Les analogues naturels et archéologiques, outils privilégiés pour la prédiction du comportement à long terme des matériaux

Stéphane Gin[1], Delphine Neff[2], Philippe Dillmann[2], Aurélie Verney-Caron[3]

[1] CEA Marcoule, DTCD, SECM, Bagnols-sur-Cèze

[2] LAPA-IRAMAT, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette

[3] Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA), UMR 7583, CNRS, Université Paris-Est – Créteil (UPEC) et Université Paris-Diderot (UPD)

Résumé : Ce chapitre montrera à travers l'exemple des verres et des métaux ferreux, comment l'étude de systèmes archéologiques et naturels, dont les matériaux se sont altérés sur de très longues durées aide à la prédiction du comportement de matériaux qui devront être utilisés sur de grandes échelles de temps, dépassant parfois largement celle d'une génération humaine. Ces systèmes sont alors considérés comme des analogues. Cette approche est un des volets d'une démarche qui comporte plusieurs aspects allant de l'étude en laboratoire sur des systèmes de court terme à la modélisation numérique. Elle a été particulièrement développée dans le cadre de l'industrie nucléaire pour le développement des installations de stockage ou d'entreposage des déchets sur le très long terme. Pour les verres, les analogues sont les matériaux archéologiques manufacturés par les sociétés humaines depuis le milieu du III^{e} millénaire avant notre ère ainsi que les verres naturels volcaniques. Pour les métaux ferreux, ce sont les fers et les aciers archéologiques, apparus environ 2000 ans av. J.-C. qui sont étudiés. Les approches peuvent varier en fonction de ces matériaux mais comportent une part de caractérisation fine des systèmes archéologiques, une comparaison dialectique avec les résultats obtenus sur les expériences de laboratoire et différents types de modélisations.

1 Introduction

La conception de matériaux qui devront être utilisés sur de grandes échelles de temps, dépassant parfois largement celle d'une génération humaine, est un des défis actuels de l'ingénierie et de la science. En effet, que ce soit pour les ouvrages d'art ou les bâtiments industriels (ponts, centrales nucléaires) en acier ou béton armé, dont on cherche

à allonger au maximum la durée de vie, ou pour le stockage ultime des déchets nucléaires en couches géologiques profondes (concept reposant sur une succession de barrières de différentes natures entre les radionucléides et la biosphère) dont la sûreté doit être garantie sur plusieurs centaines de milliers d'années, on demande aux ingénieurs de dimensionner les ouvrages et aux chercheurs de prédire le comportement des matériaux sous certaines contraintes (mécanique, conditions de l'environnement) pour des durées inaccessibles à l'expérimentation classique. Un des aspects majeurs est l'altération de ces matériaux, qui va progressivement affecter leurs propriétés fonctionnelles (résistance mécanique, confinement, etc.). Il est en conséquence crucial de pouvoir modéliser cette altération en fonction du temps et de l'environnement, sur les très longues durées envisagées.

Cette demande représente un défi de premier plan, qui doit convoquer tous les aspects de la science expérimentale, de la modélisation prédictive et de l'ingénierie. Il pose un problème supplémentaire : celui de la validation des prédictions et du retour d'expérience, qui ne peuvent malheureusement, pour les durées considérées, être réalisés que partiellement en laboratoire. À ce stade le regard vers le passé, afin d'y trouver des éléments de comparaison, voire de validation sur des systèmes analogues, fait aujourd'hui partie de la stratégie globale de l'approche mise en place. Elle concerne l'observation à la fois de matériaux produits par l'homme dans les sociétés anciennes (on s'intéressera ici au cas des métaux et des verres) mais également, afin d'atteindre des durées d'observation supérieures à celles offertes par cette première série d'analogues, celle des matériaux géologiques, dits « analogues naturels ».

L'analogie n'est pas l'identité. En effet, il s'avère souvent impossible de trouver des systèmes en tous points identiques à ceux dont on désire prévoir le comportement, ne serait-ce que parce que l'état de ces derniers est connu pour les temps initiaux et que, au contraire, le système que l'on observe en tant qu'analogue n'est perceptible et mesurable que suite à sa période d'altération. Il s'agit donc par nature, dans la démarche d'analogie, d'étudier séparément, puis de comparer deux systèmes, mais à des moments différents de leur histoire. On dispose ainsi d'images ponctuelles situées uniquement au début et à la fin de la chronologie . Ce n'est donc que par un certain nombre d'aller-retour entre les informations perceptibles à ces différents moments de la vie des systèmes, que la démarche prédictive va pouvoir se mettre en place et se consolider progressivement. Cette approche avait été théorisée par Miller *et al.* [1, 2] dès les années 1990. Elle a été reprise et développée pratiquement par de nombreux laboratoires, notamment poussés par les besoins spécifiques de l'industrie nucléaire.

Toute étude sur les analogues doit se nourrir d'une interdisciplinarité forte. En effet, afin d'étudier l'action du temps sur la dégradation des objets archéologiques constitués en analogues, il convient de disposer de données chronologiques sur les objets, les plus précises possibles. Ceci ne peut se faire que par une collaboration étroite avec les archéologues fouillant les sites sur lesquels les objets sont prélevés et les archéomètres, à même de dater ces objets. Pour les analogues naturels des contraintes similaires existent notamment pour la datation géologique des formations étudiées.

Tant sur les métaux que sur les verres, les études menées depuis les années 1990 ont donné lieu à des avancées significatives dans la compréhension des mécanismes d'alté-

ration des systèmes sur le long terme. Pour les objets archéologiques, les résultats obtenus ont pu également être utilisés dans le domaine de la conservation du patrimoine. En effet, les traitements sur les objets archéologiques en sortie de fouille, (traitements de déchloruration des objets ferreux par exemple) ou lors de leur stockage dans les réserves des musées, des services archéologiques ou sur les monuments historiques afin de les protéger d'éventuelles altérations, nécessitent une parfaite connaissance des systèmes altérés et de leur évolution possible. C'est ainsi que les travaux sur les analogues ont pu être directement exploités dans ces domaines afin d'optimiser ce type de traitements [3-5]. On voit donc ici tout l'intérêt des études interdisciplinaires sur les analogues dont les retombées dépassent largement le domaine de la prédiction du comportement des matériaux, déjà, en lui-même, très important.

Après la présentation en détail du contexte de l'industrie nucléaire pour lesquels la modélisation sur le très long terme revêt une grande importance, ce chapitre donnera quelques notions sur la nature des matériaux archéologiques servant d'analogues et notamment leurs modes de production dans les sociétés anciennes, ainsi que sur celle des analogues naturels. Seront ensuite présentés des exemples d'études sur les analogues, intégrées dans les démarches prédictives globales. Les matériaux considérés ici sont les verres et les métaux ferreux car ils constituent deux éléments essentiels du concept multi-barrière envisagé en France par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) pour le stockage des déchets à vie longue [6].

2 Les matériaux et la très longue durée dans le contexte du nucléaire

La production d'énergie nucléaire est à l'origine d'un flux de déchets de haute activité à vie longue (HAVL), dont la gestion se donne pour objectif de garantir la sécurité des populations et de minimiser leur impact sur l'environnement. Ces déchets proviennent essentiellement des combustibles usés, qui après 4 à 5 ans d'irradiation en réacteur, sont refroidis plusieurs années puis traités pour séparer la part valorisable (95 %), du déchet ultime (5 %), qui est vitrifié. Le cycle du combustible génère aussi des déchets de moyenne activité à vie longue (MAVL) qui sont destinés au même exutoire que les déchets vitrifiés. Les déchets HAVL représentent 1 % du volume des déchets radioactifs produits en France mais 96 % de la radioactivité totale. Ils dégagent une forte chaleur (haute activité β-γ) pendant plusieurs dizaines d'années, ce qui nécessite leur entreposage temporaire dans l'attente d'un éventuel stockage définitif. Le recensement des déchets par l'ANDRA fait état d'un volume cumulé de déchets HAVL en 2020 d'environ 6 000 m^3, et d'environ 80 000 m^3 de déchets MAVL. Compte tenu du niveau de radioactivité très élevé et de la présence en forte quantité de radionucléides à demi-vie très longue, la période pendant laquelle le confinement de ces déchets doit être assurée se chiffre en dizaines voire en centaines de milliers d'années.

La solution envisagée en France pour la gestion de ces déchets à vie longue est un stockage progressivement irréversible en formation géologique profonde. Le projet, appelé Cigéo et géré par l'ANDRA consiste à concevoir et démontrer la sureté à long terme d'un concept multi-barrières destiné à :

- s'opposer à la circulation de l'eau, car l'eau est à la fois le principal agent responsable de l'altération des colis de déchets nucléaires et le vecteur de transport des radioéléments dans l'environnement ;
- limiter le relâchement des substances radioactives par les colis et les immobiliser au sein du stockage le plus longtemps possible ;
- retarder et atténuer la migration des substances radioactives dans l'environnement.

Pour les déchets HAVL, il est envisagé de placer les colis de déchets vitrifiés, fûts en acier inoxydable contenant 400 kg de verre, dans un surconteneur en acier non allié de plusieurs centimètres d'épaisseur pour garantir une étanchéité totale pendant plusieurs centaines d'années. L'ensemble serait alors placé directement dans des tunnels horizontaux creusés dans la roche hôte. Le stockage des déchets à vie longue devrait avoir lieu dans les argilites du Callovo-Oxfordien, dépôts sédimentaires de 160 millions d'années, situés au N.-E. du Bassin parisien et dans lesquels un laboratoire souterrain (laboratoire de Meuse – Haute-Marne) a été créé pour étudier les propriétés de cette roche. La loi du 30 juin 2006 prévoit une période de réversibilité d'au moins 100 ans et fixe un calendrier prévoyant la mise en exploitation progressive du site à partir de 2025.

La prédiction du comportement à long terme, en particulier la résistance des matériaux (aciers et verre) face à la corrosion par l'eau passe par l'acquisition de données expérimentales et par la compréhension fine des mécanismes qui régissent leur dégradation. Ces connaissances ont pour but de développer des modèles prédictifs permettant des extrapolations fiables sur le long terme. Cependant, compte tenu des échelles de temps en jeu, ces modèles nécessitent d'être validés. Un des moyens reconnu pour cette étape clé de validation est la confrontation des modèles à des analogues naturels ou archéologiques.

