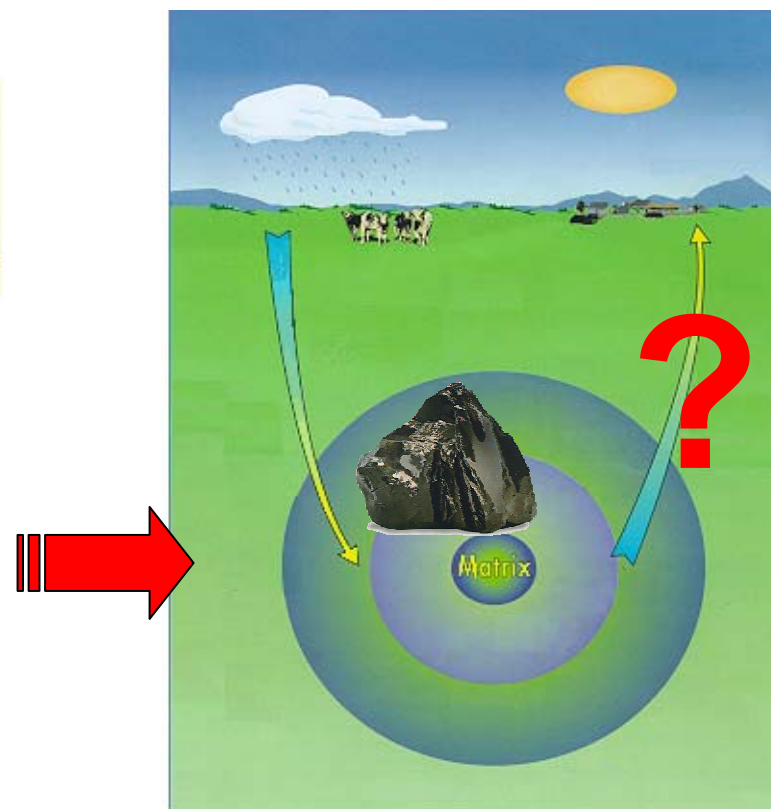
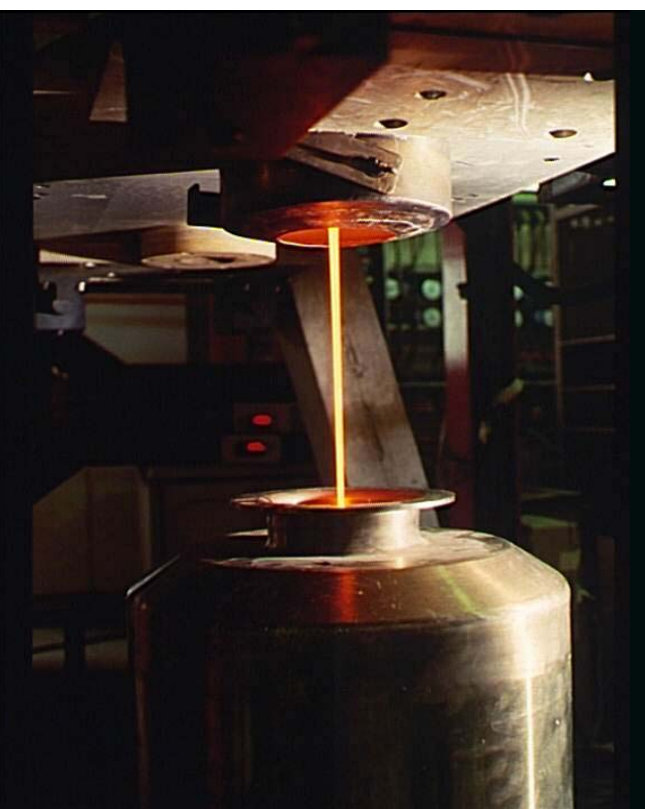


Comportement à long terme des verres de confinement

La Cinétique résiduelle d'altération par l'eau du verre (SON68),
analogue inactif du verre nucléaire français de référence (R7T7)

Pierre FRUGIER, S. GIN, JE. LARTIGUE, E. DELOULE, F. RIEUTORD

Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme des matériaux de conditionnement, CEA
Valrhô, DTCD/SECM/LCLT, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex. pierre.frugier@cea.fr



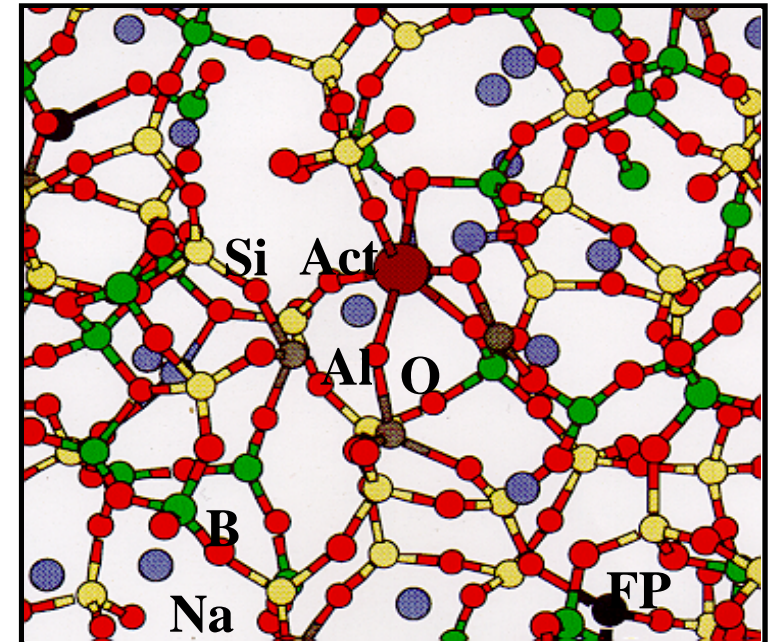


A Marcoule (vallée du Rhône) depuis 20 ans

- 9 chercheurs, 4 techniciens, 4 PhD et 2 post doc
- 4 labos froids
- 2 installations pour la lixiviation « échelle 1 » !
- Outils numériques pour la simulation atomistique
- 1 bibliothèque dédiée au CLT des verres (3000 références)
- 15 collaborations nationales et 10 collaborations internationales

Différentes matrices étudiées :

- **Verres nucléaires**
- **Nouvelles matrices**
pour le confinement de radionucléides séparés
- **Combustible irradié**
- **Vitrifiats de déchets toxiques**
Cf. Norme ENV 12920



Loi Bataille (1991-2006)

1) Séparation poussée et transmutation

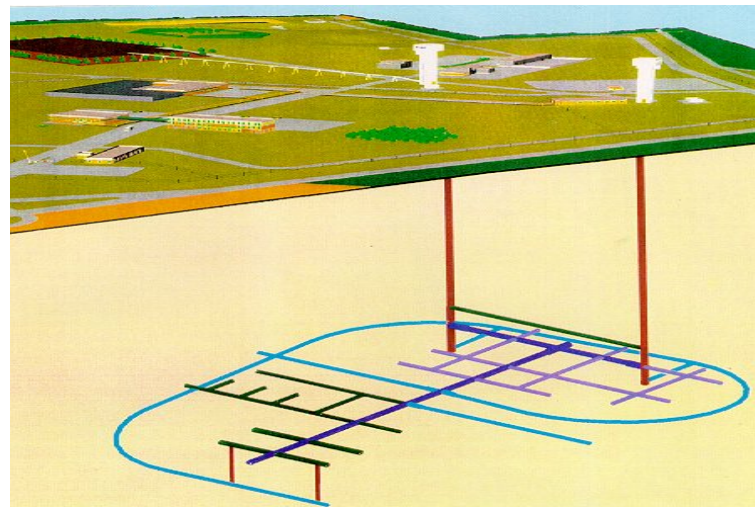
2) Stockage géologique (≈ 10000 ans)

3) Entreposage de longue durée (≈ 100 ans)



Entreposage

- Dégâts d'irradiation
- Cristallisation
- Volatilité des RN, He
- Fracturation

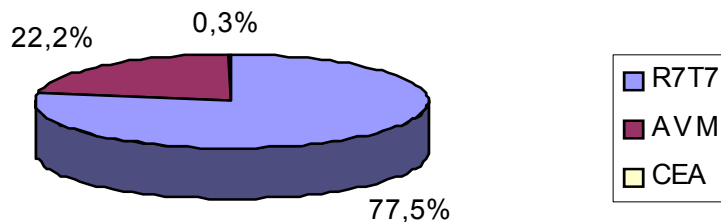


Stockage géologique

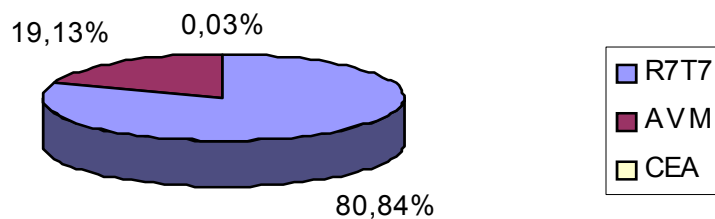
- **Altération par l'eau**
Modéliser le relâchement des radioéléments confinés dans le verre et l'intégrer dans des codes globaux de migration et d'évaluation de sûreté



Répartition en masse



Répartition de l'activité



R7T7

- 10 000 Colis de déchets
- activité α (t_0) = 214 TBq
- activité $\beta\gamma$ (t_0) = 15600 TBq
- P (t_0) = 1800 W
- P (300y) = 100 W

	Composition nominale	INTERVALLE SPECIFIÉ (% massique)	
		min	max
SiO ₂	45,1	42,4	51,7
B ₂ O ₃	13,9	12,4	16,5
Al ₂ O ₃	4,9	3,6	6,6
Na ₂ O	9,8	8,1	11,0
CaO	4,0	3,5	4,8
Fe ₂ O ₃	2,9		<4,5
NiO	0,4		<0,5
Cr ₂ O ₃	0,5		<0,6
P ₂ O ₅	0,3		<1,0
Li ₂ O	2,0	1,6	2,4
ZnO	2,5	2,2	2,8
Ox(PF + Zr + actinides) + Suspension de fines Oxydes d'actinides	12,8	4,2	18,5
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃		>60	

