Cryst Solids 344, 176-188.

Fillet, S., Phalippou, J., Zarzycki, J. and Nogues, J.L. (1986) Texture of gels produced by corrosion of radioactive waste disposal glass. J Non-Cryst Solids 82, 232-238.

Finck, N., Schlegel, M.L. and Bauer, A. (2015) Structural iron in dioctahedral and trioctahedral smectites: a polarized XAS study. Phys Chem Miner 42, 847-859.

Flank, A.M., Cauchon, G., Lagarde, P., Bac, S., Janousch, M., Wetter, R., Dubuisson, J.M., Idir, M., Langlois, F., Moreno, T. and Vantelon, D. (2006) LUCIA, a microfocus soft XAS beamline. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 246, 269-274.

Fournier, M. (2015) Study of the mechanisms underlying resumptions of alteration. Modeling and evaluation of the impact on nuclear waste glasses. Univ. Montpellier.

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

Fournier, M., Gin, S. and Frugier, P. (2014) Resumption of nuclear glass alteration: State of the art. J Nucl Mater 448, 348-363.

Fox, K.E., Furukawa, T. and White, W.B. (1982) Transition-Metal lons in Silicate Melts .2. Iron in Sodium-Silicate Glasses. Phys Chem Glasses 23, 169-178.

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

Frugier, P., Martin, C., Ribet, I., Advocat, T. and Gin, S. (2005) The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ. J Nucl Mater 346, 194-207.

Frugier, P.B., F. Petit, S. Chouchan, J-L. Mestre, J-P. (2007) Effet du fer sur l'altération du verre, Rapport interne CEA.

Galoisy, L., Calas, G. and Arrio, M.A. (2001) High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region. Chem Geol 174, 307-319.

Geiger, C., L Henry, D., S W Bailey, A. and Maj, J. (1983) Crystal structure of cronstedtite-2H2.

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

Gin, S. (2011) Protective Effect of the Alteration Gel: A Key Mechanism in the Long-Term Behavior of Nuclear Waste Glass. MRS Proceedings 663.

Gin, S., Abdelouas, A., Criscenti, L.J., Ebert, W.L., Ferrand, K., Geisler, T., Harrison, M.T., Inagaki, Y., Mitsui, S., Mueller, K.T., Marra, J.C., Pantano, C.G., Pierce, E.M., Ryan, J.V., Schofield, J.M., Steefel, C.I. and Vienna, J.D. (2013a) An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. Materials Today 16, 243-248.

Gin, S., Beaudoux, X., Angeli, F., Jegou, C. and Godon, N. (2012) Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides. J Non-Cryst Solids 358, 2559-2570.

Gin, S., Frugier, P., Jollivet, P., Bruguier, F. and Curti, E. (2013b) 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., Barba Rossa, G., Tribet, M., Mougnaud, S., Collin, M., Fournier, M., Cadel, E., Cabie, M. and Dupuy, L. (2017) Atom-Probe Tomography, TEM and ToF-SIMS study of borosilicate glass alteration rim: A multiscale approach to investigating rate-limiting mechanisms. Geochim Cosmochim Ac 202, 57-76.

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

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

Gin, S. and Mestre, J.P. (2001) SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. J Nucl Mater 295, 83-96.

Godon, N. (2012) Contribution CEA au référentiel de comportement des déchets vitrifiés, in: CEA (Ed.).

Godon, N., Gin, S., Rebiscoul, D. and Frugier, P. (2013) SON68 glass alteration enhanced by magnetite. Proced Earth Plan Sc 7, 300-303.

Goss, S.L., Lemons, K.A., Kerstetter, J.E. and Bogner, R.H. (2007) Determination of calcium salt solubility with changes in pH and PCO2, simulating varying gastrointestinal environments. Journal of Pharmacy and Pharmacology 59, 1485-1492.

Grambow, B., Zwicky, H.U., Bart, G., Bjoerner, I.K. and Werme, L.O. (1987) Modeling of the effect of iron corrosion products on nuclear waste glass performance, Materials Research Society Symposia Proceedings, pp. 471-481.

Grosvenor, A.P., Biesinger, M.C., Smart, R.S.C. and Gerson, A.R. (2016) The Influence of Final-State Effects on XPS Spectra from First-Row Transition-Metals, Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES). Springer, pp. 217-262.

Grosvenor, A.P., Kobe, B.A., Biesinger, M.C. and McIntyre, N.S. (2004a) Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. Surface and Interface Analysis 36, 1564-1574.

Grosvenor, A.P., Kobe, B.A. and McIntyre, N.S. (2004b) Studies of the oxidation of iron by water vapour using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES[™]. Surface Science 572, 217-227.

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

Henderson, G.S. (1995) A Si K-edge EXAFS/XANES study of sodium silicate glasses. J Non-Cryst Solids 183, 43-50.

Holland, D., Mekki, A., Gee, I.A., McConville, C.F., Johnson, J.A., Johnson, C.E., Appleyard, P. and Thomas, M. (1999) The structure of sodium iron silicate glass – a multi-technique approach. J Non-Cryst Solids 253, 192-202.

Icenhower, J.P., McGrail, B.P., Shaw, W.J., Pierce, E.M., Nachimuthu, P., Shuh, D.K., Rodriguez, E.A. and Steele, J.L. (2008) Experimentally determined dissolution kinetics of Narich borosilicate glass at far from equilibrium conditions: Implications for Transition State Theory. Geochim Cosmochim Ac 72, 2767-2788.

Iller, Ř.K. (1979) The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica.

Inagaki, Y., Kikunaga, T., Idemitsu, K. and Arima, T. (2013) Initial Dissolution Rate of the International Simple Glass as a Function of pH and Temperature Measured Using Microchannel Flow-Through Test Method. Int J Appl Glass Sci 4, 317-327.

Inagaki, Y., Ogata, A., Furuya, H., Idemitsu, K., Banba, T. and Maeda, T. (1996) Effects of redox condition on waste glass corrosion in the presence of magnetite. Mater Res Soc Symp P 412, 257-264.

Jégou, 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, p. [330 p.] Pagination multiple.

Jégou, C., Gin, S. and Larché, F. (2000) Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: Effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate. J Nucl Mater 280, 216-229.

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

Joly, J.F., Huve, L., Ledred, R., Saehr, D. and Baron, J. (1992) Phyllosilicates 2:1 dioctaédriques et leur procédé de préparation. Google Patents.

Jordan, N., Marmier, N., Lomenech, C., Giffaut, E. and Ehrhardt, J.J. (2007) Sorption of silicates on goethite, hematite, and magnetite: Experiments and modelling. J Colloid Interf Sci 312, 224-229.

Kerisit, S. and Pierce, E.M. (2011) Monte Carlo simulations of the dissolution of borosilicate and aluminoborosilicate glasses in dilute aqueous solutions. Geochim Cosmochim Ac 75, 5296-5309.

Kerisit, S., Pierce, E.M. and Ryan, J.V. (2015) Monte Carlo simulations of coupled diffusion and surface reactions during the aqueous corrosion of borosilicate glasses. J Non-Cryst Solids 408, 142-149.

Kerisit, S., Ryan, J.V. and Pierce, E.M. (2013) Monte Carlo simulations of the corrosion of aluminoborosilicate glasses. J Non-Cryst Solids 378, 273-281.