3 La démarche globale de prévision

Les prévisions sur des durées séculaires voire millénaires ne peuvent pas uniquement s'appuyer sur les démarches semi-empiriques classiques (extrapolation à partir de données issues de systèmes reconstitués en laboratoire). Il est en effet indispensable de valider le choix des mécanismes pris en compte dans la modélisation prédictive. Pour cela, les chercheurs ont recours aux analogues naturels ou archéologiques (figure 1).

Dans tous ces cas, les études sur des systèmes reconstitués en laboratoire et reproduisant fidèlement les conditions des environnements d'altération sont des approches clés. Elles concernent d'une part la mise en place d'expériences paramétriques permettant d'étudier la variation du comportement du matériau en fonction de celle d'une variable donnée (concentration d'une espèce, température, pH, débit de solution, etc). Par ailleurs, les effets de synergie entre les paramètres de l'environnement, ainsi que les mécanismes de rétroaction suite à différents processus d'altération qui modifient l'environnement exigent également de mettre en place des expériences, dites intégrales, dans lesquelles ces synergies peuvent être étudiées. Ces deux types d'expériences concernent différentes durées, de quelques jours à plusieurs mois, voire plusieurs années. Leur interprétation passe par la mise en œuvre de méthodes de ca-

ractérisation fines permettant de tester le système à différentes échelles, typiquement du millimètre (échelle macroscopique) au nanomètre (échelle moléculaire). Afin de mieux cerner les synergies entre les différents composants des systèmes étudiés, des expériences *in situ*, c'est à dire, grandeur nature, peuvent être mises en place. Celles-ci permettent de prendre en compte l'ensemble des effets de couplages entre l'environnement et les matériaux d'intérêt. La modélisation et la simulation sont également une étape importante de la démarche. Basées sur les mécanismes déterminés par les précédentes approches, elles permettent l'extrapolation sur la longue durée.

Pour les déchets radioactifs vitrifiés, les analogues naturels sont principalement des verres volcaniques de type basaltiques ou rhyolitiques [7]. Les analogues archéologiques, quant à eux sont limités par les premières utilisations des matériaux concernés par les sociétés humaines (voir plus bas). Ils offrent cependant l'avantage de permettre de considérer des matériaux peu présents ou inexistants à l'état naturel (comme les alliages ferreux par exemple).

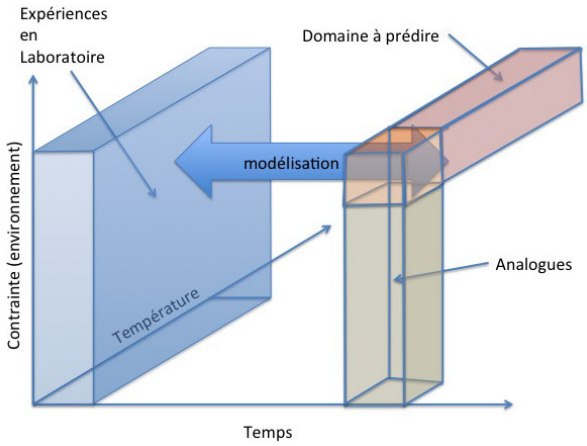


Figure 1 – Positionnement des approches sur les analogues dans la démarche globale de prédiction.

En fonction des systèmes considérés (verres, métaux, assemblages des deux), l'esprit général de la démarche peut donc varier légèrement même si les grandes étapes que l'on vient de décrire (expériences de laboratoire et sur site, modélisation / simulation) restent les mêmes.

Considérons le cas des verres nucléaires. La première étape consiste à montrer que les mécanismes fondamentaux responsables de l'altération des deux types de verre (nucléaire et archéologique) sont semblables. On acceptera toutefois que le poids de ces différents mécanismes soit différent, ce qui se traduira par des valeurs de paramètres différentes pour les deux types de verres. Ensuite un même modèle, paramétré pour les deux matériaux pourra être développé. Il sera alors appliqué à des environnements simples et des courtes durées, accessibles à l'expérimentation, pour être qualifié. Le modèle sera appliqué au système archéologique pour tenter de rendre compte de l'état de dégradation des objets étudiés. S'il parvient à expliquer et quantifier les phéno-

mènes sur l'analogue, il sera alors transposé au cas des verres nucléaires en tenant compte de leurs spécificités. Si l'analogue valide la capacité prédictive du modèle, le raisonnement par analogie pourra alors induire que les modèles d'altération du verre nucléaire sont capables de prédire leur comportement sur le long terme. Il ne s'agit pas d'une démonstration au sens strict du terme mais de l'établissement d'un lien solide entre le laboratoire et le terrain d'une part et entre le court terme et le long terme d'autre part. La démarche prédictive présente alors une certaine robustesse.

Pour la corrosion des aciers, les durées sur lesquelles on demande aux prédictions d'être fiables sont de l'ordre de plusieurs dizaines d'années pour le génie civil et du millier d'années pour les surconteneurs liés au stockage des déchets nucléaires. Les analogues peuvent alors être utilisés de plusieurs manières. On peut par exemple vérifier si les cinétiques de corrosion déduites des expériences à court terme et extrapolées au long terme sont cohérentes avec les épaisseurs de corrosion observées sur les objets archéologiques. Les analogues peuvent également entrer dans la réalisation d'une courbe enveloppe sur les vitesses de corrosion maximales mesurées dans un environnement donné (voir plus bas), ils sont alors à la base d'une approche semi-empirique qui, bien que limitée permet de cerner les comportements extrêmes et moyens. Par ailleurs les processus de corrosion des métaux étant très sensibles aux paramètres environnementaux (teneur en oxygène de l'eau, pH, mais également présence de bactéries), les analogues peuvent servir à mieux cerner les effets de ces paramètres environnementaux. À l'inverse c'est la nature du matériau et son influence sur différents phénomènes locaux (piqûration...) qui peut être examinée. Quand la nature de l'environnement est proche de celle du système étudié, les mécanismes de corrosion sur le long terme peuvent être précisés (présence de certaines phases dans les produits de corrosion, conductrices ou non, présence de couches barrières pour les phénomènes de transport...), et certains paramètres (données thermodynamiques, état mécanique du système – porosités, contraintes, réactivité chimique ou électrochimique) directement intégrés dans les modèles. Enfin, de manière plus exploratoire, les objets archéologiques corrodés peuvent servir de support à la compréhension des comportements non linéaires des systèmes de corrosion et à la modélisation stochastique [8].

4 Les analogues naturels

4.1 Contexte d'occurrence des verres volcaniques

Les verres volcaniques sont considérés depuis une trentaine d'années comme des analogues des verres nucléaires. Ces verres sont produits naturellement par refroidissement rapide de magmas ou de laves lors d'une éruption. Les ensembles volcaniques ne sont pas également répartis sur la surface de la Terre : ils sont regroupés sur les bordures des plaques tectoniques et au niveau des points chauds, océaniques ou continentaux.

La composition initiale du magma en lien avec le contexte géodynamique permet de classer les roches en fonction de leur pourcentage de silice. On distingue alors :

- Les verres rhyolitiques (obsidiennes), formés à partir d'un magma fortement différencié et riche en silice (acide), qui contiennent plus de 65 % en masse de SiO_2.

- Les verres basaltiques formés à partir d'un magma peu différencié de composition basique, contenant initialement 45 à 55 % en masse de SiO_2. Cette teneur en silice les rapproche d'avantage des verres nucléaires, même s'il s'agit d'aluminosilicates alors que les verres nucléaires sont des borosilicates (tableau 1).

Du fait de leur faible viscosité, les verres basaltiques nécessitent un refroidissement rapide du magma. Dans le cas d'une éruption subaérienne (au contact direct de l'atmosphère), cette condition n'est remplie que pour les cendres rejetées par le volcan. Dans le cas général, les verres basaltiques proviennent d'une trempe par l'eau. La source principale de production sur Terre est donc localisée au niveau des dorsales médio-océaniques (limite divergente de deux plaques tectoniques) dont la longueur totale cumulée est d'environ 60 000 km. Son centre – le rift – est une zone de volcanisme sous-marin active d'une altitude moyenne de 2 000 mètres supérieure aux fonds marins. Les deux plaques s'écartent à un rythme variant de 1 à 20 cm par an selon les dorsales considérées.

Les basaltes en coussins ou pillow-lavas produits par le rift forment ainsi les couches supérieures de la croûte océanique. Ces roches possèdent un cœur de minéraux cristallisés entouré par une croûte de verre et sont généralement associées à la présence de hyaloclastites (voir plus bas). Celles-ci correspondent à un verre fragmenté obtenu lors de la trempe du magma dans l'eau. Dans le cas d'une éruption sous-marine, elles sont issues de la fragmentation de la croûte des pillow-lavas et sont généralement retrouvées à proximité, de la granulation directe du verre dans l'eau, et des formations stratifiées, remaniées par les courants marins ou les coulées de laves. Les produits issus du volcanisme au niveau des dorsales médio-océaniques couvrent 70 % de la surface totale de la Terre.

Les verres basaltiques peuvent également être formés lors d'éruptions sous-glaciaires. Une éruption de ce type commence par une phase relativement calme : la lave fait fondre le glacier et forme une couche de pillow-lavas. L'accumulation des gaz et l'amenuisement de l'épaisseur du glacier peuvent alors conduire à une phase explosive : la trempe de la lave émise dans l'eau de fonte forme un verre fragmenté, les hyaloclastites. Des cendres et projections peuvent être émises et former des tufs. Finalement, la lave parvient à la surface et la dernière étape de l'éruption est subaérienne et non-explosive. La lave émise forme des coulées de basaltes. Toutefois, si celle-ci atteint à nouveau le glacier, des brèches à pillow-lavas sont formées. Ces formations résultent de la cassure et de l'accumulation en hauteur des pillow-lavas formées par le contact de la lave et du glacier. La structure particulière ainsi formée est dénommée *tafelberg* ou *table mountain* une fois le glacier disparu. Ces formations constituent plus d'un huitième des formations superficielles de l'Islande.

4.2 Principales caractéristiques des verres basaltiques

Les verres basaltiques sont des verres aluminosilicatés qui contiennent environ 50 % en masse de silice. Durant la trempe, la vitesse de refroidissement conditionne l'apparition de cristaux. Les principaux cristaux retrouvés dans les verres basaltiques sont principalement les plagioclases et olivines. Les plagioclases sont des feldspaths sodocalciques. Leur composition varie de manière continue (solution solide) entre deux compositions extrêmes correspondant à une borne calcique, l'anorthite $Ca[Si_2Al_2O_8]$ et une borne sodique, l'albite $Na[Si_3AlO_8]$. Les olivines ont comme formule générale $(Fe^{II},Mg)_2[SiO_4]$.