Comprendre les mécanismes pour modéliser le long terme

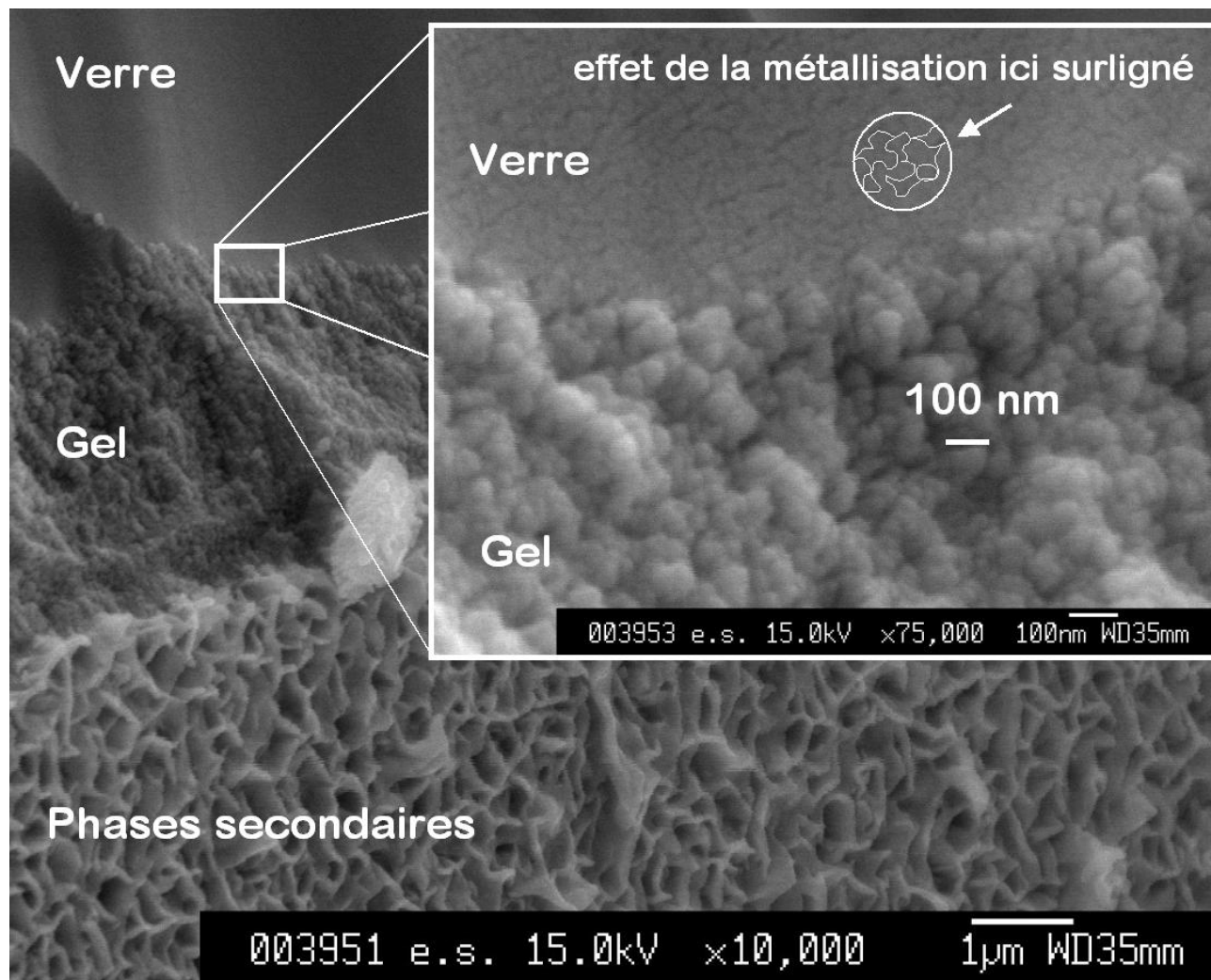
L'étude de l'altération des verres par l'eau repose sur...



→ Des **expériences originales de lixiviation**

→ Une **caractérisation fine** des produits d'altération dont les épaisseurs et les quantités faibles font toute la difficulté de l'étude.

→ Une **démarche de modélisation physico-chimique** (géochimie, verre « numérique » par méthode Monté-Carlo...)



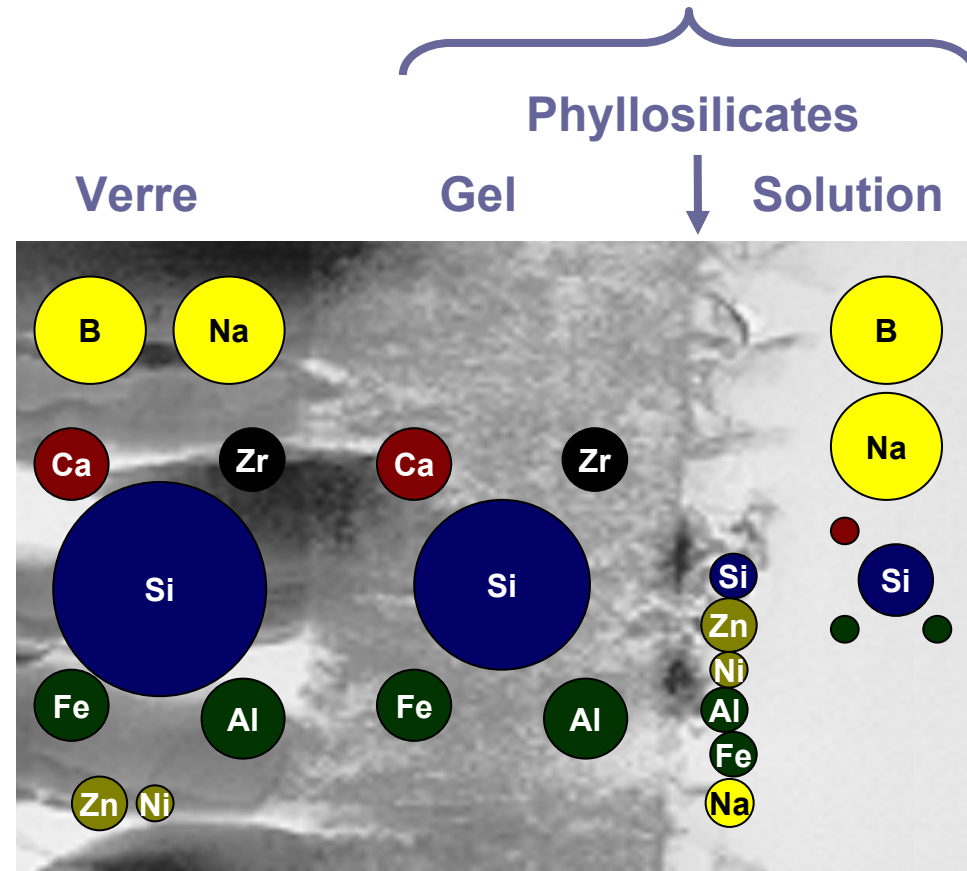
Qu'est-ce qu'un gel d'altération ?



Gel : matériau...

- amorphe,
- hydraté,
- poreux,
- occupe le volume du verre altéré,
- issu de la recondensation in-situ des espèces hydrolysées,
- mais réactif vis à vis de la solution homogène et donc à composition variable,
- élément majoritaire : Si

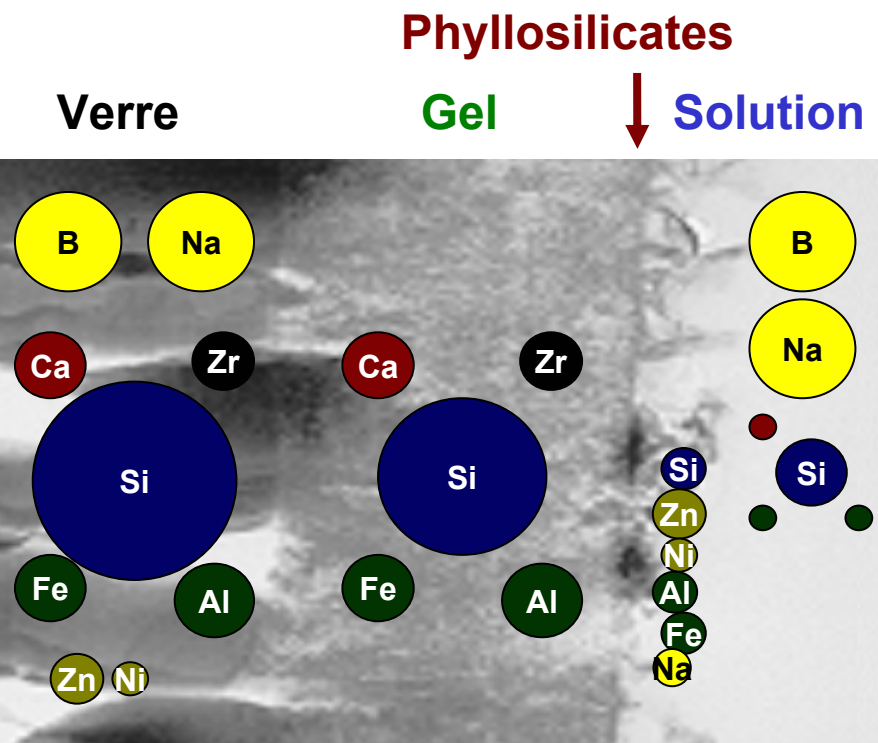
Schéma de la répartition des éléments majeurs du verre entre...



(verreSON68 altéré en système fermé)

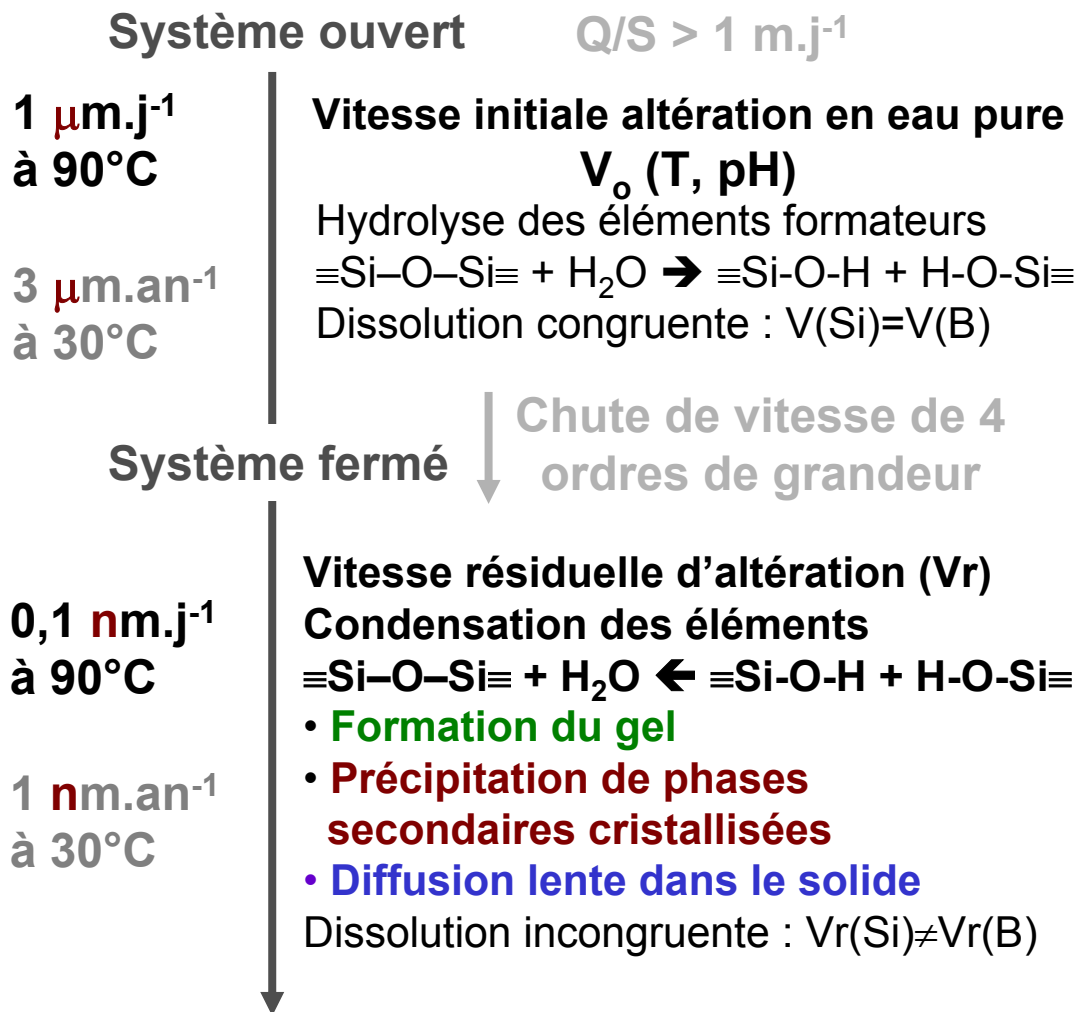
Cinétiques réactionnelles

Schéma de la **répartition** lors de l'altération par l'eau **des éléments majeurs** du verre entre...