Kim, S.S., Lee, J.G., Choi, I.K., Lee, G.H. and Chun, K.S. (1997) Effects of metals, metal oxides and metal hydroxide on the leaching of simulated nuclear waste glass. Radiochim Acta 79, 199-205.

Kloprogge, J.T., Komarneni, S. and Amonette, J.E. (1999) Synthesis of smectite clay minerals; a critical review. Clays and Clay Minerals 47, 529-554.

Knoche, R., Dingwell, D.B., Seifert, F.A. and Webb, S.L. (1994) Non-linear properties of supercooled liquids in the system Na[2]O-SiO[2]. Elsevier, Oxford, ROYAUME-UNI.

Koningsberger, D.C. and Prins, R. (1988) X-ray absorption : principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES. Wiley, New York.

Ledieu, A. (2004) Altération par l'eau des verres borosilicatés : expériences, modélisation et simulations Monte Carlo, p. 1 vol. (190 p.).

Ledieu, A., Devreux, F. and Barboux, P. (2004) Monte Carlo simulations of borosilicate glass corrosion: Predictions for morphology and kinetics. J Non-Cryst Solids 345-346, 715-719.

Levelut, C., Cabaret, D., Benoit, M., Jund, P. and Flank, A.M. (2001) Multiple scattering calculations of the XANES Si K-edge in amorphous silica. J Non-Cryst Solids 293, 100-104.

Li, D., Bancroft, G.M., Fleet, M.E. and Feng, X.H. (1995) Silicon K-edge XANES spectra of silicate minerals. Phys Chem Miner 22, 115-122.

Li, D., Bancroft, G.M., Kasrai, M., Fleet, M.E., Feng, X.H., Tan, K.H. and Yang, B.X. (1993) High-resolution Si K- and L2,3-edge XANES of α -quartz and stishovite. Solid State Communications 87, 613-617.

Li, D., Bancroft, G.M., Kasrai, M., Fleet, M.E., Secco, R.A., Feng, X.H., Tan, K.H. and Yang, B.X. (1994) X-ray absorption spectroscopy of silicon dioxide (SiO ₂) polymorphs; the structural characterization of opal. Am Mineral 79, 622-632.

Magini, M., Sedda, A.F., Licheri, G., Paschina, G., Piccaluga, G., Pinna, G. and Cocco, G. (1984) On the coordination of iron ions in sodium borosilicate glasses. J Non-Cryst Solids 65, 145-159.

Manceau, A., Lanson, B., Drits, V.A., Chateigner, D., Gates, W.P., Wu, J., Huo, D. and Stucki, J.W. (2000) Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: I. Crystal chemistry of oxidized reference nontronites. Am Mineral 85, 133-152.

Mcvay, G.L. and Buckwalter, C.Q. (1983) Effect of Iron on Waste-Glass Leaching. J Am Ceram Soc 66, 170-174.

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

Michelin, A., Burger, E., Rebiscoul, D., Neff, D., Bruguier, F., Drouet, E., Dillmann, P. and Gin, S. (2013b) Silicate Glass Alteration Enhanced by Iron: Origin and Long-Term Implications. Environ Sci Technol 47, 750-756.

Ming Huang, P., Li, Y. and E. Sumner, M. (2011) Handbook of Soil Sciences, Second Edition (Two Volume Set).

Misawa, T., Hashimoto, K. and Shimodaira, S. (1974) The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. Corros Sci 14, 131-149.

Muller, I.S., Ribet, S., Pegg, I.L., Gin, S. and Frugier, P. (2006) Characterization of Alteration Phases on HLW Glasses After 15 Years of PCT Leaching, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries XI. John Wiley & Sons, Inc., pp. 189-199.

N. M. Ravel, B. and Newville, M. (2005) Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT.

Nogues, G. (1984) Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission, Sciences et Techniques du Languedoc.

Pan, Y.M., Jain, V. and Pensado, O. (2003) Degradation of high-level waste glass under simulated repository conditions. J Non-Cryst Solids 319, 74-88.

Parruzot, B. (2014) Altération des verres basaltiques dans des environnements confinés : analogie avec le stockage géologique des verres nucléaires.

Pekov, I.V., Perchiazzi, N., Merlino, S., Kalachev, V.N., Merlini, M. and Zadov, A.E. (2007) Chukanovite, Fe₂(CO₃)(OH)₂, a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino. European Journal of Mineralogy 19, 891-898.

Pelegrin, E. (2000) Etude comparée de la structure locale des produits d'altération du verre SON68 et de gels naturels, UFR des Sciences Physiques de la Terre. Université Denis Diderot.

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

Philippini, V., Naveau, A., Catalette, H. and Leclercq, S. (2006) Sorption of silicon on magnetite and other corrosion products of iron. J Nucl Mater 348, 60-69.

Pinho, S.P. and Macedo, E.A. (2005) Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents. Journal of Chemical & Engineering Data 50, 29-32.

Poinssot, C. and Gin, S. (2012) Long-term Behavior Science: The cornerstone approach for reliably assessing the long-term performance of nuclear waste. J Nucl Mater 420, 182-192.

Pons-Corbeau, J., Cazet, J.P., Moreau, J.P., Berneron, R. and Charbonnier, J.C. (1986) Quantitative surface analysis by glow discharge optical spectrometry. Surface and Interface Analysis 9, 21-25.

Rajmohan, N., Frugier, P. and Gin, S. (2010) Composition effects on synthetic glass alteration mechanisms: Part 1. Experiments. Chem Geol 279, 106-119.

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

Reguer, S. (2005) CI-containing corrosion products formed on archaeological artefacts buried in soil. Université Paris Sud - Paris XI.

Rémazeilles, C. and Refait, P. (2009) Fe(II) hydroxycarbonate Fe2(OH)2CO3 (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Polyhedron 28, 749-756.

Rémazeilles, C., Saheb, M., Neff, D., Guilminot, E., Tran, K., Bourdoiseau, J.-A., Sabot, R., Jeannin, M., Matthiesen, H., Dillmann, P. and Refait, P. (2010) Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy 41, 1425-1433.

Ribet, S. and Gin, S. (2004) Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. J Nucl Mater 324, 152-164.

Ribet, S., Muller, I.S., Pegg, I.L., Gin, S. and Frugier, P. (2011) Compositional Effects on the Long-Term Durability of Nuclear Waste Glasses: A Statistical Approach. MRS Proceedings 824.

Rickard, D. (2006) The solubility of FeS. Geochim Cosmochim Ac 70, 5779-5789.

Ricol, S. (1995) Etude du gel d'alteration des verres nucleaires et synthese de gels modeles, p. 177 P.

Sawiki, M. (2011) Council Directive 2011/70/Euratom of 19 July 2011 establishing a Community framework for the responsible and safe management of spent fuel and radioactive waste. J. Europ. Union 199, 48-56.

Scheetz, B.E., Freeborn, W.P., Smith, D.K., Anderson, C., Zolensky, M. and White, W.B. (1985) The Role of Boron in Monitoring the Leaching of Borosilicate Glass Waste Forms. MRS Proceedings 44.