Tableau 1 – Composition simplifiée d'un verre nucléaire français typique et d'une gamme de composition de verre basaltique (VB).

%mass	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Alcal.	CaO	MgO	$Fe_2O_3{}^{tot}$	TiO_2	Autres
R7T7	46	14	5	13	4	-	3	-	16
VB	45-50	-	10-17	2-5	9-12	4)9	9-16	1-3	Traces

Suivant la série de réactions de Bowen, lorsqu'un magma de composition basaltique refroidit rapidement pour former un verre, les premiers cristaux qui se forment sont l'olivine et les plagioclases-Ca. L'eau est donc aussi susceptible d'influer sur les phases qui cristallisent et sur leur cinétique de dissolution. De manière générale, les études de lixiviation faites sur des échantillons naturels ont montré que ces cristaux sont plus durables que le verre.

De nombreux travaux ont porté sur les mécanismes et cinétiques de dissolution des verres basaltiques et sur les analogies avec les verres nucléaires [9, 10, 11]. Globalement les vitesses initiales sont proches pour les deux types de verres. Ces dernières diminuent en système fermé pour des raisons semblables, à savoir une diminution de l'affinité de la réaction d'hydrolyse sur réseau vitreux et la formation d'une couche de surface passivante. En revanche les vitesses résiduelles, vitesses qui correspondent à un état stationnaire où la formation et la dissolution de la couche passivante s'équilibrent, sont plus faibles pour les verres basaltiques que pour les verres nucléaires [12]. Enfin, en comparant la vitesse moyenne d'altération de verres basaltiques naturels Islandais d'âges allant de quelques milliers à quelques millions d'années, il semble possible de faire le lien avec les vitesses mesurées au laboratoire sur des verres synthétiques en considérant une altération en vitesse résiduelle constante [11]. Ces résultats doivent être confortés par des travaux en modélisation, similaires à ceux présentés plus loin.

5 Les analogues archéologiques

Une des principales difficultés liées à l'étude des analogues archéologiques est de trouver des matériaux altérés dans des conditions proches des systèmes dont on désire prévoir le comportement et s'étant corrodés sur des durées suffisamment longues. Souvent, les sites archéologiques sélectionnés ne correspondent pas aux périodes d'apparition du matériau mais à des périodes plus récentes, où le matériau était très courant. Ainsi les chances sont plus grandes de détecter un site archéologique à l'en-

vironnement adapté, sur lequel les matériaux sont présents en grande quantité et peuvent, en conséquence être sacrifiés pour des études extensives et une caractérisation poussée.

5.1 Le verre

Vers le IV^{e} ou le V^{e} millénaire avant notre ère apparaissent les premiers objets en roches glaçurées (quartz et stéatite) [13]. À la même époque, les premiers objets fabriqués dans un matériau synthétique sont en faïence. Celle-ci est obtenue à partir d'un mélange de poudre de quartz avec une solution alcaline. Si les premiers verres ont pu être fabriqués vers le milieu du III^{e} millénaire avant notre ère, les productions intensives de ce matériau datent de la moitié du II^{e} millénaire. Ces productions concernent initialement uniquement des objets de prestige. Cependant rapidement, les parures en verre seront exportées vers les confins de l'Europe occidentale à partir des centres de production moyen-orientaux. Au I^{er} siècle avant notre ère, arrive l'invention du soufflage. On assiste alors à une mutation de l'artisanat verrier du point de vue de l'ampleur et de la diversification des productions. Le verre devient un matériau commun et, déjà, son commerce se mondialise [13]. En fonction des époques, de la nature du fondant (soude, potasse, chaux, oxydes de plomb ajoutés intentionnellement ou non afin de faire baisser le point de fusion du matériau), de celle du stabilisant (calcium ou aluminium destiné à limiter les effets de dissolution par l'eau) ou de l'éventuel élément colorant (sels ou oxydes insolubles dans le verre), plusieurs familles compositionnelles de verres peuvent être trouvées archéologiquement (voir tableau 2).

Tableau 2 – Différentes familles de verres archéologiques (d'après [13]).

Groupe chimique	% Na_2O	% K_2O	% CaO	% MgO	% PbO	% SnO_2	% Sb_2O_3
Verre sodique ou calco-sodique	12 - 23	0,2 - 8	4 - 16	0,2 - 4,5	< 1	traces	traces
Verre calco-sodo-potassique	4 - 12	9 - 13	7 - 15	2 - 8	< 1	traces	traces
Verre calco-potassique	< 3	8 - 22	6 - 20	0,5 - 9	< 1	traces	traces
Verre calcique	< 1	< 10	20 - 28	< 4	< 1	traces	traces
Verre au plomb (cristal)	< 3	9 - 25	< 1,5	< 1	25 - 70	traces	traces
Verre opacifié à l'antimoine	12 - 23	0,2 - 8	4 - 16	0,2 - 4,5	< 1	traces	0,5 - 4
Verre opacifié à l'étain	< 1 - 12	1 - 22	4 - 28	1 - 8	5 - 10	5-10	traces
Glaçures au plomb	0,5 - 10	0,5 - 10	0,5 - 10	< 1	6 - 70	traces	traces
Glaçures opacifiées à l'étain	0,5 - 6	1 - 8	0,5 - 10	< 1	20 - 70	2 - 45	traces

Ce sont les sites de la période romaine et notamment celui de l'épave Ouest-Embiez 1 (Var, France), datée de la fin du II^{e} siècle ap. J.-C., qui transportait près de 18 tonnes de verre sous différentes formes, qui ont fourni à ce jour la majeure partie des analogues archéologiques. On pourra trouver plus de détails sur ce site dans les publications de Danielle Foy et notamment [14]. La fabrication du verre dans l'Antiquité implique deux étapes successives : l'obtention de la matière brute et la manufacture des objets. Il en résulte que ce verre peut être commercialisé sous la forme de produits finis, mais également de blocs à l'état brut, voire de verre cassé pour être refondu. La silice et le natron (carbonate de sodium) nécessaires à la fabrication du verre sont réalisés dans des structures spécifiques (grands fours), au sein d'ateliers primaires de production,

situés à proximité des gisements de sables qui conviennent à la fabrication du verre ; c'est-à-dire contenant des quantités *ad hoc* d'alumine, de magnésie et de calcaire, pour une composition proche de l'eutectique à bas point de fusion (22 % Na_2O, 5 % CaO, 73 % SiO_2) et peu d'oxydes de fer (nuisant à la décoloration du verre). Ce sont donc, à cette époque principalement des verres sodiques ou calco-sodiques qui sont produits. Cette production de verre brut était ensuite commercialisée vers les ateliers secondaires où seront réalisés les objets, situés, eux dans la totalité de l'empire romain. C'est ce premier type de produit qui s'avère être le plus intéressant pour les études de prédiction de l'altération, quand il est retrouvé en contexte archéologique. Les études archéologiques et archéométriques de D. Foy et M. D. Nenna ont montré que l'homogénéité de composition des verres antiques et leur signature chimique spécifique laissent supposer que la plus grande partie du verre de Méditerranée occidentale et daté du I^{er} au IV^{e} siècle ap. J.-C. proviennent d'une même région de la côte syro-palestinienne. Ces régions, cependant ne disposaient pas localement du natron, fondant indispensable à la fabrication du verre. Celui-ci était importé d'Égypte, de Lydie ou de Macédoine [14, 15, 16]. Les données archéométriques suggèrent cependant également quelques nuances à ce schéma global : des centres de production primaire auraient pu exister à d'autres localisations géographiques de l'empire et de nouveaux résultats de la recherche sont susceptibles de modifier la vision actuelle des échanges des produits et demi-produits de la chaîne opératoire verrière dans l'Antiquité [17].

Durant le Haut Moyen Âge (VIII^{e}-XI^{e} siècles), le natron continue d'être utilisé comme fondant et, très probablement les procédés de refonte du verre. Cependant, à partir des X^{e} et XI^{e} siècles, une modification majeure apparaît dans la production avec l'usage d'autres natures de fondant : les cendres végétales potassiques. Commence alors la production massive de verres potassiques qui deviennent presque omniprésents à partir de ces périodes. Ce changement dans la nature des fondants s'accompagne également de modifications de l'organisation de la production dans les structures artisanales. Ainsi, la plupart des ateliers produisent matière première et objets finis même s'il existe encore certaines officines urbaines exclusivement consacrées à la refonte du verre. D'autre part, certaines fabriques, notamment en Europe septentrionale se spécialisent dans l'élaboration du verre coloré. On citera également l'exemple de l'Italie médiévale de la fin du Moyen Âge où la verrerie est un art essentiellement urbain où les verreries des campagnes sont souvent interdépendantes de celles des villes. On retrouvera cependant en Italie du Nord et notamment à Venise, une très forte structuration de la production entre centres primaires et secondaires qui n'est pas sans rappeler l'organisation antique [18].

5.2 Les métaux ferreux

Le fer n'existant pas sous forme élémentaire à la surface de la terre, ses formes thermodynamiquement stables étant les oxydes, les carbonates et les sulfures, les premiers métaux ferreux manufacturés par l'homme sont d'origine météoritique. On les retrouve notamment dans certaines tombes égyptiennes [19]. Les premières occurrences de la réduction du minerai de fer pour le transformer en métal font l'objet d'un débat entre l'existence de plusieurs foyers d'apparition quasi-simultanée avec une origine africaine au moins 2 000 avant notre ère et une autre aux Proche et Moyen-Orient ou

une origine unique dans cette dernière région [20, 21, 22]. Ce n'est qu'ensuite que les techniques de réduction du minerai de fer diffuseront vers l'Europe. Le matériau apparaît en Europe occidentale un peu avant le X^{e} siècle av. J.-C. [23], la production de fer est attestée entre le VIII^{e} et le VI^{e} siècle av. J.-C., la période des VI^{e} et V^{e} siècles correspond à une augmentation de la consommation des objets en fer qui prennent place dans la vie quotidienne alors que jusqu'à ces périodes, leurs découvertes étaient limitées aux contextes funéraires aristocratiques. C'est à cette époque que ce métal commence à remplacer le bronze dans l'outillage artisanal. Mais l'utilisation du fer ne se généralise que dans le courant des III^{e} et II^{e} siècles av. J.-C. avec un accroissement considérable des objets en circulation. Dès avant la conquête romaine en Gaule, on connaît l'existence des sites important de production, comme ceux des Clérimois dans le Sennonais (fin II^{e} av. J.-C. – début II^{e} ap. J.-C.). À l'époque romaine la production connaît une quasi-industrialisation avec, par exemple en Gaule, les sites des Martys et Montrouch dans la Montagne Noire. À ces périodes le minerai est transformé en métal sous l'action réductrice des gaz (CO et CO_2) produits par la combustion du carbone dans des bas fourneaux. Dans ces fourneaux la température de fusion du métal n'est pas atteinte et le produit de la réduction est une masse hétérogène de fer plus ou moins carburé dans laquelle reste piégée une certaine quantité de scories non métalliques provenant de la gangue non réduite du minerai : c'est le procédé dit « direct » qui est en œuvre. Cette masse métallique est ensuite transformée en demi-produits (qui peuvent être échangés et circulent sur de longues distances dès l'âge du fer – [24]) et en produits finis, plus ou moins élaborés [25].