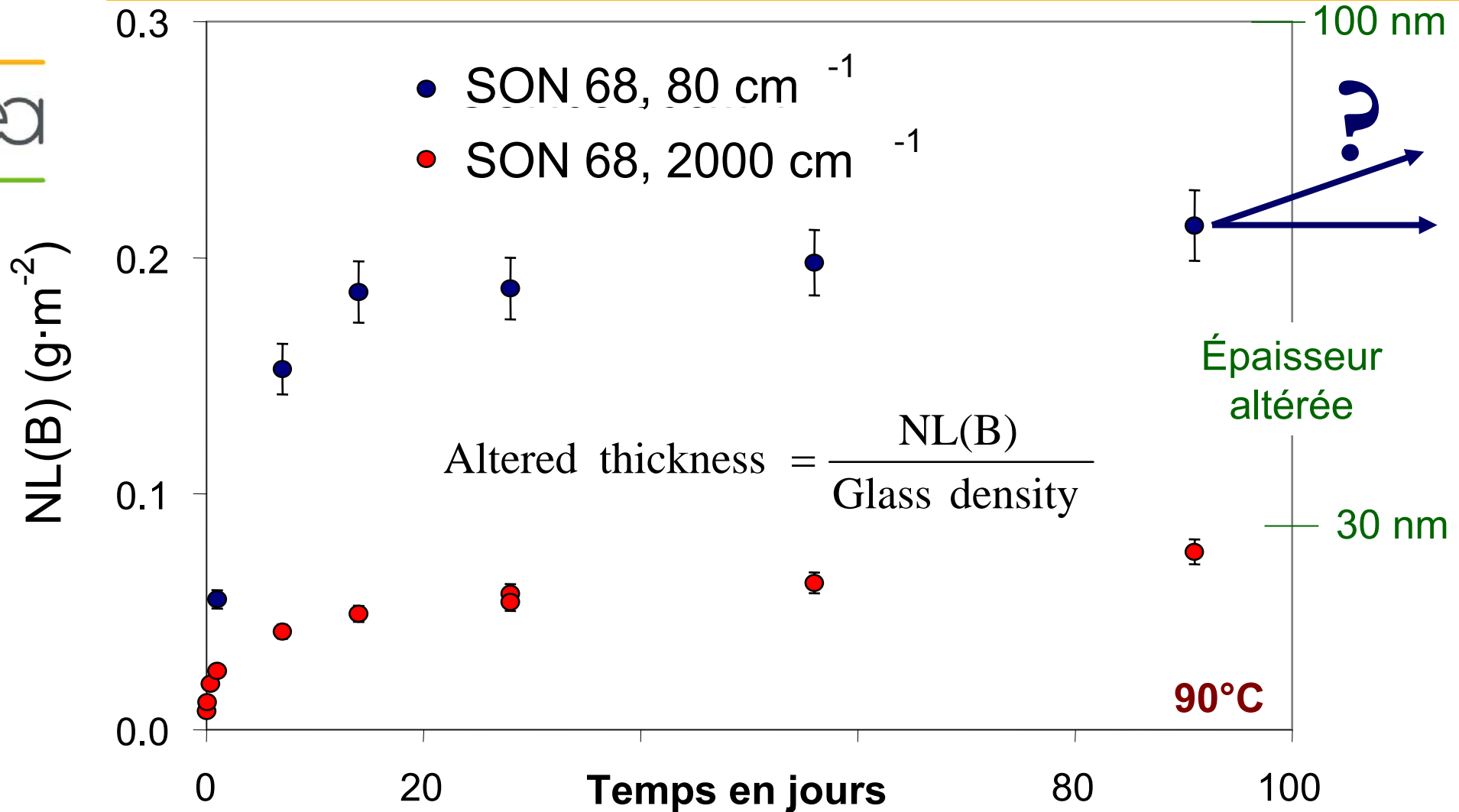


(verre SON68 altéré en système fermé)

Vitesses d'altération calculées sur la base du relâchement du bore, traceur de l'altération



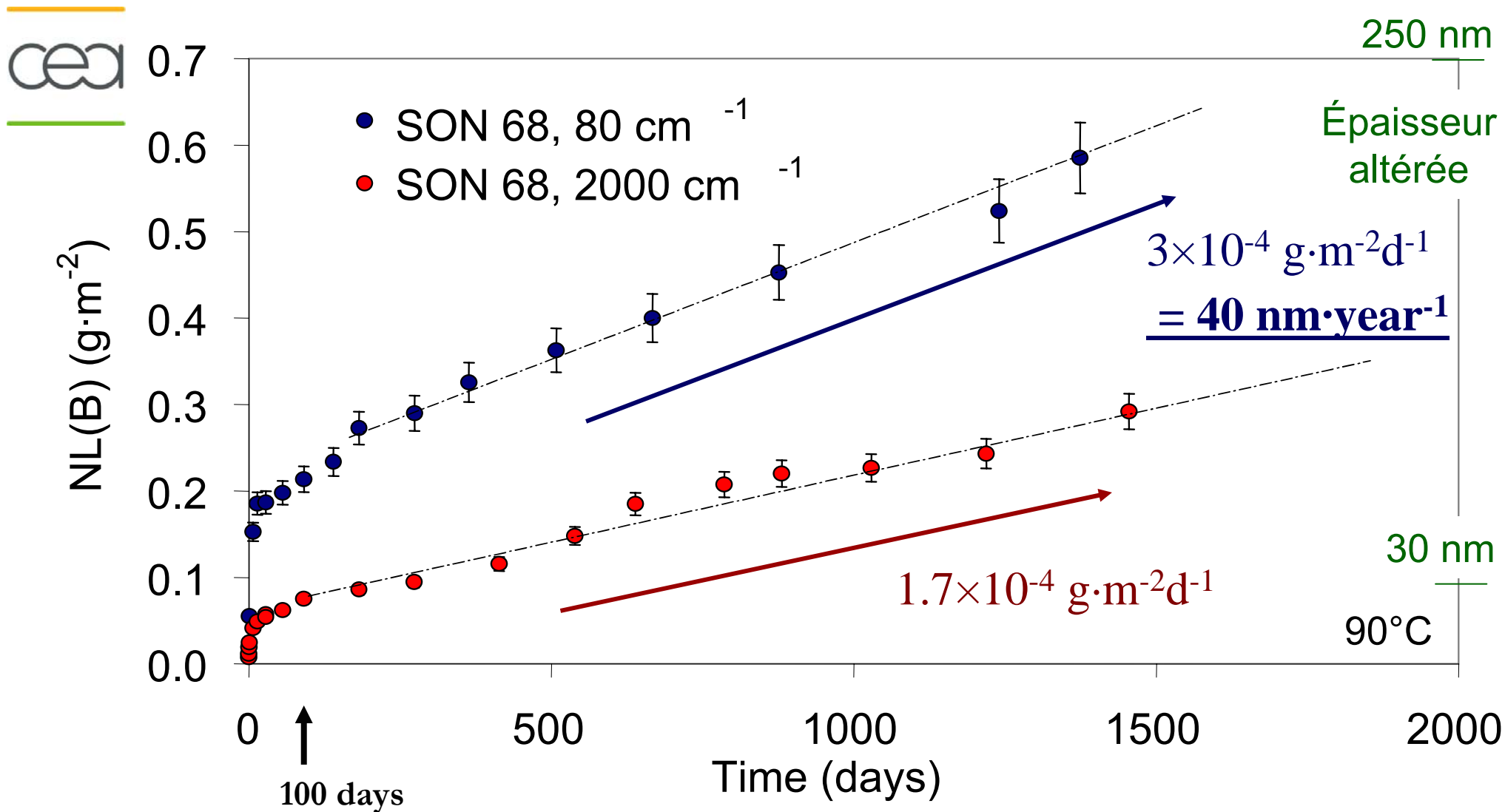
Vitesse résiduelle



La lenteur des cinétiques conduit à travailler à **T**empérature et Rapport Surface de verre sur Volume de solution (**S/V**) élevés, puis à caractériser l'effet de ces paramètres.