Schlegel, M.L., Bataillon, C., Benhamida, K., Blanc, C., Menut, D. and Lacour, J.L. (2008) Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface: A microscopic-scale study. Appl Geochem 23, 2619-2633.

Schlegel, M.L., Bataillon, C., Blanc, C., Prêt, D. and Foy, E. (2010) Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface. Environ Sci Technol 44, 1503-1508.

Schlegel, M.L., Bataillon, C., Brucker, F., Blanc, C., Pret, D., Foy, E. and Chorro, M. (2014) Corrosion of metal iron in contact with anoxic clay at 90 degrees C: Characterization of the corrosion products after two years of interaction. Appl Geochem 51, 1-14.

Schlegel, M.L., Martin, C., Brucker, F., Bataillon, C., Blanc, C., Chorro, M. and 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. Appl Geochem 70, 27-42.

Sonzogni, Y., Treiman, A.H. and Schwenzer, S.P. (2017) Serpentinite with and without brucite: A reaction pathway analysis of a natural serpentinite in the Josephine ophiolite, California. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences 112, 59-76.

Sposito, G. (1995) The Environmental Chemistry of Aluminum, Second Edition. CRC Press.

Stucki, J.W. (2006) Chapter 8 Properties and Behaviour of Iron in Clay Minerals. Developments in Clay Science 1, 423-475.

Tamura, H. (2008) The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel. Corros Sci 50, 1872-1883.

Teo, B.K. (1986) EXAFS: basic principles and data analysis. Springer-Verlag.

Tormos, V., Rebiscoul, D., Godon, N. and Mestre, J.P. (2014) Note de synthèse : caractérisation d'expériences verre-fer et verre-magnétite en eau du COx - rapport interne, DEN/MAR/DTCD/SECM/NT/2014-13. CEA Marcoule.

Turgoose (1892) The nature of surviving iron objects. In Conservation of Iron: Maritime Monographs and Reports No. 53, National Maritime Museum, London, pp. 1-7.

Valle, N. (2001) Tracage isotopique (29Si et 18O) des mecanismes d'alteration du verre de confinement des dechets nucleaires, INPL. Université de Nancy.

Vantelon, D., Montarges-Pelletier, E., Michot, L., Pelletier, M., Thomas, F. and Briois, V. (2003) Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An Fe Kedge X-ray absorption spectroscopy study.

Verney-Carron, A. (2008) Étude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires.

Verney-Carron, A., Gin, S. and Libourel, G. (2010) Archaeological analogs and the future of nuclear waste glass. J Nucl Mater 406, 365-370.

Wallace, A.F., Gibbs, G.V. and Dove, P.M. (2010) Influence of Ion-Associated Water on the Hydrolysis of Si–O Bonded Interactions. The Journal of Physical Chemistry A 114, 2534-2542.

Wang, M. and Chen, H. (1987) Mixed coordination of Fe3+ and its dependence on the iron content in sodium disilicate glasses. Phys Chem Glasses 28, 39-47.

Weigel, C., Cormier, L., Calas, G., Galoisy, L. and Bowron, D.T. (2008) Nature and distribution of iron sites in a sodium silicate glass investigated by neutron diffraction and EPSR simulation. J Non-Cryst Solids 354, 5378-5385.

Werme, L., Björner, I.K., Bart, G., Zwicky, H.U., Grambow, B., Lutze, W., Ewing, R.C. and Magrabi, C. (2011) Chemical corrosion of highly radioactive borosilicate nuclear waste glass under simulated repository conditions. Journal of Materials Research 5, 1130-1146.

Wilke, M., Farges, F., Petit, P.E., Brown, G.E. and Martin, F. (2001) Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An FeK-XANES spectroscopic study. Am Mineral 86, 714-730.

Wilke, M., Partzsch, G.M., Bernhardt, R. and Lattard, D. (2004) Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. Chem Geol 213, 71-87.
Wilson, J., Cressey, G., Cressey, B., Cuadros, J., Ragnarsdottir, K.V., Savage, D. and Shibata, M. (2006) The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. Geochim Cosmochim Ac 70, 323-336.

Yamashita, T. and Hayes, P. (2008) Analysis of XPS spectra of Fe2+ and Fe3+ ions in oxide materials. Applied Surface Science 254, 2441-2449.

Zhang, J., Neeway, J.J., Zhang, Y., Ryan, J.V., Yuan, W., Wang, T. and Zhu, Z. (2017) Nanoscale imaging of alteration layers of corroded international simple glass particles using ToF-SIMS. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 404, 45-51.

Zhang, Z. (1993) Mössbauer spectroscopic study of densified sodium borate glasses containing iron. Society of Glass Technology, Sheffield, ROYAUME-UNI.

Zschech, E., Tröger, L., Arvanitis, D., Michaelis, H., Grimm, U. and Baberschke, K. (1992) A study of the self-absorption effect in the fluorescence yield of NiO at the oxygen K-edge. Solid State Communications 82, 1-5.

ANNEXE I - Détermination de caractéristiques spectrales de référence pour la détermination du DO des cations Fe dans un environnement silicaté par XPS

La détermination du degré d'oxydation (DO) des cations Fe dans les oxydes et hydroxydes par XPS *via* l'analyse spectrale du niveau de cœur Fe- $2p_{3/2}$ a fait l'objet de plusieurs études (Biesinger et al., 2011; Grosvenor et al., 2004a). Le niveau de cœur Fe- $2p_{3/2}$ est soumis à des phénomènes de couplage spin orbite entre un électron 2p et un électron 3d non appariés, appelés « Multiplet splitting » (Biesinger et al., 2011; Grosvenor et al., 2004a). Ce phénomène complique l'analyse spectrale du niveau de cœur Fe- $2p_{3/2}$ car l'enveloppe du spectre est constituée d'autant de pics qu'il y a d'états finaux. Cependant, les énergies de liaison (BE) associées à ces pics dépendent du DO et de la nature des liaisons engagées par les cations Fe.

Ainsi, la décomposition de l'enveloppe de spectres acquis sur des composés de référence en une somme de contributions élémentaires a permis d'établir les caractéristiques spectrales associées aux cations Fe(II) et Fe(III) au sein de différents oxydes et hydroxydes(Biesinger et al., 2011; Grosvenor et al., 2004a). A partir de ces caractéristiques spectrales de référence, les spectres acquis sur des mélanges d'oxydes et d'hydroxydes de composition inconnue peuvent être simulés et les proportions de Fe(II) et Fe(III) au sein des mélanges étudiés peuvent être déterminées (Biesinger et al., 2011) II est à ce stade important de noter que la résolution en énergie des spectres obtenus par XPS ne permet généralement pas de décomposer la structure multiple d'un niveau de cœur en autant de pics qu'il existe d'états énergétiques finaux (Grosvenor et al., 2004a). Le choix du nombre de pics utilisés dans la décomposition doit donc être cohérent avec l'allure générale et la résolution en énergie du spectre, tout en étant au maximum égal à la multiplicité des états finaux (Biesinger et al., 2004; Grosvenor et al., 2004a).