Les périodes alti-médiévales voient un morcellement de la production, qui se répartit entre de nombreux sites d'importance moindre qu'à l'Antiquité [26]. La question de la quantité de production pendant le Haut Moyen Âge reste encore à l'étude. La rareté du fer, thèse qui prévalait pour ces périodes il y a encore quelques années est cependant de plus en plus remise en question [27]. Les périodes plus récentes du Moyen Âge, avec l'usage généralisé de la force hydraulique, voient apparaître deux innovations importantes en sidérurgie, celle du marteau hydraulique et celle, liée à l'emploi de cette force pour la ventilation du fourneau [28]. Cette dernière donnera notamment naissance à la filière fonte, autrement nommée : procédé indirect car il nécessite une seconde étape d'affinage de la fonte pour en retirer le carbone et d'autres éléments et le transformer en acier ou en fer [29]. Cette modification des techniques a progressivement amené une augmentation de la production. Elle aurait pu être à l'origine de l'emploi massif du fer dans certains domaines comme celui de la construction de monuments gothiques [30]. Il est important de noter que jusqu'au XIX^{e} siècle, qui voit l'apparition des procédés d'affinage à l'état liquide, les fers et les aciers sont produits à l'état solide. Il s'ensuit qu'ils peuvent être plus hétérogènes que les aciers actuels du point de vue de leur teneur en carbone mais également de leur teneur en inclusions non métalliques (particules de seconde phase issues des composés non réduits de la gangue du minerai). Cette hétérogénéité n'est pas fonction de l'ancienneté du procédé d'élaboration mais de la volonté de l'artisan à fabriquer un produit homogène ou non. La conséquence en est que pour la démarche d'analogie, il conviendra de déterminer au préalable à toute étude de corrosion la nature de cette hétérogénéité.

6 Exemples d'études

6.1 Altération des verres, cas des verres archéologiques de l'île des Embiez

Des blocs de verre archéologique provenant de l'épave découverte près de l'île des Embiez (Var) en mer Méditerranée (voir partie « verre » dans « analogues archéologiques ») ont fait l'objet d'une étude poussée en raison de leur analogie morphologique avec les verres nucléaires (figure 2) et de leur environnement connu et stable permettant de limiter les sources d'incertitudes dans la modélisation [31]. Fracturés à l'issue de leur élaboration (comme les verres nucléaires), ces verres se sont altérés durant près de 1 800 ans en eau de mer.



Figure 2 – Analogie morphologique entre un colis de verre nucléaire français (R7T7) et un bloc de verre romain fracturé issu de l'épave des Embiez.

Dans un premier temps, le travail de caractérisation de ces blocs de verre archéologique a démontré que les fissures internes, qui sont pourtant les plus nombreuses (densité six fois plus élevée dans la zone interne que dans la zone externe) ne contribuent que faiblement à l'altération globale du bloc de verre [32]. Au sein de la zone interne, les fissures d'épaisseur d'altération inférieure à 30 µm correspondent à 86 % du nombre total de fissures mais ne participent qu'à seulement 15,7 % de l'altération surfacique de la zone. À l'échelle du bloc, les fissures qui développent pourtant une surface réactive 86 fois supérieure à la surface géométrique, engendrent un volume de verre altéré de 12,2 ± 4,1 % au bout de 1 800 ans (ce volume serait d'environ 1 % si le bloc n'était pas fracturé). Sur ce volume total altéré, la zone interne représente 4,8 % et la zone externe 7,4 %, alors que le volume interne est pourtant près de deux fois supérieur au volume externe. On peut donc supposer que les fissures externes s'altèrent à une vitesse maximale du fait de leur contact avec un milieu renouvelé de manière permanente, alors que les fissures internes, soumises à un fort couplage chimie-transport, ont une contribution mineure à l'altération sur le long terme. Ces hypothèses ont pu être validées grâce au développement et à la validation d'un modèle géochimique capable de simuler l'altération d'un bloc de verre archéologique fracturé au bout de 1 800 ans [33].

6.1.1 Modélisation de l'altération du verre archéologique sur le long terme

Des expériences d'altération conduites au laboratoire, dans des conditions similaires à celles utilisées pour les verres nucléaires ont permis de déterminer les constantes cinétiques des différents mécanismes mis en jeu (diffusion et dissolution du réseau vitreux) et les paramètres thermodynamiques (affinité, nature des phases secondaires) en vue de développer un modèle géochimique d'altération du verre archéologique [33]. Celui-ci, proche du modèle GRAAL développé au CEA pour simuler le comportement des verres nucléaires [34], prend en compte deux étapes dans l'altération du verre : la formation d'un verre hydraté par interdiffusion, dont la cinétique est gérée par un coefficient de diffusion qui varie avec le pH et la température, et la dissolution du verre hydraté contrôlée d'une part par une constante cinétique également dépendante du pH et de la température et d'autre part par un terme d'affinité basé sur un polymorphe de silice. Les éléments dissous en solution peuvent précipiter sous forme de phases secondaires (hydroxydes, silicates de calcium hydratés, carbonates de calcium, smectites magnésiennes). Ce travail de laboratoire est rendu nécessaire du fait des différences de composition entre le verre archéologique et le verre nucléaire.

Dans un premier temps, le modèle a été testé sur des expériences de laboratoire dans différentes solutions (eau pure, solution à pH tamponné, eau de mer). Il simule de manière précise les concentrations des différents éléments et le pH, paramètre crucial du couplage chimie-transport, mais surestime les concentrations en silicium à fort pH (comportement complexe du silicium) et en eau de mer (écarts de stœchiométrie sur les smectites magnésiennes).

Couplé au transport des éléments en solution par diffusion, ce modèle permet de retrouver, aux incertitudes près, les épaisseurs de produits d'altération (verre hydraté, smectites, aragonite) d'expériences de simulation de fissures modèles et donc de valider le couplage chimie-transport sur le court terme.

Le modèle a pu alors être mis à l'épreuve du temps par des simulations sur 1 800 ans. Les résultats aboutissent aux conclusions suivantes :

- Les mécanismes mis en jeu dans les expériences en laboratoire sont bien ceux qui prédominent sur des échelles de temps de l'ordre du millier d'années, ce qui augmente la confiance dans les modèles prédictifs d'altération basés sur des études de laboratoire.

- Les calculs déduits du modèle d'interdiffusion développé par Boksay dans les années 1960 et le modèle géochimique confirment que les surfaces externes (bordure et zone externe du bloc) s'altèrent en vitesse initiale (vitesse maximale dans des conditions de température et pH données) et conduisent à la formation de smectites magnésiennes sur une épaisseur totale de 400 – 500 µm, conformément aux épaisseurs mesurées sur le bloc.

- La zone où les fissures semblent s'altérer en vitesse initiale s'étend sur une distance variable par rapport au bord (2-3 cm pour des ouvertures de 10-20 µm), ce qui est cohérent avec la détermination des dimensions de la zone externe

(∼1 cm sans tortuosité).

- Le modèle met en évidence que les fissures internes sont beaucoup moins altérées (1 à 2 ordres de grandeur) du fait de la rétroaction d'un transport plus lent dans les fissures sur la chimie locale qui devient alors plus favorable. Les rapports S/V élevés et le faible renouvellement par diffusion engendrent une augmentation du pH dans les fissures et une atteinte rapide de l'état de saturation par rapport au silicium, conduisant à une diminution des épaisseurs de verre hydraté et de saponite, respectivement.

- L'influence de l'ouverture initiale des fissures et du coefficient de diffusion en solution a pu être étudiée. Plus les ouvertures initiales sont faibles, plus le pH a tendance à augmenter dans les fissures et plus les épaisseurs totales de verre altéré sont fines. De plus, les petites ouvertures ont tendance à favoriser un colmatage rapide des fissures. Celui-ci, mis en évidence sur les blocs de verre grâce à une diminution de la perméabilité ainsi que l'estimation de la porosité des smectites, permet d'envisager une baisse du coefficient de diffusion des espèces en solution d'un ordre de grandeur. L'influence de cette variable est considérable et met en évidence les effets du colmatage.

Les effets combinés de ces deux paramètres permettent d'expliquer quantitativement non seulement les épaisseurs d'altération mais également leur variabilité. Ainsi, les épaisseurs obtenues au bout de 1 800 ans pour des ouvertures initiales de 2 à 20 µm et une prise en compte du colmatage vont de 25 à 38 µm, en accord avec les épaisseurs mesurées sur les fissures internes des blocs (entre 5 et 30 µm).

Les bons résultats donnés par ce modèle rendent compte des épaisseurs d'altération du bloc grâce au couplage chimie – transport et valident ainsi la capacité prédictive de ce modèle. Cela implique que les fissures qui présentent les épaisseurs les plus fines ont pu se former il y a 1 800 ans et qu'il n'est pas nécessaire d'invoquer des phénomènes de croissance sous-critique pour les expliquer.

6.1.2 Analogie des verres archéologiques et des verres nucléaires SON68 à court terme

La transposition aux verres nucléaires SON68 n'est pas immédiate mais elle peut être envisagée dans la mesure où les verres archéologiques présentent une forte analogie avec ceux-ci à court terme [35]. La littérature sur l'altération des verres indique que les mécanismes et les produits d'altération (verre hydraté, gel, phases cristallisées – smectites, zéolites, carbonates, hydroxydes) sont communs à l'ensemble des verres silicatés, montrant ainsi que la composition du verre joue au second ordre [36]. Celle-ci est en revanche déterminante en ce qui concerne les constantes cinétiques intrinsèques au verre. Dans le cas précis des verres archéologiques des Embiez, les expériences d'altération, réalisées selon des protocoles identiques à ceux mis en place pour les verres nucléaires, ont permis de montrer que :

- L'énergie d'activation (dépendance à la température) et la dépendance au pH de la vitesse initiale de dissolution sont, aux incertitudes près, identiques.

