

Proposition de sujet de stage de M2

Titre : Mécanismes d'altération des silicates vitreux et cristallins : continuum ou processus isolés ?

Encadrants : Damien Daval¹, Philippe Ackerer¹, Stéphane Gin².

Contact : ddaval@unistra.fr ; stephane.gin@cea.fr

Etablissements :

¹ Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, CNRS, Université de Strasbourg, UMR 7517, 1 Rue Blessig, 67084 Strasbourg, France

² CEA, DEN, DE2D, SEVT, F-30207 Bagnols sur Cèze, France

Sujet :

La sécurité du stockage géologique de colis nucléaires dépend pour partie de la durabilité des verres dans lesquelles ont été incorporés les radioéléments. A ce titre, la connaissance des cinétiques d'altération des verres silicatés en phase aqueuse et la compréhension des mécanismes correspondants représente donc un enjeu crucial afin de modéliser et *in fine* prédire la durabilité des verres sur des échelles de temps géologiques.

A cet égard, l'altération chimique des matériaux silicatés s'accompagne de la formation d'une couche de surface amorphe et enrichie en silice, d'une épaisseur pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns. L'impact de cette couche sur la vitesse de dissolution des matériaux silicatés n'est pas universel ^[1,2], conclusion qui pourrait aussi valoir pour les mécanismes qui sont à l'origine de sa formation, par lessivage préférentiel de cations labiles, ou au contraire par une dissolution congruente suivie d'une précipitation de silice amorphe à l'interface. Récemment, des travaux menés par nos équipes ^[3] ont indirectement suggéré qu'il pourrait ne pas exister de continuum mécanistique entre les processus de dissolution d'un silicate cristallin et de son équivalent vitreux. Ce résultat surprenant, s'il était confirmé, pourrait contribuer à une meilleure compréhension des processus élémentaires de dissolution et potentiellement résoudre à la controverse existant autour des mécanismes d'altération des silicates.

L'enjeu de ce stage consiste à vérifier cette hypothèse. Des expériences d'altération seront réalisées en laboratoire en conditions contrôlées en utilisant une albite cristalline ou un verre albitique comme substrat. La dissolution suivie par mesure de l'évolution de la composition chimique de la solution sera comparée à des mesures de nanotopographie de la surface, afin de comprendre l'effet des points singuliers sur les vitesses (coins, bords, défauts cristallins). Des expériences en milieu isotopiquement marqué seront réalisées, et la caractérisation des couches de surface par techniques spectroscopiques permettra de révéler le degré d'échange avec la solution et indirectement, les mécanismes de formation correspondants. Ces caractérisations pourront enfin alimenter des modèles stochastiques de dissolution à l'échelle atomique développés dans nos laboratoires.

Ce stage s'adresse donc à tout étudiant en M2 de géochimie, géophysique, (géo)matériaux, chimie physique ou apparenté. Sous réserve du bon déroulement du stage et d'une adéquation convaincante du candidat, ce dernier pourrait se poursuivre sur une thèse dans le prolongement de cette thématique.

Références

1. Daval D, *et al.* (2017) Dynamics of altered surface layer formation on dissolving silicates. *Geochim Cosmochim Acta* 209:51-69.
2. Fournier M, *et al.* (2019) Effect of pH on the stability of passivating gel layers formed on International Simple Glass. *Journal of Nuclear Materials* 524:21-38.
3. Perez A, *et al.* (2019) Comparing the reactivity of glasses with their crystalline equivalents: The case study of plagioclase feldspar. *Geochim Cosmochim Acta* 254:122-141.