La méthode utilisée dans cette thèse pour la détermination du DO de Fe dans un environnement silicaté découle de celle utilisée par Grosvenor *et al.* (Grosvenor et al., 2004a) ou Biesinger *et al.* (Biesinger et al., 2011)dans le cas des oxydes et hydroxydes. Deux composés de référence ont été caractérisés :

- la fayalite (Fe₂SiO₄) qui est un silicate de Fe au DO +II (fournie par l'analyste),
- un phyllosilicate de la famille des smectites tri-octaédriques au sein duquel Fe est au DO +III (nommé par la suite silicate_HA).

Ce dernier a été synthétisé et caractérisé dans la cadre de la thèse de H. Arena (Arena, 2016) au cours d'une expérience d'altération du verre ISG en solution de FeCl₂. Le DO de Fe au sein de ce phyllosilicate a été vérifié par XANES (*cf.* Chapitre 5). Afin de simuler les structures multiples des spectres des niveaux de cœur Fe- $2p_{3/2}$ obtenus sur ces composés de référence, il a été choisi de recomposer l'enveloppe des spectres expérimentaux à l'aide du minimum de pics permettant d'aboutir à un ajustement numérique du spectre satisfaisant.

La Figure 93 présente les spectres expérimentaux acquis sur les deux silicates de référence. Trois contributions, dénommées C1, C2 et C3 par la suite, ont été nécessaires pour reconstruire le spectre expérimental de la fayalite alors que seulement deux pics, appelés C4 et C5, ont été nécessaires pour simuler l'enveloppe du spectre acquis sur le silicate_HA.



Figure 93. Spectres du niveau de cœur Fe-2p_{3/2} acquis sur deux silicates de références montrant les recompositions proposées : a) la fayalite dans laquelle Fe et au DO +II et b) le « silicate_HA » dans lequel Fe et au DO +III.

Deux types de paramètres, qui ont été ajustés numériquement afin de reproduire l'enveloppe des spectres expérimentaux, sont associés à chacune de ces simulations :

- les paramètres permettant de décrire la forme des pics (largeur à mi-hauteur [FWHM] et intensité [I]⁶),
- les paramètres permettant de décrire leurs positions respectives (BE).

Les paramètres déterminés pour chacun des pics sont recensés dans le Tableau 28. Outre ces paramètres, (i) les rapports d'intensité et (ii) les décalages en énergie (Δ BE) entre les différentes contributions d'un même spectre de référence sont également précisés.

⁶ Outre ces deux paramètres, il est à noter que les cinq pics retenus pour décrire les contributions C1 à C5 sont symétriques et présente un rapport Gaussien/Lorentzien de 50/50.

	Fayalite				
	C1	C2		C3	
BE (eV)	709,8	71 <i>′</i>	1,3	714,9	
ΔBE _{C2-C1}		1,4	45		
FWHM (eV)	1,6	3,	2	4,6	
I (cps)	4803 120)71	3422	
I _{C2} /I _{C1}	2,50				
	Silicate_HA				
	C3			C4	
BE (eV)	712,2		710,4		
ΔBE_{C5-C4}	1,46				
FWHM	2,5		3,6		
I	3928		2631		
I _{c5} / I _{c4}	0,67				

Tableau 28. Paramètres utilisés pour la simulation des spectres expérimentaux du niveau de cœur Fe-2p_{3/2} acquis sur les deux silicates de références.

Dans la suite de cette thèse, afin de déterminer les proportions de Fe(II) et de Fe(III) au sein des produits d'altération étudiés, les contributions C1, C2 et C3 ont été supposées caractéristiques du Fe au DO +II dans un environnement silicaté tandis que les contributions C4 et C5 ont été supposées caractéristiques du Fe au DO +III dans le même type d'environnement. Chaque spectre du niveau de cœur Fe- $2p_{3/2}$ acquis sur les échantillons à caractériser a ainsi été simulé à l'aide des 5 contributions de référence présentées cidessus.

Pour la réalisation de ces simulations :

- la FWHM de chacun des pics a été fixée à la valeur recensée dans le Tableau 28 en tolérant une variation expérimentale de 0,1 eV ;

- les ΔBE entre les différentes contributions d'un même spectre de référence ont été fixées aux valeurs recensées dans le Tableau 28 ;

- les rapports d'intensité entre les différentes contributions d'un même spectre de référence ont également été aux valeurs recensées dans le Tableau 28.

Il est à noter que les BE sont sensibles à l'environnement local du Fe (les atomes voisins jouent sur les états finaux du Fe (Grosvenor et al., 2016)). Celui-ci pouvant être différent d'un échantillon à un autre, il a été choisi de les laisser libre de varier.

Une fois la recomposition du spectre expérimental réalisée, il est possible de déterminer les fractions de Fe^{2+} et de Fe^{3+} au sein de l'échantillon caractérisé. Pour cela, l'aire de chaque pic est calculée puis les fractions de cation Fe^{2+} et Fe^{3+} sont déterminées à partir des équations (E10) et (E11) :

$$\%(Fe^{2+}) = \frac{A_{C1} + A_{C2} + A_{C3}}{A_{C1} + A_{C2} + A_{C3} + A_{C4} + A_{C5}} \times 100$$
(E10),
$$\%(Fe^{2+}) = \frac{A_{C4} + A_{C5}}{A_{C1} + A_{C2} + A_{C3} + A_{C4} + A_{C5}} \times 100$$
(E11),

où $\%(Fe^{2+})$ et $\%(Fe^{3+})$ sont respectivement les fractions molaires ramenées en pourcentage de cations Fe²⁺ et Fe³⁺ dans l'échantillon analysé ; et A_{C1} , A_{C2} , A_{C3} , A_{C4} , et A_{C5} sont respectivement les aires sous la courbe des pics C1, C2, C3, C4 et C5.

ANNEXE 2 – Données expérimentales

Dans cette annexe seront présentées les mesures de densité des verres qui ont été réalisées et les différentes concentrations obtenues à l'issue des analyses de solution pour chacune des expériences d'altération présentées dans ce manuscrit de thèse. De plus l'évolution du pH pour l'expérience NH3 avec les différents ajouts de HCl pour permettre le maintien du pH à sa valeur cible (6,2) sont présentés.

Mesure de densité

Les mesures de densités des différents verres ont été réalisées à l'aide d'un pycnomètre. L'eau ultrapure a été utilisée comme solvant pour pour la mesure. Pour déterminé la densité des verres, le volume du pycnomètre a d'abord été déterminé. Ensuite la poudre de verre a été introduite dans le pycnomètre préalablement taré et celui-ci a ensuite été rempli d'eau ultrapure puis fermé avec un bouchon contenant un capillaire. L'excédent d'eau est évacué au travers du capillaire. Connaissant le volume d'eau déplacé et le volume du pycnomètre, il est possible de remonter à la densité d du verre suivant (E12) :

$$d_{v} = \frac{m_{v}}{\left(V_{p} - \frac{(m_{vs} - m_{v} - t)}{d_{solvant}}\right)}$$
(E12)

où, m_v est la masse de verre introduit dans le pycnomètre, V_p est le volume du pycnomètre, m_{vs} la masse de verre introduit plus le volume de solvant, t est la tare du pycnomètre vide et $d_{solvant}$ la densité du solvant utilisé.