- Le mécanisme de diffusion a lui aussi une énergie d'activation et un coefficient de dépendance au pH proches de ceux du verre SON68.

- La vitesse de dissolution du réseau vitreux est voisine de celle du verre nucléaire SON68 (facteur 3).

- La cinétique de diffusion est plus élevée dans le cas du verre archéologique du fait de sa composition (∼20 % Na_2O massique) et de sa structure (NBO plus grand), ce qui engendre des couches de verre hydraté plus épaisses et plus aisément observables.

- Les phases d'altération observées au laboratoire en eau de mer sont des smectites magnésiennes et des carbonates de calcium, semblables aux produits caractérisés sur les blocs et aux phases identifiées dans les milieux naturels.

Du point de vue du réseau de fissures, la distribution spatiale des fissures du bloc de verre archéologique est différente de celle du bloc de verre nucléaire à cause des conditions d'élaboration et de refroidissement. Elle est relativement isotrope et aléatoire pour le premier et orientée dans deux directions préférentielles (fissures concentriques et radiales) pour le second. En revanche, la méthodologie de comptage des fissures en 2D et d'extrapolation des résultats en 3D à l'aide d'hypothèses simples et de relations stéréologiques fournit une valeur de taux de fracturation du verre archéologique de 86 ± 27, ce qui est relativement proche des données déterminées sur les blocs de verre SON68 à partir d'expériences de lixiviation (entre 25 et 65) et de caractérisation préliminaire du réseau selon une démarche similaire et initiée par ce travail (27 ± 8).

6.1.3 Simulations prospectives

Les simulations du modèle géochimique du verre archéologique, validé par la cohérence entre ses prévisions et les résultats des observations des blocs altérés sur 1 800 ans ont été conduites de manière prospective sur des temps plus longs (figure 3) [33]. Elles montrent d'une part que la contribution du réseau de fissures internes continuera à diminuer face à la dissolution du verre par ses surfaces externes et soumises au fort renouvellement de l'eau et d'autre part que les blocs de la taille de ceux étudiés auront complètement disparu en 20 000 ans environ. En appliquant les hypothèses de ce modèle à la géométrie et aux conditions de stockage des verres nucléaires, on démontre que 100 000 ans seront nécessaires pour altérer environ 5 % d'un colis de déchet HAVL. Cette grande longévité repose sur les propriétés de confinement du milieu géologique. En effet, dans les mêmes conditions que les verres des Embiez, les verres nucléaires ne dureraient que quelques milliers d'années. L'environnement de stockage est donc une composante essentielle de la sûreté [37].

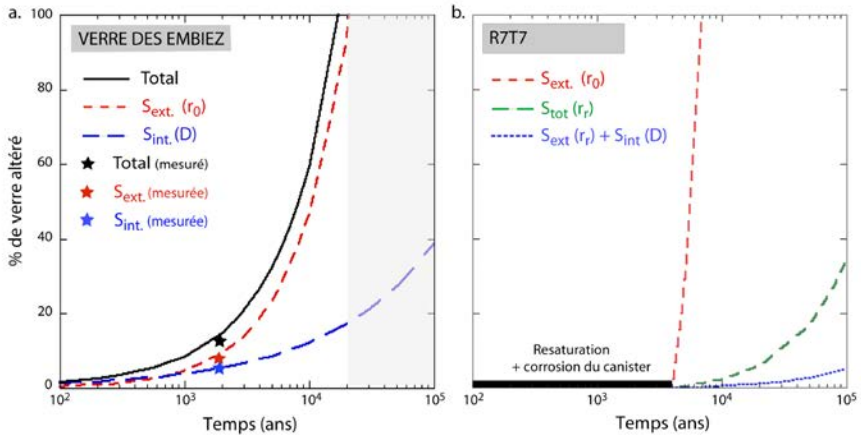


FIGURE 3 – Simulations de la durée de vie (a) du verre des Embiez altéré en eau de mer à 12°C et (b) du verre nucléaire R7T7 altéré en conditions stockage géologique.

6.2 Corrosion des métaux

La corrosion des métaux sur le long terme a été particulièrement étudiée dans le cas des fers et aciers. L'usage courant de ce matériau lui a conféré une diffusion large dans différents environnements induisant des contextes d'altération très différents, allant du sol où ces objets ont pu être abandonnés, à l'atmosphère et aux liants hydrauliques dans le cas de leur usage comme renforts dans les monuments historiques. Du point de vue de la corrosion sur le long terme, quel que soit le milieu dans lequel les objets se sont corrodés, leur altération produit la formation de couches de produits de corrosion qui peuvent atteindre plusieurs centaines de micromètres à plusieurs millimètres selon le contexte. Lorsque ces objets sont observés en coupe transversale à partir du métal les couches suivantes peuvent être observées (figure 4) :

- le noyau métallique, lorsque le contexte et la durée de corrosion n'ont pas induit la consommation complète de celui-ci. Il peut être hétérogène dans le cas de métaux anciens de par la distribution en éléments mineurs (carbone, phosphore, etc) et la présence de particules de secondes phases incluses dans la matrice métallique ;
- la couche de produits de corrosion, parfois nommée couche de produits denses, composée selon le milieu de corrosion d'oxydes, d'oxy-hydroxydes, mais aussi de carbonates, et plus rarement de sulfures et de phosphates. La distribution de ces phases au sein des couches est également hétérogène, souvent à l'échelle du micromètre. Ces phases présentent une porosité variable en fonction du milieu de corrosion ;
- le milieu transformé, lorsque le milieu de corrosion est solide (sols, ciments, liants hydrauliques etc.) Il se compose d'un mélange de phases précipitées contenant du fer et d'autres éléments issus, eux, du milieu (grains de quartz, de

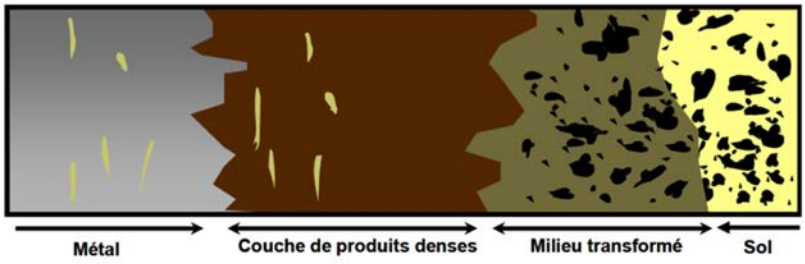


FIGURE 4 – Représentation schématique d'une coupe transversale d'un objet archéologique du métal vers le milieu extérieur [47].

calcite...). Il représente la zone d'influence de l'objet sur le milieu environnant et peut atteindre plusieurs millimètres d'épaisseur ;
- enfin le milieu solide lui-même.

La surface d'origine de l'objet est parfois nettement visible sur une coupe transversale, particulièrement dans le cas d'objets corrodés en milieux anoxiques. Elle peut se situer, selon les mécanismes de corrosion mis en jeu, soit au sein même des produits de corrosion, soit à l'interface entre ces produits de corrosion et le milieu transformé.

6.2.1 Vitesses de corrosion

L'observation de systèmes archéologiques a permis de définir une courbe enveloppe des vitesses de corrosion d'objets archéologiques ferreux sur des durées de plusieurs centaines d'années. Ainsi la vitesse moyenne de corrosion peut être déduite pour des objets datés par leur contexte de découverte grâce à la mesure de l'épaisseur des produits de corrosion et la détermination de la quantité de fer relarguée dans le milieu transformé. En complétant le travail produit originellement par Johnson [38], la figure 5 présente les vitesses de corrosion mesurées dans différents milieux pour des objets corrodés sur des périodes supérieures à 100 ans. Les barres d'erreur étendues pour certains objets sont liées d'une part aux méthodes peu précises utilisées pour mesurer les épaisseurs de produits de corrosion, notamment par radiographie X, et d'autre part à l'irrégularité importante des interfaces dues à des pénétrations locales importantes. Ce graphique permet néanmoins de montrer que malgré le fait que dans certains cas les vitesses de corrosion peuvent être particulièrement élevées, en milieu marin aéré notamment, la plupart de celles-ci sont comprises entre 0,1 et 10 µm/an. Ces vitesses relativement basses comparées avec celles mesurées à court terme sur le même type de matériau montrent qu'un contrôle des cinétiques de corrosion s'effectue grâce à la formation des couches de produits de corrosion. Il est également possible de mesurer des vitesses de corrosion instantanées : pour cela l'objet archéologique est placé dans un milieu reproduisant les conditions de corrosion initiales et les vitesses sont mesurées par des méthodes électrochimiques.

Les variations des conditions environnementales ont fait l'objet d'un suivi instrumenté dans le cas du site archéologique de Glinet, utilisé comme site de référence pour des analogues de la corrosion en milieu anoxique. Daté du XVI^{e} siècle, Glinet est un ancien

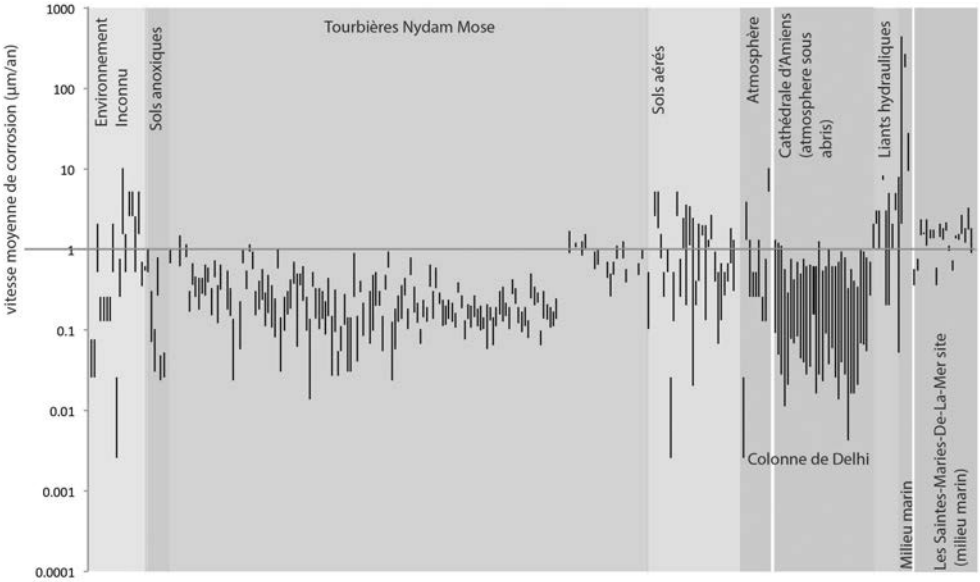


Figure 5 – Vitesse de corrosion moyenne mesurée sur des objets archéologiques corrodés dans différents milieux et pour des durées de plusieurs siècles, détails des références, voir [8].

lieu de production sidérurgique. Du fait de la présence d'une retenue d'eau liée à la présence d'installations hydrauliques et localisée en amont, les objets ferreux enfouis après l'abandon de la fabrique se sont corrodés dans un milieu constamment saturé en eau et appauvri en oxygène [39]. Par ailleurs l'analyse de prélèvements d'eau au niveau des zones d'enfouissement des objets a révélé des compositions anoxiques et calco-carboniques très proches des conditions de certains sites de stockage envisagés pour les déchets nucléaires.