Un S/V de 2000 cm⁻¹ équivaut à un film d'eau de 5 μm sur une surface unitaire de verre

Vitesse résiduelle



Le régime de vitesse résiduel est le régime de vitesse prépondérant en condition de stockage, à l'échelle de 10 000 ans

Deux mécanismes privilégiés à retenir pour expliquer V_r

1. Diffusion lente des éléments traceurs de l'altération du solide vers la solution



Lente augmentation des concentrations élémentaires en solution



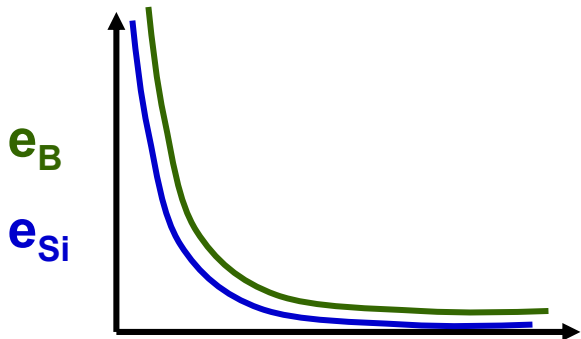
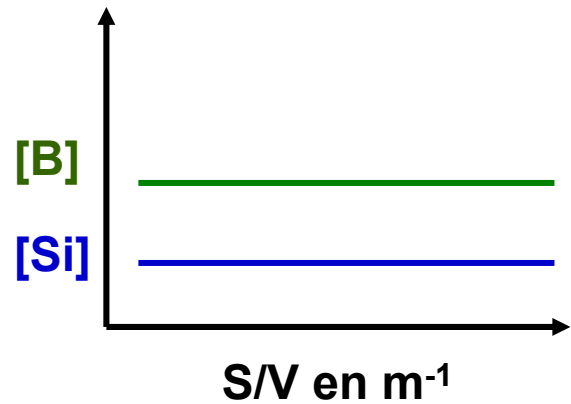
2. Évolution géochimique du système solution / gel / phases secondaires cristallisées

Comprendre l'effet du rapport Surface de verre / Volume de solution

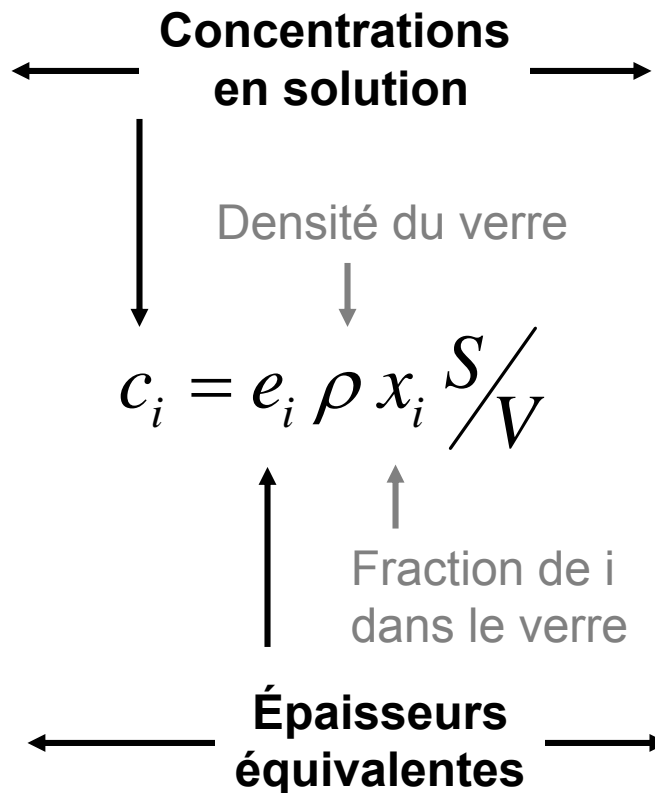
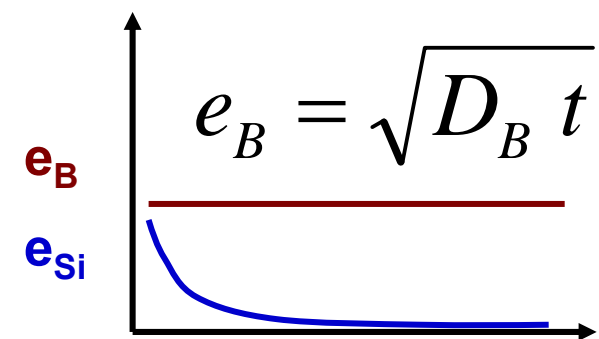
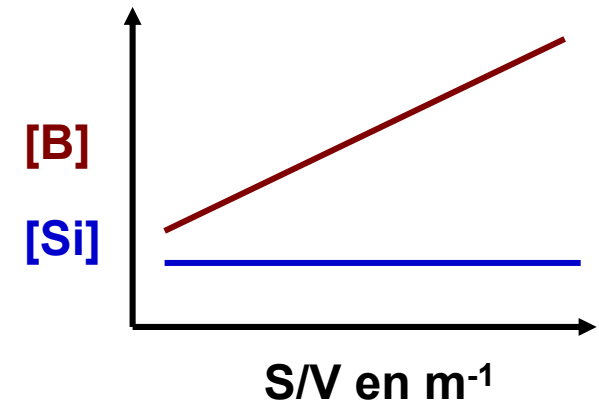
Schéma simplifié de l'évolution des concentrations en éléments traceurs B, Na, Li en fonction du rapport S/V, dans le cas d'une altération à long terme où les éléments réactifs Si, Al, Ca... sont « à saturation » pour tous les S/V.



Contrôle de type solubilité

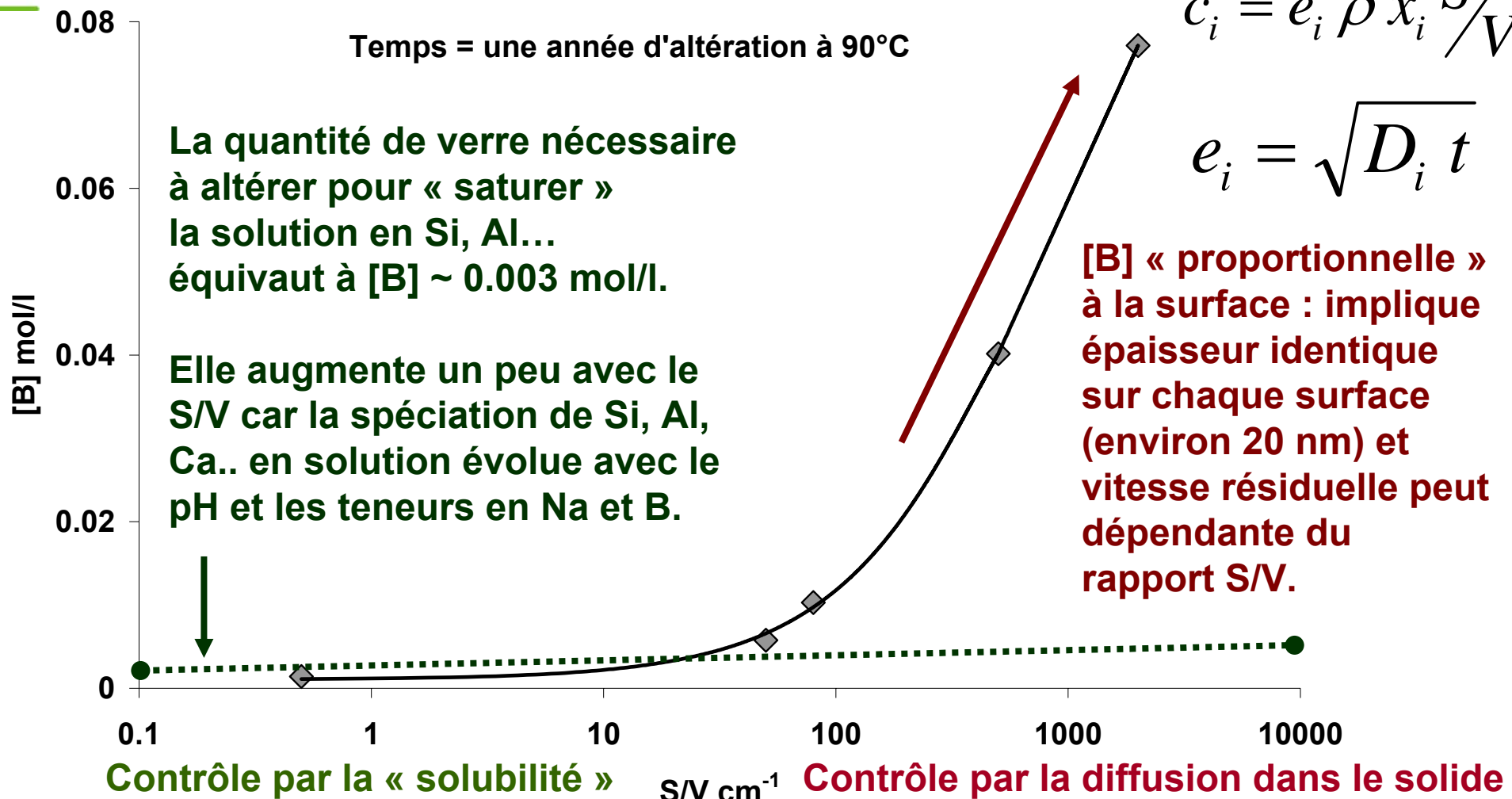


Contrôle par la diffusion dans le solide



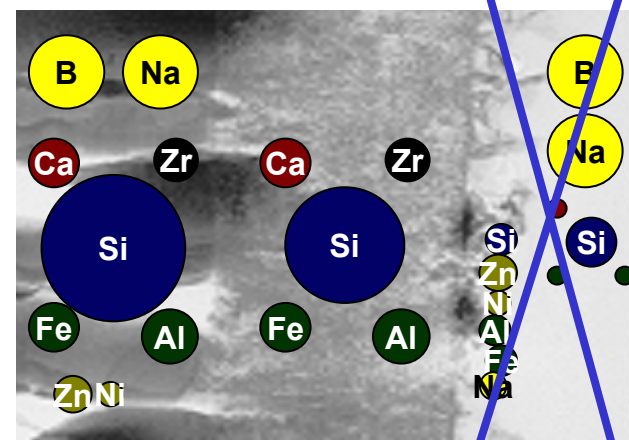
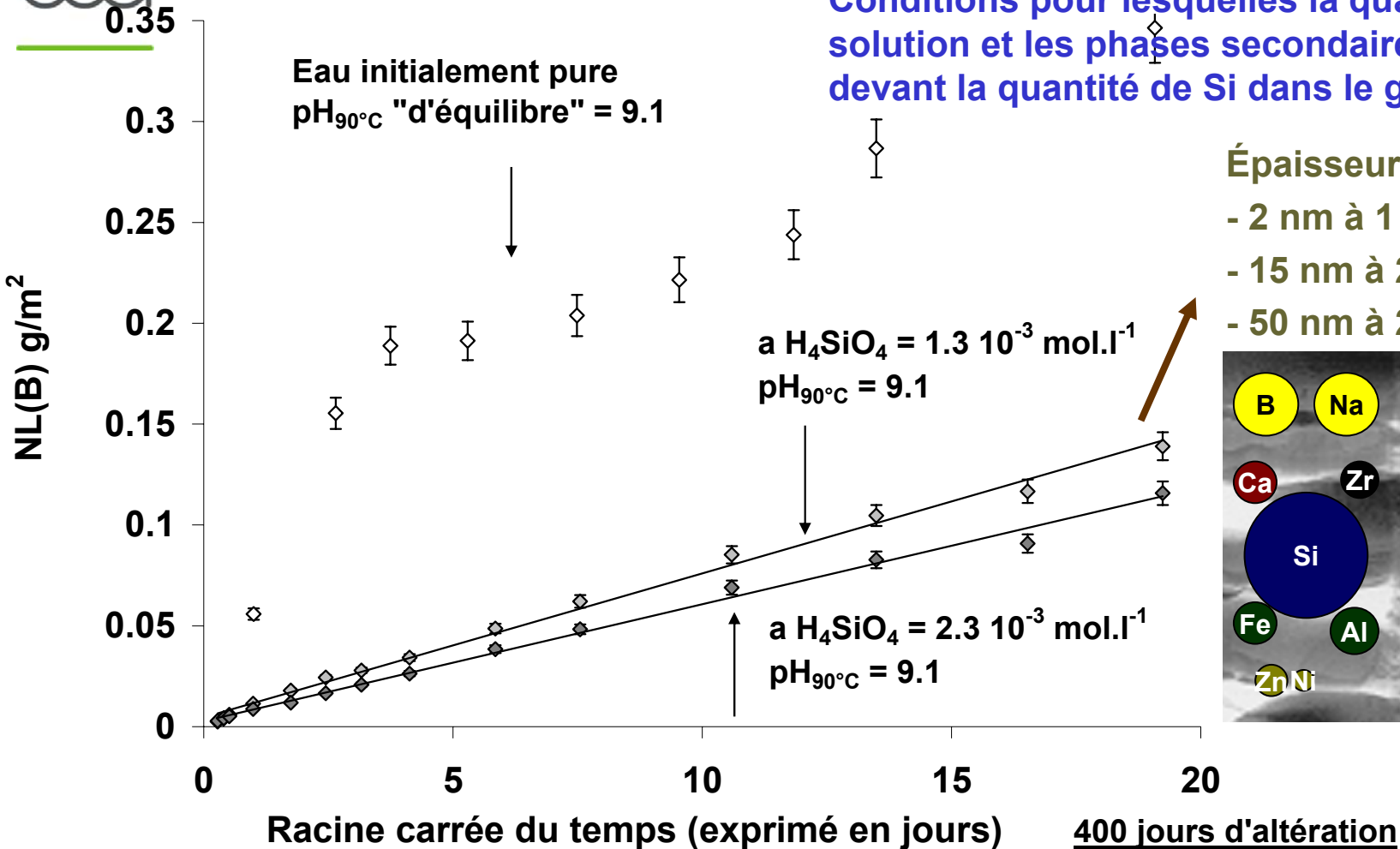
Mécanisme de diffusion : preuve expérimentale