Les densités des verres ont été mesurées trois fois pour chacun des verres pour déterminer la reproductibilité de la manipulation, la densité retenue est la moyenne des trois densités. Les différentes masses ont été pesées à l'aide d'une balance de précision de la marque Sartorius avec une précision de 0,1 mg.

	t (g)	m_{v} (g)	m_{vs} (g)	V_p	d_v
F0-1	13,2185	0,1274	18,1244	4,8300	2,4738
F0-2	13,2181	0,1362	18,1308	4,8300	2,5458
F0-3	13,2182	0,1349	18,1304	4,8300	2,5598
d_v moyenne F0			2,53		
F3-1	13,2183	0,1254	18,1259	4,8300	2,6234
F3-2	13,2182	0,1544	18,1434	4,8300	2,6081
F3-3	13,2183	0,1390	18,1384	4,8300	2,8425
d_v moyenne F3			2,69		
F9-1	13,2183	0,1052	18,1310	4,8300	4,6756
F9-2	13,2186	0,1425	18,1439	4,8300	3,0191
F9-3	13,2182	0,1241	18,1337	4,8300	3,2150
d_v moyenne F9			3,12		
ISG-1	13,2181	0,1363	18,1316	4,8300	2,5814
ISG-2	13,2181	0,1632	18,1476	4,8300	2,5620
ISG-3	13,2181	0,1121	18,1165	4,8300	2,5652
d_{v} moyenne ISG			2,57		

Tableau 29. Tableau récapitulatif des différentes masses pesées pour la détermination de la densité des verres étudiés.

	Concentration (mg.L ⁻¹)					
CJ	1	CJ1	Fe3	CJ1	Fe9	
Jours	Si	Jours	Si	Jours	Si	
0,07	0,01	0,04	0,01	0,04	0,00	
0,15	0,04	0,08	0,01	0,08	0,01	
0,19	0,06	0,17	0,02	0,12	0,01	
0,23	0,08	0,21	0,03	0,17	0,01	
0,28	0,11	0,25	0,04	0,23	0,01	
0,32	0,14	0,33	0,06	0,42	0,03	
0,99	1,12	1,00	0,30	0,99	0,33	
		1,17	0,38	1,08	0,41	
		1,29	0,40	1,19	0,52	

Expériences d'altération en régime de vitesse initiale

	Concentration (mg.L ⁻¹)					
ISC	3	Fe	FeCl2		Fe9	
Jours	Si	Jours	Si	Jours	Si	
0,05	0,01	0,08	0,02	0,13	0,02	
0,08	0,02	0,12	0,02	0,19	0,03	
0,13	0,02	0,17	0,02	0,24	0,02	
0,17	0,03	0,20	0,03	0,27	0,03	
0,25	0,04	0,25	0,03	0,33	0,03	
0,30	0,05	0,92	0,08	0,99	0,09	
1,00	0,16	1,00	0,12	1,14	0,11	
1,16	0,21	2,06	0,23	1,32	0,13	
1,3	0,27			1,98	0,22	
2	0,64					

Expériences d'altération à fort progrès d'altération

	Concentration (mg.L ⁻¹)					
Jours	Si	В	Na	Fe		
1	153 ± 5	185 ± 6	303 ± 2			
3	185 ± 6	314 ± 9	499 ± 6			
7	200 ± 6	404 ± 12	667 ± 9			
14	177 ± 5	476 ± 14	786 ± 12			
29	173 ± 5	521 ± 16	883 ± 16			
64	207 ± 6	616 ± 19	1012 ± 25			
92	191 ± 6	617 ± 19	1044 ± 28			
120	218 ± 6	649 ± 19	1066 ± 31			
148	225 ± 7	651 ± 20	1069 ± 32			
176	205 ± 6	684 ± 21	1119 ± 37			
211	212 ± 7	693 ± 21	1153 ± 41			
247	234 ± 19	684 ± 21	1122 ± 39			
288	140 ± 4	577 ± 18	959 ± 43			
323	175 ± 9	724 ± 23	1193 ± 42			

F0E-FR

F0	F-	FR
	-	

	Concentration (mg.L ⁻¹)				
Jours	Si	В	Na	Fe	
1	70 ± 2	70 ± 2	130 ± 4	394 ± 12	
3	83 ± 3	174 ± 5	318 ± 10	702 ± 21	
7	83 ± 3	328 ± 10	607 ± 18	832 ± 24	
14	80 ± 2	597 ± 18	1101 ± 33	544 ± 15	
29	86± 4	1002 ± 31	1759 ± 54	340 ± 9	
64	86 ± 3	1266 ± 38	2247 ± 68	10 ± 1	
92	76 ± 2	1406 ± 40	2533 ± 74	57 ± 2	
120	72 ± 2	1440 ± 45	2661 ± 80	414 ± 11	
148	74 ± 2	1454 ± 42	2711 ± 84	582 ± 15	
176	83 ± 7	1547 ± 48	2853 ± 95	632 ± 17	
211	88 ± 7	1539 ± 49	2895 ± 92	599 ± 16	
247	118 ± 10	1523 ± 47	2686 ± 85	652 ± 28	
288	79 ± 4	1554 ± 48	2914 ± 96	726 ± 18	
323	85 ± 4	1505 ± 44	2808 ± 88	622 ± 15	

	Concentration (mg.L ⁻¹)					
Jours	Si	В	Na	Fe		
1	46 ± 2	50 ± 1	79 ± 2	$0 \pm 0,0$		
3	66 ± 3	141 ± 4	196 ± 6	$0 \pm 0,0$		
7	108 ± 4	211 ± 6	288 ± 9	1 ± 0,2		
14	144 ± 4	304 ± 9	413 ± 12	1 ± 0,1		
29	101 ± 5	404 ± 12	543 ± 16	1 ± 0,1		
64	87 ± 5	609 ± 18	819 ± 25	1 ± 0,1		
92	165 ± 5	690 ± 21	953 ± 28	1 ± 0,2		
120	171 ± 5	775 ± 22	1028 ± 31	$6 \pm 0,5$		
148	195 ± 5	826 ± 27	1098 ± 32	12 ± 0,1		
176	219 ± 5	894 ± 28	1210 ± 37	12 ± 0,9		
211	197 ± 10	999 ± 30	1300 ± 41	$4 \pm 0,7$		
247	212 ± 17	1000 ± 34	1283 ± 39	10 ± 1,0		
288	178 ± 5	1038 ± 32	1353 ± 43	$9 \pm 0,3$		
323	180 ± 5	1093 ± 34	1402 ± 42	3,16 ± 0,3		

F3E-FR

F3	F-	F	R
1 3	-		1 1

	Concentration (mg.L ⁻¹)					
Jours	Si	В	Na	Fe		
1	57 ± 2	58 ± 2	109 ± 3	442 ± 13		
3	83 ± 3	107 ± 3	216 ± 7	829 ± 25		
7	85 ± 3	182 ± 5	321 ± 10	1241 ± 37		
14	77 ± 2	272 ± 8	518 ± 16	1360 ± 0,3		
29	69± 2	413 ± 12	744 ± 22	1386 ± 42		
64	76 ± 2	787 ± 24	1365 ± 41	817 ± 25		
92	82 ± 2	1047 ± 29	1800 ± 58	328 ± 10		
120	81 ± 3	1228 ± 36	2102 ± 62	209 ± 6		
148	79 ± 2	1380 ± 44	2345 ± 74	181 ± 5		
176	89 ± 7	1643 ± 51	2719 ± 87	228 ± 12		
211	111 ± 9	1784 ± 62	3131 ± 106	202 ± 17		
247	100 ± 8	1946 ± 61	3280 ± 102	227 ± 7		
288	48 ± 2	1149 ± 39	1946 ± 58	166 ± 5		
323	85 ± 4	2178 ± 65	3832 ± 114	369 ± 11		