De nombreux objets ferreux dont la composition varie du fer à l'acier (de 0,02 à 0,5 % de carbone) ont été prélevés et étudiés. Ceux-ci étaient enfouis à différentes profondeurs pour lesquelles les conditions d'aération étaient variables, passant de zones aérées à anoxiques. Une variation des faciès de corrosion observés a pu être corrélée à la différence de teneur locale en oxygène. Les vitesses de corrosion associées varient également de manière significative. Ainsi les objets corrodés en conditions aérées présentent des vitesses moyennes comprises entre 2,5 et 3,5 µm/an alors que ceux corrodés en milieu anoxique présentent des valeurs de vitesse comprises entre 0,15 et 0,3 µm/an. La même tendance a été observée sur le site danois de Nydam Mose sur des lances et des épées jetées en sacrifice dans un lac entre le II^{e} et le V^{e} siècle, comblé depuis par une tourbière [40, 41]. Ce site présente des zones anoxiques à partir de 20 cm de profondeur. Les vitesses de corrosion les plus élevées ont été enregistrées sur les objets enfouis au plus près de la surface alors que ceux enterrés plus profondément présentent des vitesses de corrosion beaucoup plus faibles. Par ailleurs des coupons métalliques de référence, enfouis plusieurs années dans ce site,

ont permis de confirmer la relation entre l'anoxie du milieu et les vitesses basses de corrosion [40, 41, 42].

Dans les milieux marins aérés, les vitesses peuvent atteindre 100 µm/an comme cela a pu être observé sur des boulets de canon retrouvés sur des épaves. À l'inverse les milieux marins anoxiques peuvent conduire à des vitesses très basses comprises entre 0,1 et 10 µm/an même en eau de mer comme le montre l'exemple des barres romaines immergées 2 000 ans au large des Saintes-Maries-de-la-Mer (figure 5). En fait, malgré l'aération de l'eau, en milieu marin, les processus de corrosion ont souvent lieu en conditions anoxiques du fait de la formation sur la surface des objets, de concrétions et de biofilms appauvrissant drastiquement la quantité d'oxygène à cet endroit. Ainsi, les barres des Saintes-Maries-de-la-Mer ont été particulièrement bien préservées de la corrosion. Une fine couche de quelques micromètres de mackinawite (FeS) a pu être observée dans leurs produits de corrosion [43, 44, 45]. Les phases de type sulfures sont généralement liées à la présence de bactéries sulfato-réductrices (BSR) jugées néfastes pour les éléments métalliques dans des contextes industriels, cependant dans le cas des analogues archéologiques en milieu anoxiques (marin et sols), la précipitation de sulfures ne semble pas avoir augmenté les vitesses de corrosion de manière significative. Par exemple, à Nydam Mose, ou des sulfures ont également été identifiés sur les objets, les faciès de corrosion sont généralisés et non pas localisés comme on aurait pu s'y attendre en présence de sulfures et les vitesses correspondantes sont de l'ordre de 0,03 µm/an. Des analyses chimiques et biochimiques effectuées sur ce site qui est actuellement converti en tourbière montre la présence de sulfures (jusqu'à 2,2 mg/L) probablement présent du fait de l'activité bactérienne. La présence de BSR a également été observée sur un grand nombre de sites archéologiques comme celui de Glinet [43]. Elles peuvent être liées à la précipitation de phases telles que la mackinawite (FeS) et la greigite (Fe_3S_4) comme cela est montré sur la figure 6.

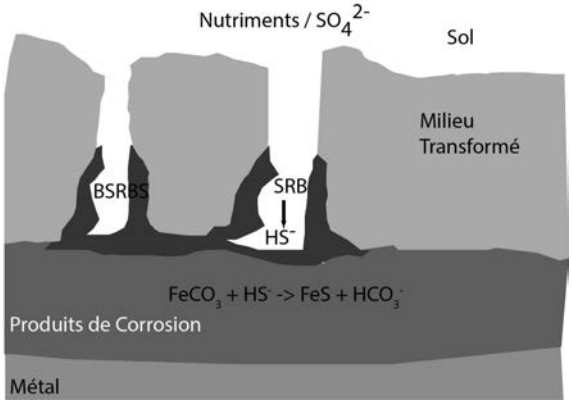


Figure 6 – Représentation schématique de l'influence des bactéries sulfato-réductrices sur des systèmes archéologiques ferreux [43].

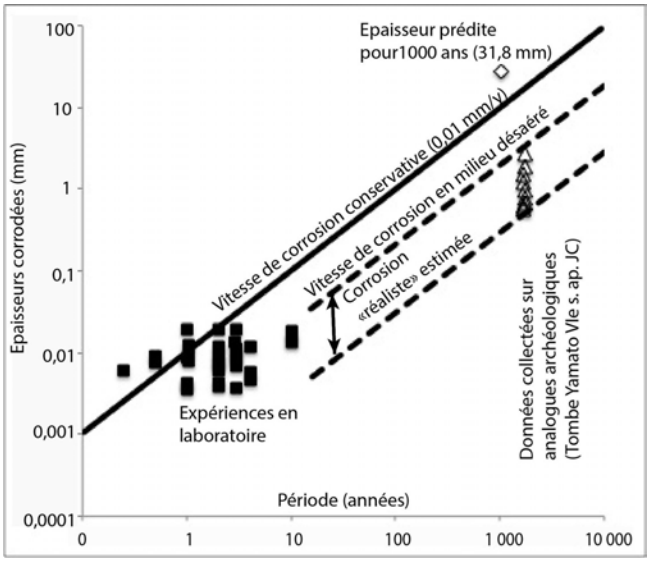


FIGURE 7 – Comparaison des épaisseurs de corrosion observées sur les analogues archéologiques et des échantillons issus d'expériences en laboratoire [46].

6.2.2 Court terme versus long terme

Lorsque les conditions de corrosion sont proches, les vitesses de corrosion mesurées sur les objets archéologiques peuvent être utilisées à des fins de comparaison avec des données obtenues lors d'expérimentations en laboratoire. Dans cette démarche l'objectif est de conforter les prédictions effectuées à partir d'expérimentations à court terme (de quelques semaines à quelques dizaines d'années) et de vérifier que les vitesses extrapolées à partir de celles-ci sont cohérentes avec des observations de très long terme sur plusieurs centaines d'années. Par exemple les épaisseurs de corrosion mesurées sur des objets enfouis depuis 1 500 ans en milieu argileux (tumulus de Yamato du V^{e} siècle) [46] ont été comparées à des expériences de laboratoire. Dans les deux cas les produits de corrosion formés sont similaires et constitués de mélanges de goethite (α-FeOOH), magnétite (Fe_3O_4), lépidocrocite (γ-FeOOH) et akaganéite (β-FeOOH). L'ensemble des données obtenues est présenté sur la figure 7. Les épaisseurs de produits de corrosion mesurées sont comprises entre 0,5 et 2 mm et la vitesse moyenne calculée à partir de celles-ci est de 1,3 mm/an, valeur caractéristique d'un milieu appauvri en oxygène compte tenu du fait que ces mesures incluent la présence locale de piqûres.

6.2.3 Phénoménologie

En plus de permettre des estimations de vitesses, les analogues sont également très utiles pour comprendre finement les mécanismes sur le long terme et déterminer le rôle protecteur de la couche de produits de corrosion. L'enjeu est de proposer des modèles phénoménologiques fiables pour prévoir les comportements sur la longue durée, qui prennent en compte l'ensemble des phénomènes mis en jeu du nanomètre à

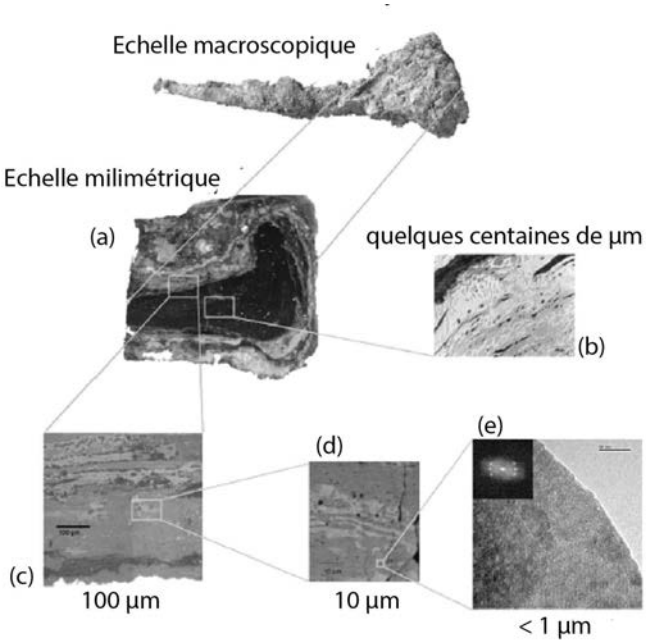


FIGURE 8 – Diagramme représentant les différentes échelles d'observation sur un clou archéologique provenant du site de Glinet (Normandie, France) en coupe transversale (a) macrophotographie de l'objet, observation en microscopie optique (b) du métal (attaque Oberhoffer) et (c) et (d) des produits de corrosion, (e) image en microscopie électronique à transmission [47].

l'échelle macroscopique de l'objet. Le but dans le cadre d'une telle démarche est de déterminer les paramètres physico-chimiques qui contrôlent les cinétiques de corrosion. Il est alors indispensable de décrire aux échelles pertinentes les différentes parties du système intervenant dans les processus de corrosion, depuis le métal, en passant par la couche formée sur l'objet, jusqu'au milieu de corrosion. Des techniques de caractérisation complémentaires décrivant la morphologie, la composition chimique, la structure cristalline ainsi que la porosité des systèmes peuvent être utilisées (microscopies électroniques, spectroscopies Raman, d'absorption X, diffraction des rayons X, tomographie X, etc.). Cette méthodologie est décrite sur la figure 8 [47].