1) À fort rapport S/V, la concentration en bore en solution [B], dépasse largement la valeur que l'on aurait pour « saturer » la solution d'altération en silicium (vrai aussi pour [Na] et [Li])



Mécanisme de diffusion : preuve expérimentale

2) Évolution des concentrations en racine carrée du temps dans un milieu « saturé » et « sursaturé » en silicium, 80 cm⁻¹, 90°C



Mécanisme de diffusion

Le relargage en **racine carré du temps** et l'utilisation de l'équation

$$e = \sqrt{D t}$$

Sous-entend les hypothèses suivantes :

- toute la zone altérée participe au frein diffusif, depuis l'interface initiale jusqu'au matériau sain
- Le gradient des espèces diffusante s'établit sur toute l'épaisseur
- les propriétés de diffusion de cette zone ne varient pas énormément avec la teneur des éléments qui y diffusent
- L'effet de Na, B, Li sur la spéciation en solution de Si, Al, Ca est négligeable

$$c_i = e_i \rho x_i \frac{S}{V}$$

e_i épaisseur de verre altérée en m calculée à partir de l'élément « i »

$$e_i = \sqrt{D_i t}$$

D_i coefficient de diffusion en $m^2.s^{-1}$ dans le milieu semi infini

C_i ; concentration de l'élément « i » en solution $g.m^{-3}$

ρ : densité du verre $g.m^{-3}$

Mécanisme de diffusion



- La diffusion se fait dans un **matériau intimement lié au verre** et qui a conservé l'essentiel des éléments sujets à recondensation **Si, Al, Ca, Zr...** on parle de recondensation « in situ ».
- **Bore, alcalins, Molybdène** passent en solution de manière pratiquement **congruente**, malgré leurs **rôles très différent dans la structure du verre**. Ceci privilégie l'hypothèse d'un rôle protecteur du gel. L'interdiffusion (dans le verre) préférentielle de Li et Na existe mais est pratiquement négligeable devant cette diffusion.

Quelques valeurs de D en m²/s (90°C, 80 cm⁻¹ milieu saturé et sursaturé, pH=9.1)

	a H ₄ SiO ₄ = 1.3 10 ⁻³ mol.l ⁻¹	EC	a H ₄ SiO ₄ = 2.3 10 ⁻³ mol.l ⁻¹	EC
B	3.9E-23	2E-24	2.6E-23	2E-24
Na	3.7E-23	3E-24	2.9E-23	2E-24
Li	5.9E-23	4E-24	3.7E-23	5E-24

90°C, 80 cm⁻¹, pH=9.1, milieu saturé : **6E-23** ~ D_{Li} > D_{Na} ~ D_B ~ **3E-23**

Deux mécanismes privilégiés à retenir pour expliquer V_r

1. Diffusion lente des éléments traceurs de l'altération du solide vers la solution



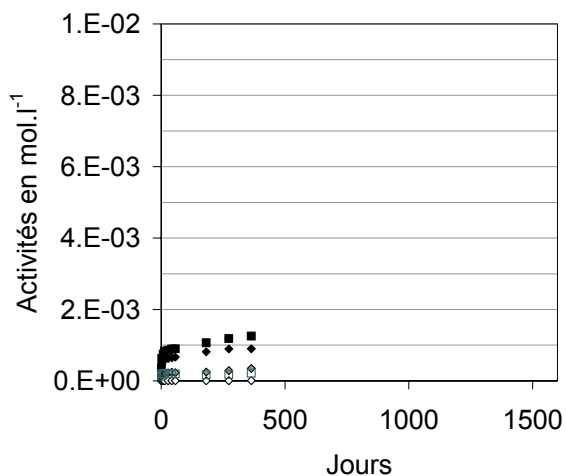
Lente augmentation des concentrations élémentaires en solution



2. Évolution géochimique du système solution / gel / phases secondaires cristallisées

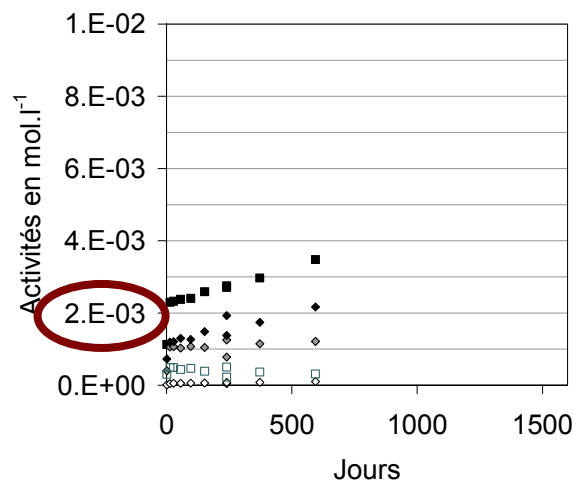
Évolution de la chimie du système

Évolution de l'activité à l'état stationnaire de Si, Al, Ca en fonction du rapport S/V pour les expériences de longue durée à 90°C



0,5 cm⁻¹

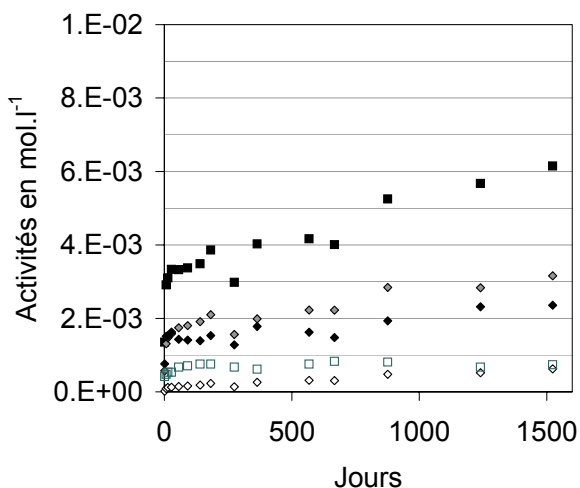
- Si total
- ◇ HSiO3[-]
- ◆ SiO2(aq)
- ◇ NaHSiO3(aq)
- OH[-]



50 cm⁻¹

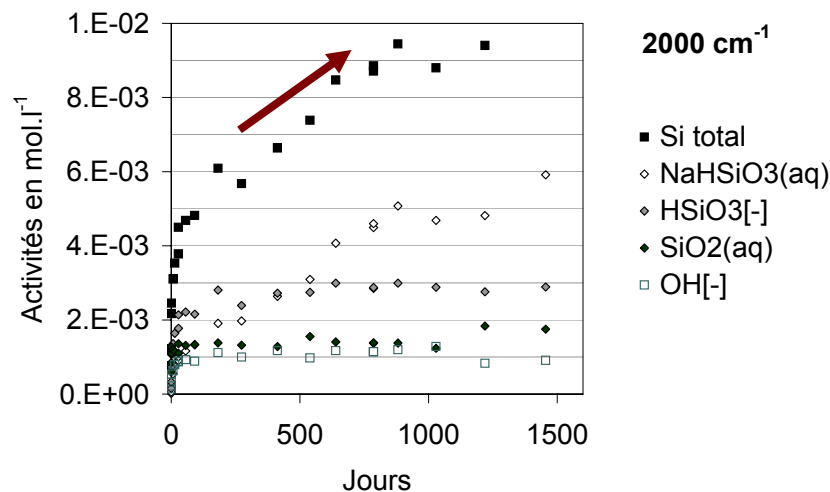
- Si total
- ◇ HSiO3[-]
- ◆ SiO2(aq)
- ◇ NaHSiO3(aq)
- OH[-]

Si



80 cm⁻¹

- Si total
- ◇ HSiO3[-]
- ◆ SiO2(aq)
- ◇ NaHSiO3(aq)
- OH[-]

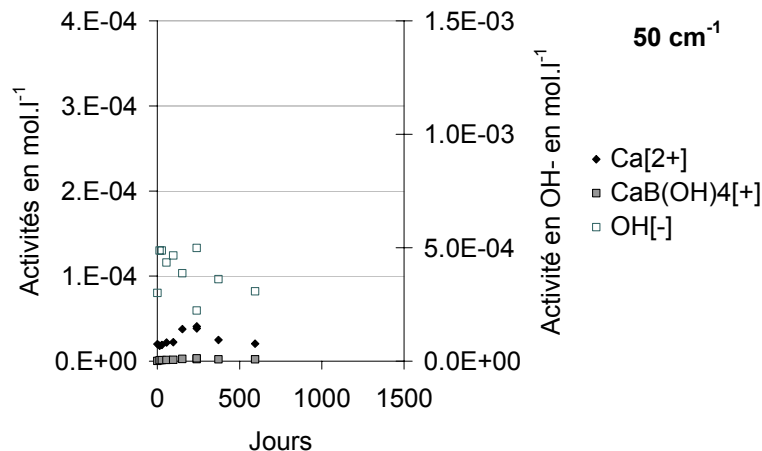
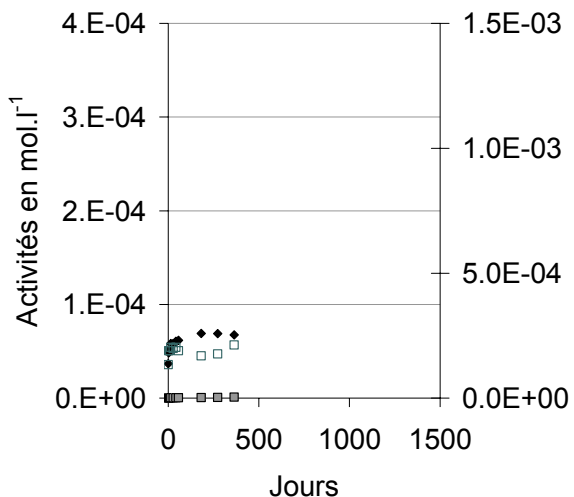