	Concentration (mg.L ⁻¹)					
Jours	Si	В	Na	Fe		
1	44 ± 1	29 ± 1	41 ± 1	0,1 ± 0,1		
3	78 ± 2	55 ± 2	73 ± 2	0,1 ± 0,1		
7	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	$0 \pm 0,0$		
15	95 ± 3	98 ± 3	121 ± 4	$0,5 \pm 0,1$		
29	119 ± 3	117 ± 3	150 ± 4	$2 \pm 0,4$		
51	136 ± 4	147 ± 5	183 ± 6	$4 \pm 0,5$		
92	138 ± 4	188 ± 6	227 ± 7	8 ± 0,8		
127	142 ± 4	216 ± 7	260 ± 8	9 ± 1		
169	146 ± 5	242 ± 7	287 ± 9	13 ± 1		

F9E-FR

F9	F-	F	R
----	----	---	---

	Concentration (mg.L ⁻¹)							
Jours	Si	В	Na	Fe				
1	44 ± 1	45 ± 1	83 ± 3	360 ± 11				
3	66 ± 2	70 ± 2	123 ± 4	537 ± 16				
7	80 ± 2	116 ± 3	203 ± 6	479 ± 15				
15	86 ± 3	167 ± 5	493 ± 9	446 ± 13				
29	94 ± 8	225 ± 8	403 ± 12	422 ± 14				
51	104 ± 8	330 ± 9	589 ± 18	385 ± 12				
92	233 ± 7	1266 ± 39	2203 ± 66	760 ± 24				
127	95 ± 5	598 ± 19	1049 ± 19	321 ± 10				
169	111 ± 5	832 ± 21	1421 ± 21	339 ± 10				

	Concentration (mg.L ⁻¹)								
Jours	Si	В	Na	Fe	Са	AI	Zr		
1	44 ± 1	36 ± 1	61 ± 9		2 ± 0,2	0,1 ± 0	<lq< td=""></lq<>		
3	68 ± 2	72 ± 2	120 ± 15		$4 \pm 0,3$	0,1 ± 0	<lq< td=""></lq<>		
7	76 ± 2	103 ± 3	167 ± 22		$7 \pm 0,5$	$0,3 \pm 0,1$	<lq< td=""></lq<>		
14	77 ± 5	118 ± 10	183 ± 11		6 ± 0	$0,2 \pm 0,1$	<lq< td=""></lq<>		
29	70 ± 2	121 ± 4	200 ± 26		$7 \pm 0,5$	0,1 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>		
64	74 ± 2	141 ± 4	227 ± 29		$7 \pm 0,6$	0,1 ± 0	<lq< td=""></lq<>		
92	76 ± 3	155 ± 5	238 ± 8		$7 \pm 0,6$	$0,6 \pm 0,2$	<lq< td=""></lq<>		
120	75 ± 2	166 ± 5	255 ± 8		$7 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,1$	<lq< td=""></lq<>		
148	82 ± 3	180 ± 6	265 ± 9		$7 \pm 0,7$	$0,3 \pm 0,1$	<lq< td=""></lq<>		
176	79 ± 5	177 ± 6	269 ± 10		7 ± 0,8	$0,3 \pm 0,1$	<lq< td=""></lq<>		
211	82 ± 8	178 ± 12	269 ± 14		6 ± 0,8	$0,5 \pm 0,2$	<lq< td=""></lq<>		
247	77 ± 4	178 ± 7	268 ± 9		9 ± 1	0,3 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>		
288	75 ± 1	195 ± 8	280 ± 13		10 ± 1	0,1 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>		
323	77 ± 8	207 ± 11	297 ± 16		11 ± 1	$0,4 \pm 0,2$	<lq< td=""></lq<>		

I0E-FR

I0F-FR

	Concentration (mg.L ⁻¹)									
Jours	Si	В	Na	Fe	Ca	AI	Zr			
1	18 ± 1	27 ± 1	49 ± 1	492 ± 15	17 ± 1	$0,3 \pm 0,1$	<lq< td=""></lq<>			
3	32 ± 1	54 ± 2	88 ± 3	932 ± 29	33 ± 1	0,8 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>			
7	42 ± 2	84 ± 3	140 ± 4	1397 ± 45	51 ± 2	1 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>			
14	78 ± 2	109 ± 7	144 ± 13	1766 ± 1	66 ± 2	1 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>			
29	42 ± 1	145 ± 4	246 ± 7	2199 ± 76	90 ± 3	1 ± 0,2	<lq< td=""></lq<>			
64	39 ± 2	205 ± 6	346 ± 11	1977 ± 70	123 ± 4	1 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>			
92	40 ± 2	264 ± 9	438 ± 14	1878 ± 69	150 ± 5	1 ± 0,2	<lq< td=""></lq<>			
120	35 ± 2	297 ± 9	500 ± 14	1643 ± 61	166 ± 5	1 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>			
148	36 ± 3	349 ± 14	572 ± 22	1571 ± 61	193 ± 8	$1 \pm 0,4$	<lq< td=""></lq<>			
176	38 ± 3	396 ± 14	659 ± 24	1492 ± 52	219 ± 8	$1 \pm 0,4$	<lq< td=""></lq<>			
211	37 ± 3	447± 15	735 ± 24	1278 ± 49	234 ± 7	1 ± 0,3	<lq< td=""></lq<>			
247	94 ± 10	468 ± 37	758 ± 37	1145 ± 43	285 ± 23	4 ± 2	<lq< td=""></lq<>			
288	37 ± 2	582 ± 18	935 ± 29	915 ± 37	287 ± 10	1 ± 0,3	<lq< td=""></lq<>			
323	38 ± 3	626 ± 22	977 ± 35	758 ± 32	300 ± 11	1 ± 0,3	<lq< td=""></lq<>			

Concentration (mg.L ⁻¹)									
Jours	Si	В	Na	Fe	Ca	AI	Zr		
1	53 ± 2	48 ± 1	75 ± 2	1 ± 1	3 ± 1	0,1 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>		
3	30 ± 1	72 ± 2	124 ± 4	333 ± 10	39 ± 1	$0,2 \pm 0,1$	<lq< td=""></lq<>		
7	39 ± 1	116 ± 4	196 ± 7	205 ± 7	58 ± 2	0,1 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>		
14	42 ± 1	214 ± 8	351 ± 12	19 ± 1	54 ± 2	0,1 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>		
28	55 ± 2	347 ± 13	541 ± 20	$3 \pm 0,3$	36 ± 2	$0,3 \pm 0,1$	<lq< td=""></lq<>		
64	44 ± 3	568 ± 22	904 ± 36	1 ± 0,3	95 ± 4	0,1 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>		
92	209 ± 33	2880 ± 184	4464 ± 279	26 ± 7	758 ± 94	11 ± 5	<lq< td=""></lq<>		
136	37 ± 1	760 ± 35	1238 ± 30	52 ± 2	265 ± 10	0,1 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>		
150	43 ± 1	828 ± 41	1339 ± 32	328 ± 11	343 ± 13	0,8 ± 0,1	<lq< td=""></lq<>		