En complément de cette approche descriptive, des expérimentations dans un milieu marqué par des éléments ciblant les processus de corrosion (réaction cathodique) et le transport des espèces dans les pores saturés en eau des produits de corrosion (^{18}O en milieu aéré, D_2O en milieu désaéré, etc.) peuvent être mises en œuvre [48, 49, 50, 51, 52]. Elles permettent de déterminer les paramètres physico-chimiques d'intérêt (coefficient de diffusion, localisation de la précipitation des phases dans le système, etc.). Ceci est illustré sur la figure 9 sur laquelle les exemples de deux analogues archéologiques corrodés en milieu marqué aéré (^{18}O) et désaéré (D_2O) sont présentés.

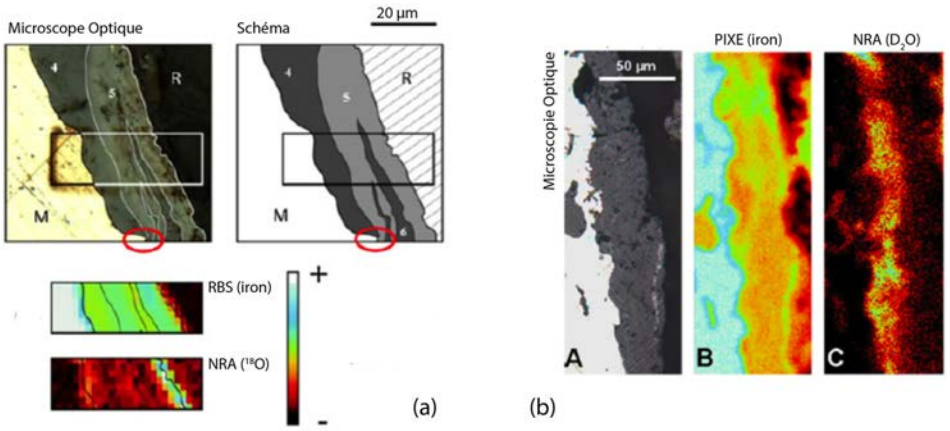


Figure 9 – (a) Marquage à l'oxygène-18 : images optiques et représentation schématique d'une coupe transversale d'un échantillon corrodé en milieu cimentaire pendant plusieurs siècles et recorrodé pendant 6 mois en solution saturée en ^{18}O, les images RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) et NRA (Nuclear Reaction Analysis) obtenues par analyse par faisceau d'ions sur la zone marquée par un rectangle présentent d'une part la quantité de fer (RBS) et l'accumulation de l'oxygène-18 en zone externe de la couche (NRA) montrant la possibilité de délocaliser la réaction cathodique de corrosion [53]. (b) Marquage au deutérium : images optique, PIXE et NRA d'une coupe transversale d'un échantillon archéologique corrodé plusieurs centaines d'années en milieu anoxique et re-corrodé pendant six mois en eau anoxique deutérée, les images présentent la localisation du fer (PIXE) et celle du deutérium (NRA) montrant un enrichissement en zone interne de la couche [54].

L'approche multi-échelles permet également de mettre en évidence l'occurrence de mécanismes spécifiques. Par exemple dans le cas de la corrosion en milieu anoxique la présence d'une couche de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur a été détectée à l'interface métal / produits de corrosion (figure 10) [52]. Cette couche est significativement moins poreuse que le reste des produits de corrosion. Ces observations concordent avec des expériences en laboratoires qui ont identifié cette couche aux temps courts. Ainsi, les modèles proposés pour le comportement en corrosion du fer dans les conditions carbonatées anoxiques se doivent aujourd'hui de prendre en compte l'existence de cette couche barrière nanométrique [55]. L'observation d'analogues a donc permis, dans ce cas, de consolider les prédictions du modèle phénoménologique développé dans cet environnement [50]. De même, un certain nombre de paramètres physico-chimiques utilisés dans les modèles descriptifs (porosité, coefficient de diffusion, conductivité locale, etc.) peuvent être déterminés sur les analogues et réinjectés dans les modèles.

6.2.4 Modélisation stochastique

Les analogues archéologiques présentent des interfaces de corrosion très irrégulières avec parfois des inclusions de métal non corrodées qui peuvent être préservées dans les couches de produits de corrosion. Ce phénomène est lié à l'aspect stochastique des réactions anodiques et cathodiques de corrosion qui bien que corrélées par le transfert d'un électron, peuvent se produire de manière aléatoire dans l'espace et dans le temps. Des modèles basés sur des automates cellulaires peuvent alors être

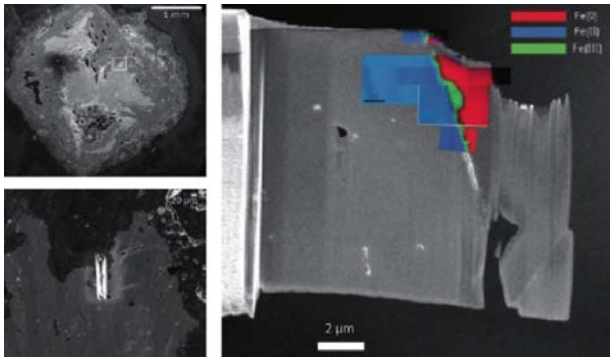


FIGURE 10 – En haut à gauche : coupe transversale d'un clou corrodé en conditions anoxiques pendant 400 ans sur laquelle a été produite. En bas à gauche : une lame mince produite par FIB (Focused Ion Beam). À droite : lame FIB observée au MET (Microscope Electronique à Transmission) et images colorées de la distribution des différentes valences du fer mesurées par STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy) ; en rouge, le Fe(0) correspond au métal, en vert le Fe(III) correspond à la couche interfaciale, et en bleu le Fe(II) correspond à une couche de sidérite ($FeCO_3$) [52].

développés [56]. Ils permettent d'associer une probabilité aux phénomènes définis dans le modèle et produisent une représentation de leur caractère aléatoire. Ceci conduit à la visualisation des interfaces hétérogènes observées sur les échantillons réels.

7 Conclusion

Nous avons pu voir, à travers ce rapide panorama de la recherche et ces deux exemples d'études sur les analogues archéologiques, comment le regard porté vers les systèmes du passé était essentiel dans une démarche prédictive qui concerne les matériaux du futur. Cette démarche revêt une exigence particulière de remise en perspective des observations scientifiques, que ce soit du point de vue de la caractérisation de l'évolution des environnements sur le très long terme, de celui de l'interaction entre les différentes disciplines concernées (archéologues, géologues, archéomètres, chimistes, corrosionnistes, modélisateurs...), de celui de la caractérisation multi-échelle des systèmes observés, qui doit être de la plus grande rigueur et, enfin, de celui de l'interprétation et de l'extrapolation des résultats expérimentaux et de modélisation.

On soulignera également qu'au-delà des aspects que nous venons d'évoquer, la démarche sur les analogues archéologiques revêt un caractère heuristique de première importance quand il s'agit pour les ingénieurs et les scientifiques de prédire des comportements sur des durées qui dépassent largement celles de plusieurs générations humaines, voire, dans certains cas, celles de l'existence de civilisations. Dans cet esprit, considérer des objets ou des systèmes naturels, qui sont parvenus jusqu'à nous à travers les siècles, et que nous pouvons étudier aujourd'hui est essentiel et permet de constamment garder à l'esprit à la fois l'ambition que nous venons d'évoquer mais également la rigueur et la prudence nécessaire à nos démarches scientifiques menées aux échelles de temps qui nous sont propres.

Références

[1] B. Miller, N. Chapman, Postcards from the past : archaeological and industrial analogs for deep repository materials. Radwaste Magazine. January, 32-42, 1995.

[2] W.M. Miller, N. Chapman, I. Mckinley, R. Alexander, J.a.T. Smellie, Natural Analogue Studies in the Geological Disposal of Radioactive Wastes, Elsevier, Amsterdam, 1994.

[3] P. Dillmann, Corrosion of archaeological and heritage artefacts, numéro spécial de la revue "Corrosion Engineering Science and Technology", Maney Publishing, Londres, 111 pages, 2010.

[4] P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, I. Nenner, Nanoscience and cultural heritage, Atlantic Press, Amsterdam, 311 pages, 2016.

[5] P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Mathiesen, Corrosion of metallic heritage artefacts : Investigation, conservation and prediction of long term behaviour (EFC 48), Woodhead publishing, Cambridge, 320 pages, 2007.

[6] Andra, Dossier 2005 Argile – Synthèse Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse, ANDRA, 2005.

[7] R.C. Ewing, Natural glasses : analogues for radioactive waste forms. Nuclear Waste Management. 1, 57-68, 1979.

[8] P. Dillmann, D. Neff, D. Féron, Archaeological analogues and corrosion prediction : from past to future. A review. Corrosion Engineering, Science and Technology. 49, 6, 567-576, 2014.

[9] I. Techer, Apports des analogues naturels vitreux à la validation des codes de prédiction du comportement à long terme des verres nucléaires, rapport interne CEA, 1999.

[10] J.-L. Crovisier, « Apport des analogues naturels vitreux à la validation des codes de prédiction du comportement à long terme des verres nucléaires », thèse de doctorat, Université de Montpellier, Montpellier, pages, 1999.

[11] B. Parruzot, « Altération des verres basaltiques dans des environnements confinés : analogie avec le stockage géologique des verres nucléaires », thèse de doctorat, Université de Montpellier, Montpellier, 2014.

[12] B. Parruzot, P. Jollivet, D. Rebiscoul, S. Gin, Long-term alteration of basaltic glass : Mechanisms and rates. Geochimica Et Cosmochimica Acta. 154, 28-48, 2015.

[13] B. Gratuze, « Application de la spectrométrie de masse à plasma avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS) à l'étude des recettes de fabrication et de la circulation des verres anciens » dans Circulation des matériaux et des objets dans les sociétés anciennes, eds D. Philippe, L. Bellot-Gurlet, Editions des Archives Contemporaines, Paris. p. 243-272, 2014.

[14] F.S. Deva, F. Danièle, L'épave Ouest-Embiez 1, Var : le commerce maritime du verre brut et manufacturé en Méditerranée occidentale dans l'Antiquité. Revue archéologique de Narbonnaise. 40, 235-267, 2007.