2000 cm⁻¹

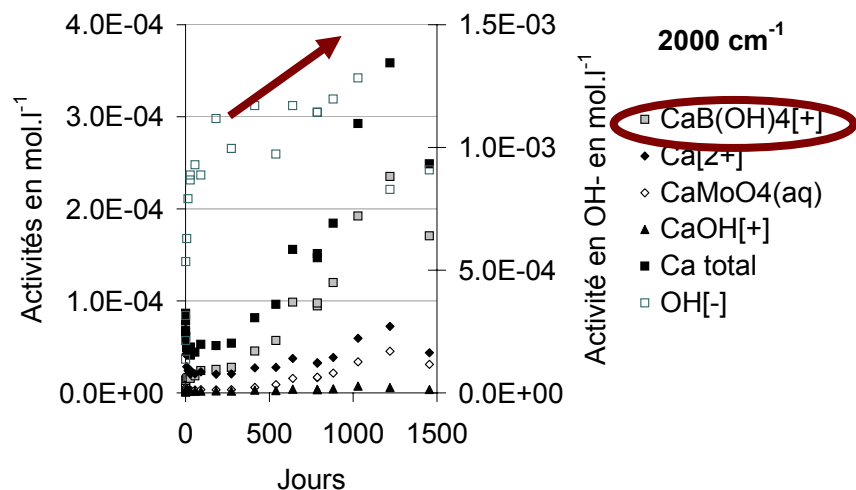
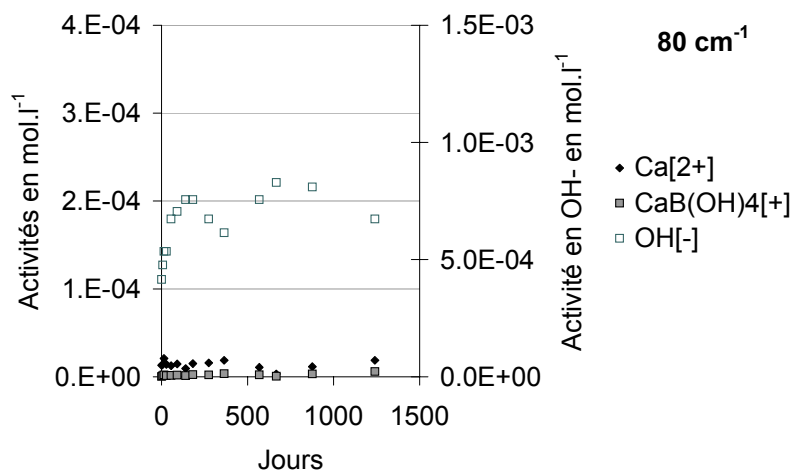
- Si total
- ◇ NaHSiO3(aq)
- ◇ HSiO3[-]
- ◆ SiO2(aq)
- OH[-]

Évolution de la chimie du système

Évolution de l'activité à l'état stationnaire de Si, Al, Ca en fonction du rapport S/V pour les expériences de longue durée à 90°C

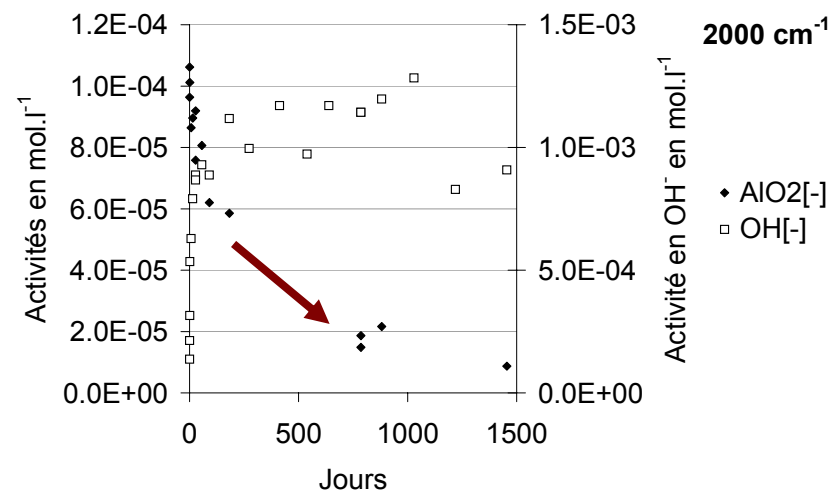
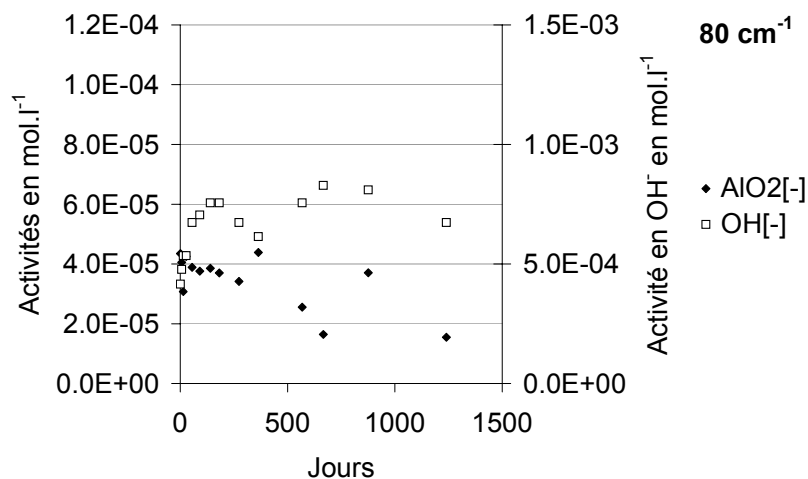
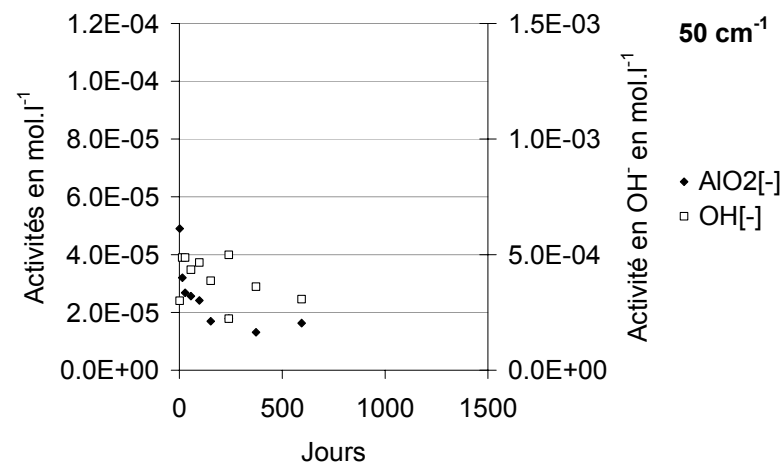
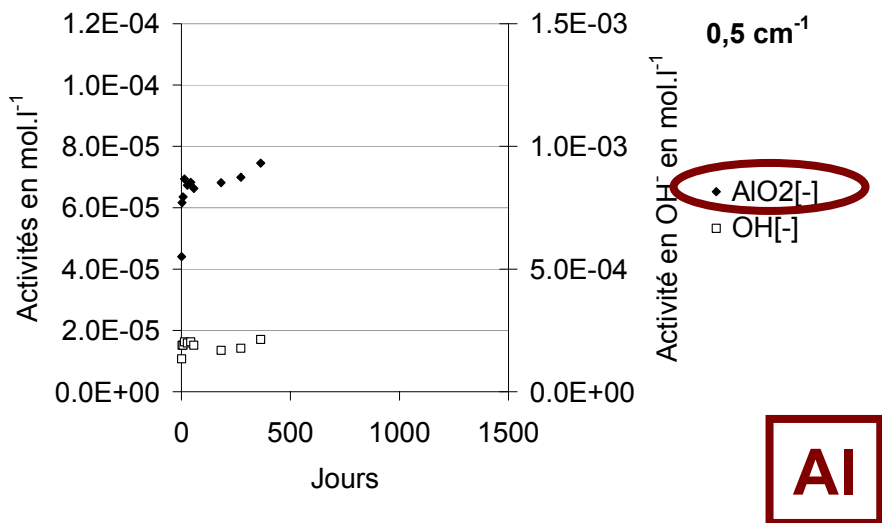


Ca



Évolution de la chimie du système

Évolution de l'activité à l'état stationnaire de Si, Al, Ca en fonction du rapport S/V pour les expériences de longue durée à 90°C



Caractérisation de la pellicule d'altération

→ Pellicule d'altération apparemment entièrement amorphe au MEB ×50 000

Verres simples Si, B, Na, Al, Ca, Zr à 90°C

Verre R7T7 à T=50°C et inférieures

→ + Phyllosilicates

Sur R7T7 (requiert Zn, Fe, Ni...)

• Quantité d'autant plus importante que S/V et température sont élevés

• 150°C, 2000 cm⁻¹ : quantité suffisante pour caractérisation par

• imagerie MEB

• SIMS

• DRX incidence rasante au synchrotron

• effet sur la chimie de la solution : impose les concentrations en Zn, Fe, Ni...voire Al, pourrait expliquer la lente décroissance de Al en solution lorsque Na et Li augmentent.