HA2

NH3

	Concentration (mg.L ⁻¹)									
Jours	Si	В	Na	Fe	Ca	AI	Zr			
1	19 ± 1	64 ± 2	116 ± 4		40 ± 1	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>			
3	23 ± 1	132 ± 4	234 ± 6		81 ± 2	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>			
7	27 ± 1	238 ± 6	409 ± 12		148 ± 5	$0,1 \pm 0,1$	<lq< td=""></lq<>			
14	12 ± 1	41 ± 1	70 ± 2		<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>			
28	27 ± 1	504 ± 15	853 ± 26		301 ± 9	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>			
64	28 ± 2	776 ± 24	1311 ± 37		456 ± 14	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>			
107	30 ± 2	920 ± 28	1659 ± 53		572 ± 17	$0,3 \pm 0,1$	<lq< td=""></lq<>			
121	27 ± 2	1007 ± 28	1773 ± 56		613 ± 19	$0,2 \pm 0,1$	<lq< td=""></lq<>			

Evolution du pH et ajout de HCI lors de l'expérience NH3

Début 10/5/16 10:00		NH3					
Date	jour	pH avant	Ajout HCI 1M (µL)	Ajout total (µL)	pH après		
10/5/16 11:18	0	6,5	0	0	-		
10/5/16 12:35	0	6,5	0	240	6,3		
10/5/16 13:45	0	6,5	70	120	6,2		
10/5/16 15:00	0		0	0	-		
10/5/16 16:04	0	6,2	0	0	-		
11/5/16 9:00	1	6,7	0	0	-		
11/5/16 10:00	1	6,7	145	295	6,2		
11/5/16 13:16	1		0	0	-		
11/5/16 16:00	1	6,2	0	0	-		
12/5/16 10:00	2	6,6	100	120	6,3		
12/5/16 12:42	2		0	0	-		
13/5/16 9:00	3	6,6	0	0	-		
13/5/16 10:00	3	6,6	140	160	6,1		
17/5/16 9:30	7	6,9	0	0	-		
17/5/16 10:00	7	6,9	260	280	6,2		
18/5/16 9:30	8	6,4	80	80	6,1		
20/5/16 9:30	10	6,6	120	120	6,2		
23/5/16 13:20	13	6,7	170	170	6,2		
24/5/16 0:00	14	6,3	0	0	-		
26/5/16 10:25	16	6,7	150	150	6,1		
27/5/16 0:00	17	6,4	50	50	6,1		
30/5/16 0:00	20	6,6	150	150	6,0		
2/6/16 0:00	23	6,5	100	100	6,2		
6/6/16 0:00	27	6,6	260	260	6,1		
10/6/16 0:00	31	6,6	150	150	5,8		
20/6/16 0:00	41	6,9	250	250	5,8		
23/6/16 0:00	44	6,5	100	100	6,1		
27/6/16 0:00	48	6,4	100	100	6,1		
7/7/16 0:00	58	6,7	200	200	6,1		
18/7/16 0:00	69	6,5	100	100	6,1		
21/7/16 0:00	72	6,4	50	50	6,2		
29/7/16 0:00	80	6,6	250	250	5,1		

Concentration (mg.L ⁻¹)							
F0E	-AC	F0F-AC		F3E	-AC	F3F-AC	
Jours	B _{ar}	Jours	B _{ar}	Jours	B _{ar}	Jours	Bar
17	140	14	147	14	79	14	69
42	138	29	173	29	93	29	99
50	182	64	219	64	144	64	149
77	201	86	203	86	136	86	168
86	208	107	198	107	157	107	186
92	225	132	212	132	165	132	205
101	224	140	237	140	175		
115	236			167	186		
128	235			176	188		
143	242			182	206		
150	244			191	201		
169	263			197	206		
177	274			205	212		
				218	218		
				233	221		
				240	223		

Expériences d'altération à cœur des verres

Concentration (mg.L ⁻¹)							
F9E-	AC	F0F-AC					
Jours	Bar	Jours	Bar				
15	29	15	66				
29	47	29	87				
37	51	37	94				
56	61	56	103				
64	67						
77	75						
86	79						
93	80						

La concentration en bore corrigée après renouvellement $[B]_{ar}$ est calculée suivant (E13) :

$$[B]_{ar} = [B]_t + [B]_{t-1}$$
(E13),

où $[B]_t$ et $[B]_{t-1}$ sont respectivement la concentration en bore en solution calculée au temps *t* et au temps *t*-1.

ANNEXE 3 – Images obtenus par MEB sur les filtres contenant les rétentats

Dans cette annexe seront présentées les images acquises par MEB sur les filtres présentant les composés initialement en suspension dans les solutions altérantes.

Cas du filtre obtenus par filtration de la solution altérante de F0F-FR

La Figure 95 présente une image obtenue par MEB sur un filtre présentant les rétentats obtenus après filtration de la solution altérante de F0F-FR. Des phases sont observées en surface du filtre et leur composition a été déterminée à l'aide d'un pointé EDS. Le spectre EDS montre que les contributions majoritaires sont celles associées au Si, O et Fe. Ces résultats sont en accord avec les résultats DRX qui indiquent la présence de phyllosilicates de Fe, qui compte tenu des éléments présents en solution, devraient être constitués de Si, O et Fe.



Figure 94. Image obtenue par MEB de F0F-FR – filtre présentant des phyllosilicates de Fe (a) sur lequel deux spectres EDS ont été mesurés (b).

Cas du filtre obtenus par filtration de la solution altérante de F3F-FR

La Figure 95 présente une image obtenue par MEB sur un filtre présentant les rétentats obtenus après filtration de la solution altérante de F3F-FR. Des phases sont observées en surface du filtre. Deux spectres EDS ont été acquis sur deux zones : une première zone plus

dense et qui semble être un agglomérat de ces phyllosilicates (spectre 1), et une deuxième zone moins dense (spectre 2). Les spectres EDS indiquent que les phases analysées sont majoritairement composées de Si, O et Fe. Par comparaison avec les observations faites sur le filtre obtenu dans l'expérience F0F-FR, les phases observées semblent être aussi des phyllosilicates de Fe. Ce résultat diffère des résultats DRX où aucuns pics associés à des phyllosilicates ne sont observés. A noter qu'il n'y a pas de différence entre le spectre 1 et 2. Le signal associé au C correspond au carbone présent dans le filtre.



Figure 95. Image obtenue par MEB de F3F-FR – filtre présentant des phyllosilicates de Fe (a) sur lequel deux spectres EDS ont été mesurés (b).

Des cristaux de formes cubiques ont aussi été observés sur le filtre (Figure 96). Deux spectres EDS ont aussi été acquis sur ces cristaux afin de déterminer leur composition. Les signaux majeurs obtenus sur les spectres sont Na et Cl. Ces cristaux semblent donc être des cristaux de NaCl retenu sur le filtre lors de la filtration. Ces observations sont en accord avec les résultats DRX qui indique la présence de NaCl.