[15] D. Ignatiadou, E. Dotsika, A. Kouras, Y. Maniatis, « Nitrum Chalestricum : the natron of Macedonia. » dans Annales du 16e congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du verre. p. 64-67, 2005.

[16] A. Shortland, L. Schachner, I. Freestone, M. Tite, Natron as a flux in the early vitreous materials industry : sources, beginnings and reasons for decline. Journal of Archaeological Science. 33, 4, 521-530, 2006.

[17] S.D. Fontaine, D. Foy, L'épave Ouest-Embiez 1, Var : le commerce maritime du verre brut et manufacturé en Méditerranée occidentale dans l'Antiquité, Ed. de l'Association de la revue archéologique de Narbonnaise, Montpellier, 34 pages, 2007.

[18] D. Foy, Technologie, géographie, économie : les ateliers de verriers primaires et secondaires en Occident. Esquisse d'une évolution de l'Antiquité au Moyen Âge. Travaux de la Maison de l'Orient méditerranéen. 33, 1, 147-170, 2000.

[19] D. Comelli, M. D'orazio, L. Folco, M. El-Halwagy, T. Frizzi, R. Alberti, V. Capogrosso, A. Elnaggar, H. Hassan, A. Nevin, The meteoritic origin of Tutankhamun's iron dagger blade. Meteoritics & Planetary Science. 2016.

[20] H. Pringle, Seeking Africa's First Iron Men. Science. 323, 200-202, 2009.

[21] A.F. Holl, Early West African metallurgies : new data and old orthodoxy. Journal of World Prehistory. 22, 4, 415-438, 2009.

[22] R. Pleiner, Iron in Archaeology The european bloomery smelters, Archeologicky Ustav av Cr, Prague, 400 pages, 2000.

[23] M. Berranger, Le fer, entre matière première et moyen d'échange, en France du VIIe au Ier s. av. J.-C. Approches interdisciplinaires., Editions Universitaires de Dijon, Dijon, 382 pages, 2014.

[24] S. Bauvais, P. Fluzin, « Acquisition and Circulation of Iron Raw Material during Iron Age II in the North of the Paris Basin (France) » dans World of Iron Conference. Actes du colloque de Londres, eds A. Veldhuijzen, J. Humphris, Archetype Publications. p. 322-328, 2013.

[25] S. Leroy, P. Dillmann, A. Disser, M. L'héritier, S. Bauvais, P. Fluzin, « Provenance et circulation des alliages ferreux » dans Circulation des matériaux et des objets dans les sociétés anciennes, eds P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, Editions des Archives Contemporaines, Paris. p. 79-108, 2014.

[26] M. Leroy, « La production sidérurgique en Gaule : changements et mutations perceptibles entre le Haut Empire et les débuts du haut Moyen Age » dans L'artisanat romain : évolutions, continuités et ruptures (Italie et provinces occidentales). Actes du colloque d'Erpeldange, ed M. Polfer, Monique Mergoil. p. 79-95, 2001.

[27] M. Arnoux, Mineurs, ferrons et maîtres de forge : étude sur la production du fer dans la Normandie du Moyen Age, XI^{e}- XV^{e} siècle, CTHS, Paris, 646 pages, 1993.

[28] P. Benoit, Au four et au moulin : innovation et conjoncture. Actes des congrès de la Société d'archéologie médiévale. 6, 1, 293-301, 1998.

[29] P. Dillmann, M. L'héritier, Archéométrie et histoire des techniques : les procédés direct et indirect en sidérurgie (XIV^{e}-XVII^{e} siècles). Artefacts. sous presse.

[30] M. L'héritier, P. Dillmann, « Fer ou acier ? Caractérisation des alliages ferreux utilisés dans la construction des églises gothiques au Moyen Âge et à la période moderne L'exemple de Troyes et de Rouen » dans L'acier en Europe avant Bessemer, eds P. Dillmann, L. Perez, C. Verna, CNRS-Université de Toulouse – Le Mirail, Toulouse. p. 263-284, 2011.

[31] A. Verney-Carron, « Etude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires », thèse de doctorat, Université de Nancy, 284 pages, 2008.

[32] A. Verney-Carron, S. Gin, G. Libourel, A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater : Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository. Geochimica Et Cosmochimica Acta. 72, 22, 5372-5385, 2008.

[33] A. Verney-Carron, S. Gin, P. Frugier, G. Libourel, Long-term modeling of alteration-transport coupling : Application to a fractured Roman glass. Geochimica Et Cosmochimica Acta. 74, 8, 2291-2315, 2010.

[34] P. Frugier, S. Gin, Y. Minet, T. Chave, B. Bonin, N. Godon, J.E. Lartigue, P. Jollivet, A. Ayral, L. De Windt, G. Santarini, SON68 nuclear glass dissolution kinetics : Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. Journal of Nuclear Materials. 380, 1-3, 8-21, 2008.

[35] A. Verney-Carron, S. Gin, G. Libourel, Archaeological analogs and the future of nuclear waste glass. Journal of Nuclear Materials. 406, 3, 365-370, 2010.

[36] J.D. Vienna, J.V. Ryan, S. Gin, Y. Inagaki, Current Understanding and Remaining Challenges in Modeling Long-Term Degradation of Borosilicate Nuclear Waste Glasses. International Journal of Applied Glass Science. 4, 4, 283-294, 2013.

[37] S. Gin, A. Abdelouas, L.J. Criscenti, W.L. Ebert, K. Ferrand, T. Geisler, M.T. Harrison, Y. Inagaki, S. Mitsui, K.T. Mueller, J.C. Marra, C.G. Pantano, E.M. Pierce, J.V. Ryan, J.M. Schofield, C.I. Steefel, J.D. Vienna, An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. Materials Today. 16, 6, 243-248, 2013.

[38] A.B. Johnson, « Lessons in metal durability from the ancient metals » dans Nuclear Science and Technology, CEC natural analogue working group third meeting, Commission of the European Community. p. 228-231, 1988.

[39] M. Saheb, M. Descostes, D. Neff, H. Matthiesen, A. Michelin, P. Dillmann, Iron corrosion in anoxic media : confrontation between ferrous archaeological artefacts and geochemical modeling. Applied Geochemistry 25, 1937–1948, 2010.

[40] H. Matthiesen, E. Salomonsen, B. Sørensen, The use of radiography and GIS to assess the deterioration of archaeological iron objects from a water logged environment. Journal of Archaeological Science. 31, 1451-1461, 2004.

[41] D. Gregory, H. Matthiesen, Nydam Mose : In Situ Preservation at Work. Conservation and magamement of archaeological sites. 14, 1-4, 479-486, 2012.

[42] H. Matthiesen, L.R. Hilbert, D. Gregory, B. Soerensen, « Long term corrosion of iron at the waterlogged site Nydam in Denmark : studies of environment, archaeological artefacts, and modern analogues » dans Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems, ed D. Feron, ANDRA. p. 114-127, 2004.

[43] C. Rémazeilles, M. Saheb, D. Neff, E. Guilminot, K. Tran, J.-A. Bourdoiseau, R. Sabot, M. Jeannin, H. Matthiesen, P. Dillmann, P. Refait, Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts : characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy. 41, 11, 1425-1433, 2010.

[44] C. Rémazeilles, D. Neff, F. Kergourlay, E. Foy, E. Conforto, E. Guilminot, S. Reguer, P. Refait, P. Dillmann, Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater. Corrosion Science. 51, 12, 2932-2941, 2009.

[45] S. Grousset, M. Bayle, A. Dauzeres, D. Crusset, V. Deydier, Y. Linard, P. Dillmann, F. Mercier-Bion, D. Neff, Study of iron sulphides in long-term iron corrosion processes : Characterisations of archaeological artefacts. Corrosion Science. 112, 264-275, 2016.

[46] H. Yoshikawa, E. Gunji, M. Tokuda, Long term stability of iron for more than 1500 years indicated by archeological samples from yamato 6th century. Journal of Nuclear Materials. 379, 112-117, 2008.

[47] D. Neff, M. Saheb, J. Monnier, S. Perrin, M. Descostes, V. L'hostis, A. Crusset, D., Millard, P. Dillmann, A review of the archaeological analogue approaches to predict the longterm corrosion behaviour of carbon steel overpack and reinforced concrete structures in the French disposal system. Journal of Nuclear Materials. 402, 196-205, 2010.

[48] E. Vega, P. Dillmann, P. Berger, P. Fluzin, « Species transport in the corrosion products of ferrous archaeological analogues : contribution to the modelling of long-term iron corrosion mechanisms » dans Corrosion of metallic heritage artefacts : investigation, conservation and prediction for long term behaviour, eds P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen, Woodhead Publishing, Cambridge. p. 92-108, 2007.

[49] W.-J. Chitty, P. Berger, P. Dillmann, V. L'hostis, Long-term corrosion of rebars embedded in aerial and hydraulic binders - Mechanisms and crucial physico-chemical parameters. Corrosion Science. 50, 8, 2117-2123, 2008.

[50] M. Saheb, « ELes analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique », thèse de doctorat, Université Paris Est, 282 pages, 2009.

[51] J. Monnier, E. Burger, P. Berger, D. Neff, I. Guillot, P. Dillmann, Localisation of oxygen reduction sites in the case of iron long term atmospheric corrosion. Corrosion Science. 53, 8, 2468-2473, 2011.

[52] A. Michelin, E. Drouet, E. Foy, J.J. Dynes, D. Neff, P. Dillmann, Investigation at the nanometer scale on the corrosion mechanisms of the archaeological ferrous artifacts by STXM. Journal of Anaytical Atomic Spectrometry. 28, 59-66, 2013.

[53] E. Burger, J. Monnier, P. Berger, D. Neff, V. L'hostis, S. Perrin, P. Dillmann, The long-term corrosion of mild steel in depassivated concrete : Localizing the oxygen reduction sites in corrosion products by isotopic tracer method. Journal of Materials Research. 26, 24, 3107-3115, 2011.

[54] M. Saheb-Djahromi, « Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique », thèse de doctorat, Paris-Est, 282 pages, 2010.

[55] C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, C. Desgranges, E. Hoarau, F. Martin, S. Perrin, M. Tupin, J. Talandier, Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository. Electrochimica Acta. 55, 15, 4451-4467, 2010.

[56] D. Di Caprio, C. Vautrin-Ul, J. Stafiej, J. Saunier, A. Chausse, D. Feron, J.P. Badiali, Morphology of corroded surfaces Contribution of cellular automaton modelling. Corrosion Science. 53, 1, 418-425, 2011.