→ + zéolithes et cortège de CSH et phosphates de terres rares

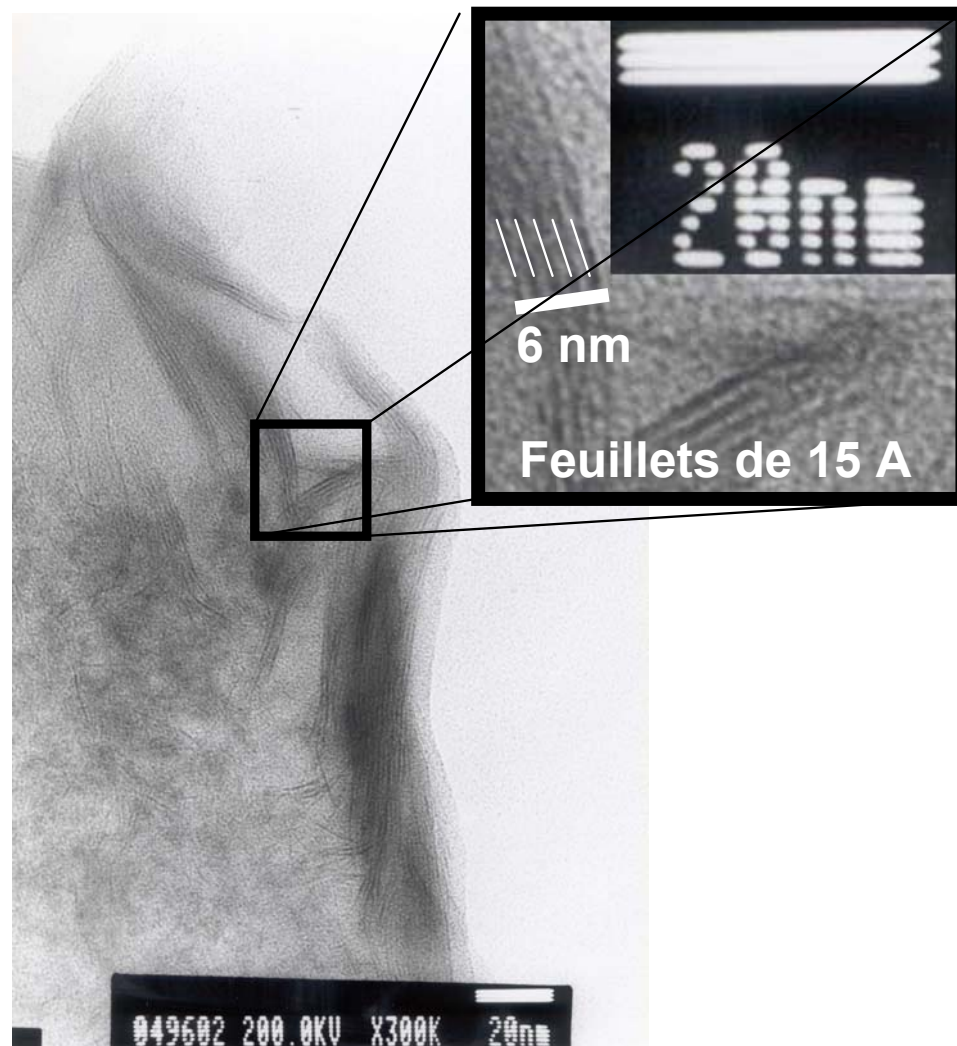
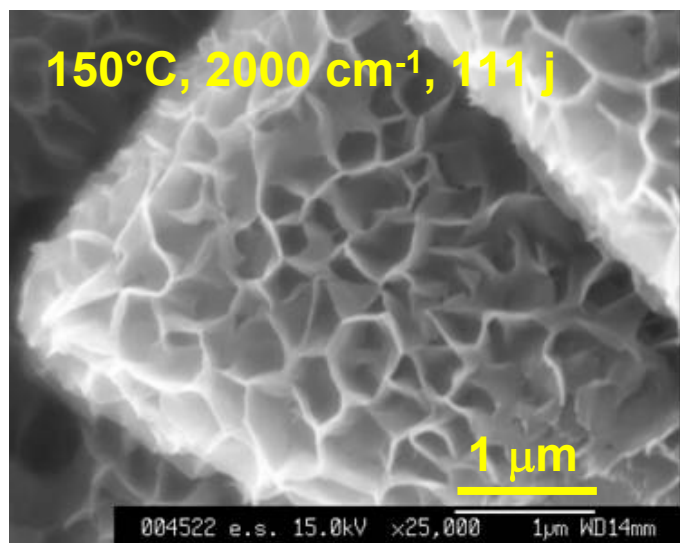
T ≥ 150°C, ou pH>10,5 à 90°C pour SON68



Précipitation de phase secondaires $T < 150^\circ\text{C}$



Microscope électronique en transmission



Pastilles de verre R7T7 altérées 561 jours à 2000 cm⁻¹

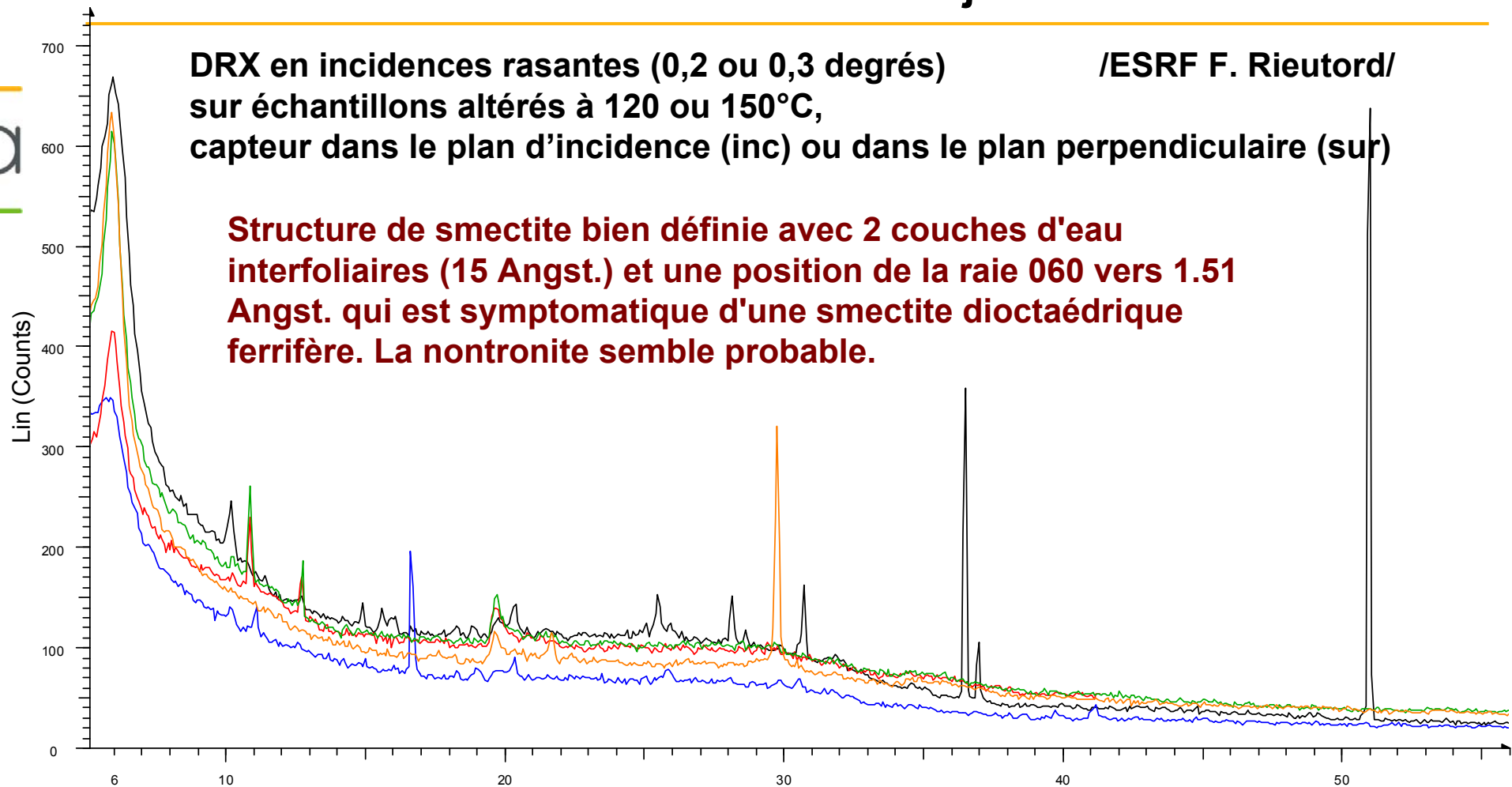
DRX en incidences rasantes (0,2 ou 0,3 degrés)

/ESRF F. Rieutord/

sur échantillons altérés à 120 ou 150°C,

capteur dans le plan d'incidence (inc) ou dans le plan perpendiculaire (sur)

Structure de smectite bien définie avec 2 couches d'eau interfoliaires (15 Angst.) et une position de la raie 060 vers 1.51 Angst. qui est symptomatique d'une smectite dioctaédrique ferrière. La nontronite semble probable.



2-Theta - Scale

▬ Mono120_inc02 cst - File: Mono120_inc02 cst.raw - Type: Locked Coupled - Start: 0.966 ° - End: 126.5
Operations: Import

▬ Mono120_sur02 cst - File: Mono120_sur02 cst.raw - Type: Locked Coupled - Start: 1.038 ° - End: 126.0
Operations: Import

▬ Mono150_inc02 var - File: Mono150_inc02 var.raw - Type: Locked Coupled - Start: 0.828 ° - End: 41.33
Operations: Import

▬ Mono150_inc03 var - File: Mono150_inc03 var.raw - Type: Locked Coupled - Start: 0.822 ° - End: 88.20
Operations: Import

▬ Mono150_sur03 var - File: Mono150_sur03 var.raw - Type: Locked Coupled - Start: 0.995 ° - End: 87.8
Operations: Import

2) Caractérisation de la pellicule d'altération

→ Pellicule d'altération entièrement amorphe au MEB ×50 000

Verres simples Si, B, Na, Al, Ca, Zr à 90°C

Verre R7T7 à T=50°C et inférieures

→ + Phyllosilicates

Sur R7T7 (requiert Zn, Fe, Ni...)