Figure 96. Image obtenue par MEB de F3F-FR – filtre présentant un cristal de NaCI (a) sur lequel deux spectres EDS ont été mesurés (b).

ANNEXE 4 – Spectres XANES obtenus au seuil K du Si des échantillons altérés

Dans cette annexe seront présentés la comparaison des spectres XANES acquis au seuil K du Si en FY et TEY.

Echantillons altérés du verre F0

Les spectres XANES au seuil K du Si sont recensés dans la Figure 97. Pour chacun des échantillons, le spectre FY est moins intense que le spectre TEY. Ceci est dû aux phénomènes d'auto-absorption qui sont expliqués au §4 du Chapitre 5. Cependant l'allure générale des spectres est identiques qu'ils soient acquis en FY ou TEY hormis pour l'échantillon F0F. Dans cet échantillon, le Si est dans trois environnements différents qui sont le verre sain, le gel d'altération et la couche de phyllosilicates de Fe. Le signal FY est mesuré sur tout le volume de l'échantillon, l'ensemble des couches est alors analysée ce qui peut expliquer la forme différente des spectres FY et TEY. Pour les autres échantillons, le Si est essentiellement dans le gel d'altération, ce qui explique pourquoi les deux types de spectre sont similaires.



Figure 97. Spectres XANES acquis au seuil K du Si du verre F0 sain (a), des échantillons altérés de F0E (b), F0F (c) et F0Eads (d) obtenus en **FY** et **TEY**.

Spectres des échantillons altérés du verre F3

La Figure 98 présente les spectres XANES au seuil K du Si des échantillons du verre F3. Tout comme pour les échantillons du verre CJ1, des phénomènes d'auto-absorption sont observés qui se traduit par une diminution de l'intensité des signaux FY. De plus, comme pour F0F, l'allure des spectres FY de F3E et F3F sont différents de ceux acquis par TEY. Ceci peut être attribué aux différents environnements dans lesquels Si est présent dans les échantillons.



Figure 98. Spectres XANES acquis au seuil K du Si du verre F3 sain (a), des échantillons altérés de F3E (b) et F3F (c) obtenus en **FY** et **TEY**.

Spectres des échantillons altérés du verre F9

Les phénomènes d'auto-absorption sont aussi observés pour les spectres FY (Figure 99) mais ceux-ci semblent moins important que dans le cas des échantillons F0F, F3E et F3F.



Figure 99. Spectres XANES acquis au seuil K du Si du verre F9 sain (a), des échantillons altérés de F9E (b) et F9F (c) obtenus en **FY** et **TEY**.



Titre : Compréhension des mécanismes d'intégration du fer dans la couche d'altération du verre nucléaire - impact sur ses propriétés de transport et sa stabilité

Mots clés : verres, fer, altération, étude structurale, précipitation, phyllosilicate de fer.

Résumé : Dans la perspective d'un stockage en couche géologique profonde, la libération des radionucléides dans le champ proche du site de stockage est contrôlée par l'altération de la matrice vitreuse par l'eau du site avant préalablement corrodé les enveloppes métalliques entourant le verre. L'objectif général de cette thèse est d'apporter de nouveaux éléments de compréhension des mécanismes régissant l'impact des cations de Fe sur l'altération du verre selon qu'ils proviennent du verre ou de la solution. Pour atteindre cet objectif, des études ont été conduites sur des systèmes simplifiés par rapport au cas industriel ce qui présente un intérêt indéniable pour obtenir une meilleure compréhension du rôle du Fe dans des systèmes plus complexes. Une première série d'expérience a été réalisée par altération de verres quaternaires (SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Fe₂O₃) en eau initialement pure ou en solution de FeCl₂. L'altération de verres à différentes teneurs en Fe en eau initialement pure a permis de mettre en évidence que le Fe présent dans le réseau vitreux à un effet bénéfique en régime de vitesse initiale. Cependant, à long terme, la présence de Fe dans le verre tend à détériorer les capacités passivantes de la couche d'altération formée à la surface du verre ce qui a pour conséquence de diminuer la durabilité de ce dernier. Des expériences menées sur ces mêmes verres en solution de FeCl₂ montrent une altération plus importante qu'en eau initialement pure. La précipitation de phyllosilicates de Fe a été observée, cette dernière imposant le pH de la solution à une valeur de 6,2. Ce pH légèrement acide va favoriser les phénomènes d'échanges ioniques et donc augmenter l'altération du verre par rapport aux expériences d'altération en eau pure. Une deuxième série d'expérience visant à l'obtention de grains de verres fortement altérés permettant l'étude structurale des pellicules d'altération a été réalisée. Il a été vu que les pellicules d'altération formées peuvent être différentes de celles obtenues en surface des échantillons altérés au cours de la première série d'expérience. Cette différence est imputée aux conditions expérimentales différentes imposées aux deux séries d'expérience. Cependant la présence de phyllosilicates de Fe a aussi été observée sur les grains de verres fortement altérés et qui ont la même structure que ceux précédemment déterminés. L'étude structurale a donc permis d'acquérir des informations sur le degré d'oxydation et l'environnement local du Fe et du silicium dans les phyllosilicates précipités. Les systèmes simplifiés étudiés au cours de cette thèse montrent des résultats différents de ceux rapportés dans littérature dans le cas de systèmes proches du cas réel. Cependant ils ont permis de mettre en lumière la nécessité de mieux contrôler les conditions expérimentales et l'apport de Fe en solution.

Title : Understanding of the integration mechanisms of iron into the nuclear glass alteration layer - impact on its transport properties and stability

Keywords :glass, iron, alteration, structural studies, precipitation, iron phyllosilicate

Abstract : In the perspective of a deep geological repository, the radionuclides release in the near-field is ultimately controlled by the leaching of the nuclear glass matrix by water after the corrosion of the overpack. The main goal of this study is to bring new elements about the understanding of mechanisms governing the impact of iron cations on glass alteration. To achieve this objective, experiments have been conducted on simplified systems with regard to the industrial case in order to achieve a better understanding of the role of iron in more complex systems. A fist series of alteration experiments were conducted on quaternary glass (SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Fe₂O₃) with different iron content in initially pure water or in FeCl₂ solution. Experiments led in initially pure water put in evidence that the iron in glass matrix has a beneficial effect on the initial dissolution regime. However, the presence of iron in glass led to deteriorate the passivating layer properties of the altered layer formed during glass alteration at high reaction progess. This led to increase the alteration of glass. Experiments carried out in FeCl₂ solutions show a greater alteration extent than in initially pure water. Iron silicate precipitation has been observed during these experiments and impose the pH of the medium to a value of 6.2. This acidic pH promotes ionic exchanges that led to an increase of alteration compared to experiments carried out in initially pure water. A second series of experience aimed to obtain strongly altered glass was carried out in order to do a structural study of alteration layers. Results show that alteration layers can be different from those obtained during the first series of experiment. This difference is attributed to the different experimental conditions imposed on the wo series of experiments. In these experiments, iron-silicate has also been observed and these phases have the same structure as the ones described before. This structural study permit to acquire information about the local environment of iron and silicon in precipitated phyllosilicate. The simplified systems studied in this thesis show results which are different from those reported in literature in the case of systems close to the real one. However, these results highlighted the need to have a better control of experimental conditions, especially in terms of iron cations supplies in solution.