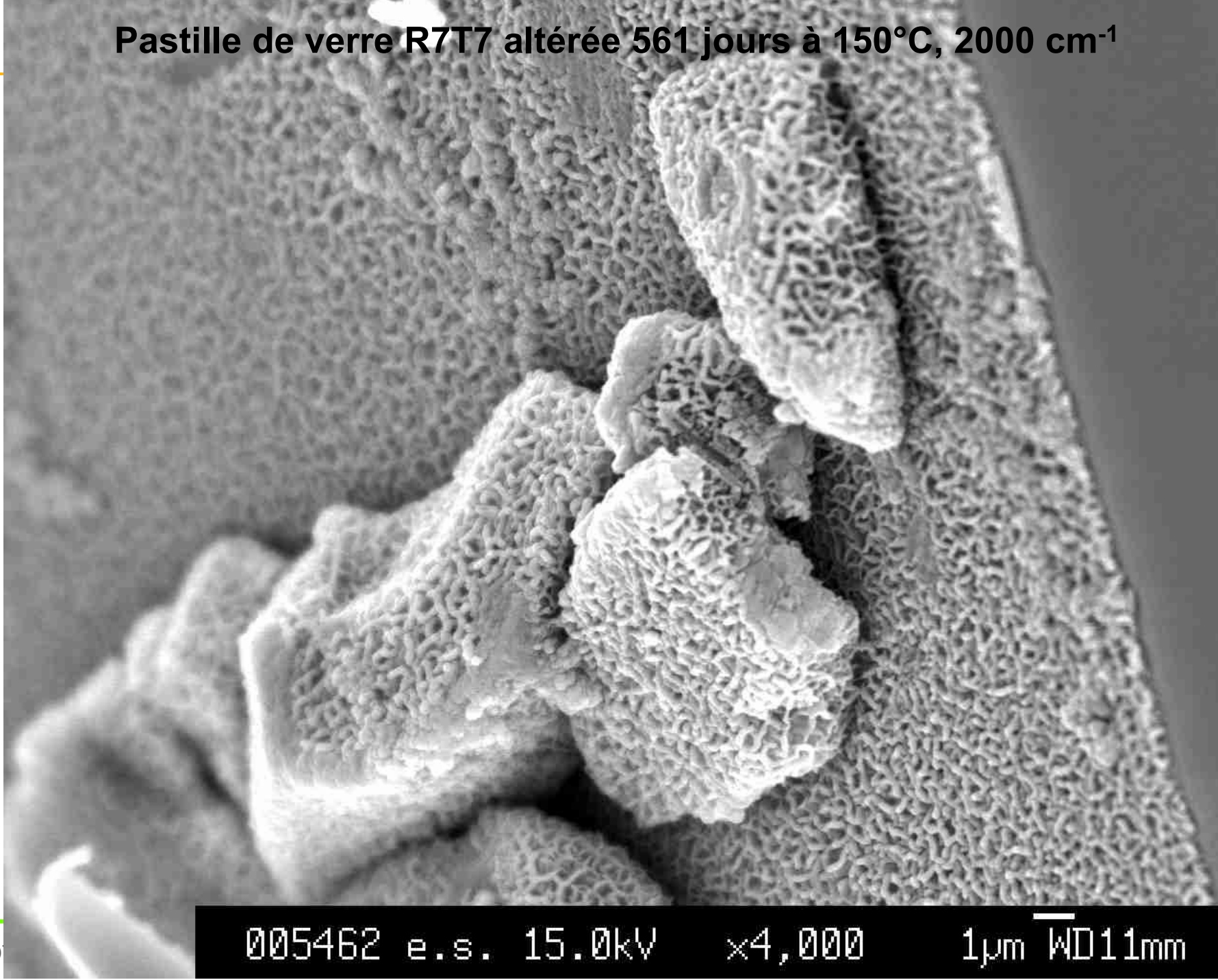
- Quantité d'autant plus importante que S/V et température sont élevés
- 150°C, 2000 cm⁻¹ : quantité suffisante pour caractérisation par
 - imagerie MEB
 - SIMS
 - DRX incidence rasante au synchrotron
- effet sur la solution : impose les concentrations en Zn, Fe, Ni...voire Al, pourrait expliquer la lente décroissance de Al en solution lorsque Na et Li augmentent.

→ + zéolithes et cortège de CSH et phosphates de terres rares

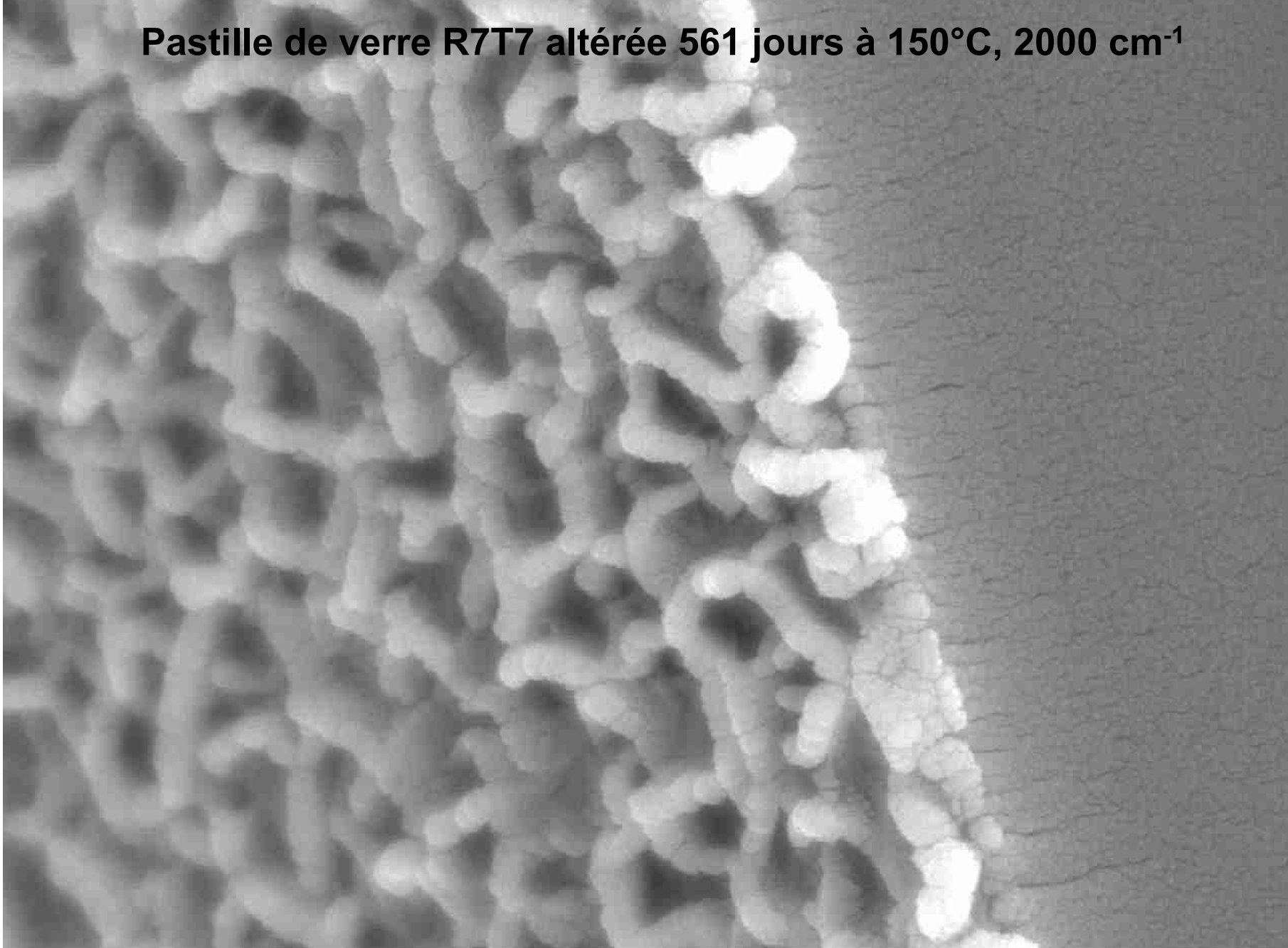


Pastille de verre R7T7 altérée 561 jours à 150°C, 2000 cm⁻¹

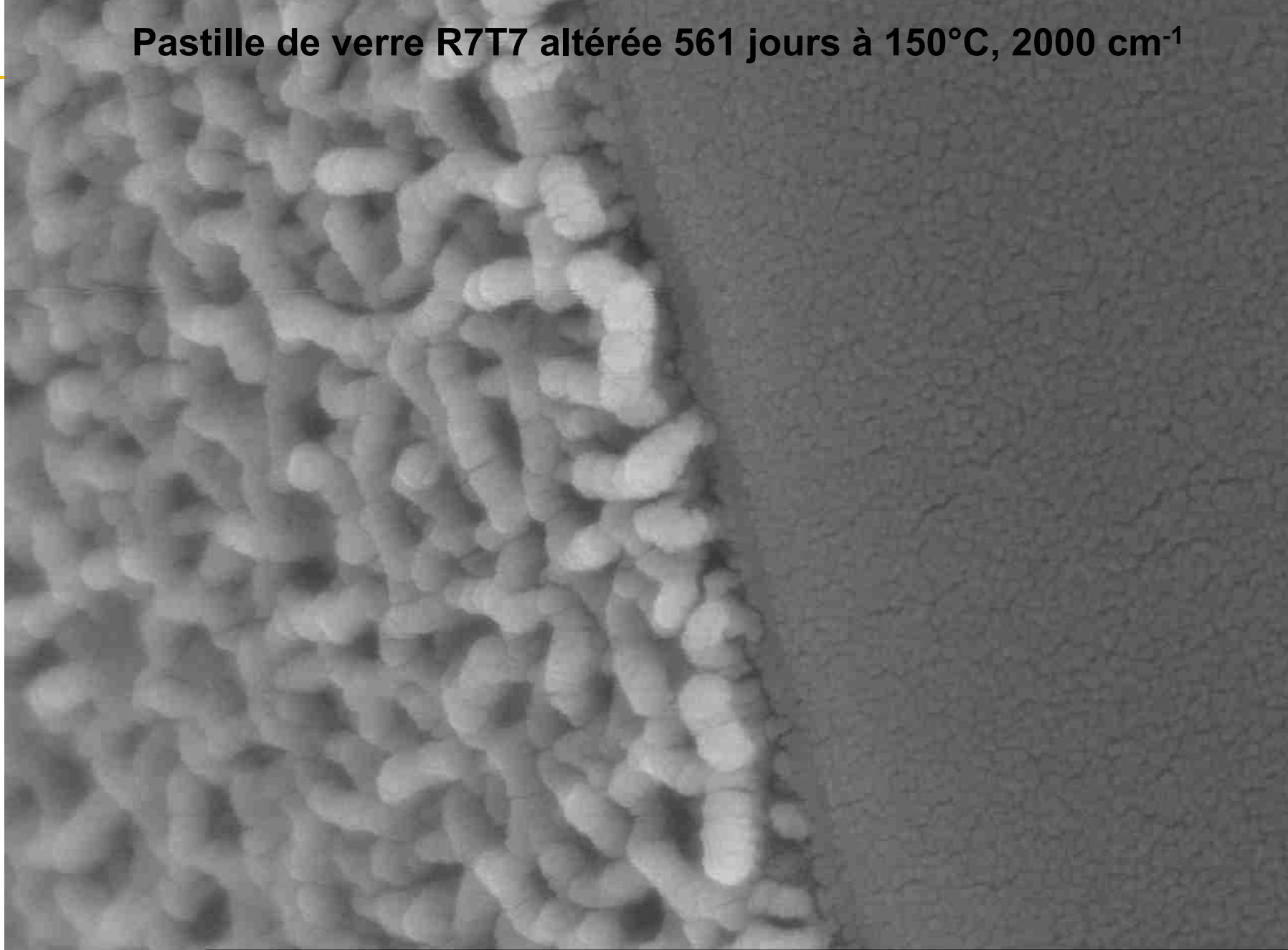
cea



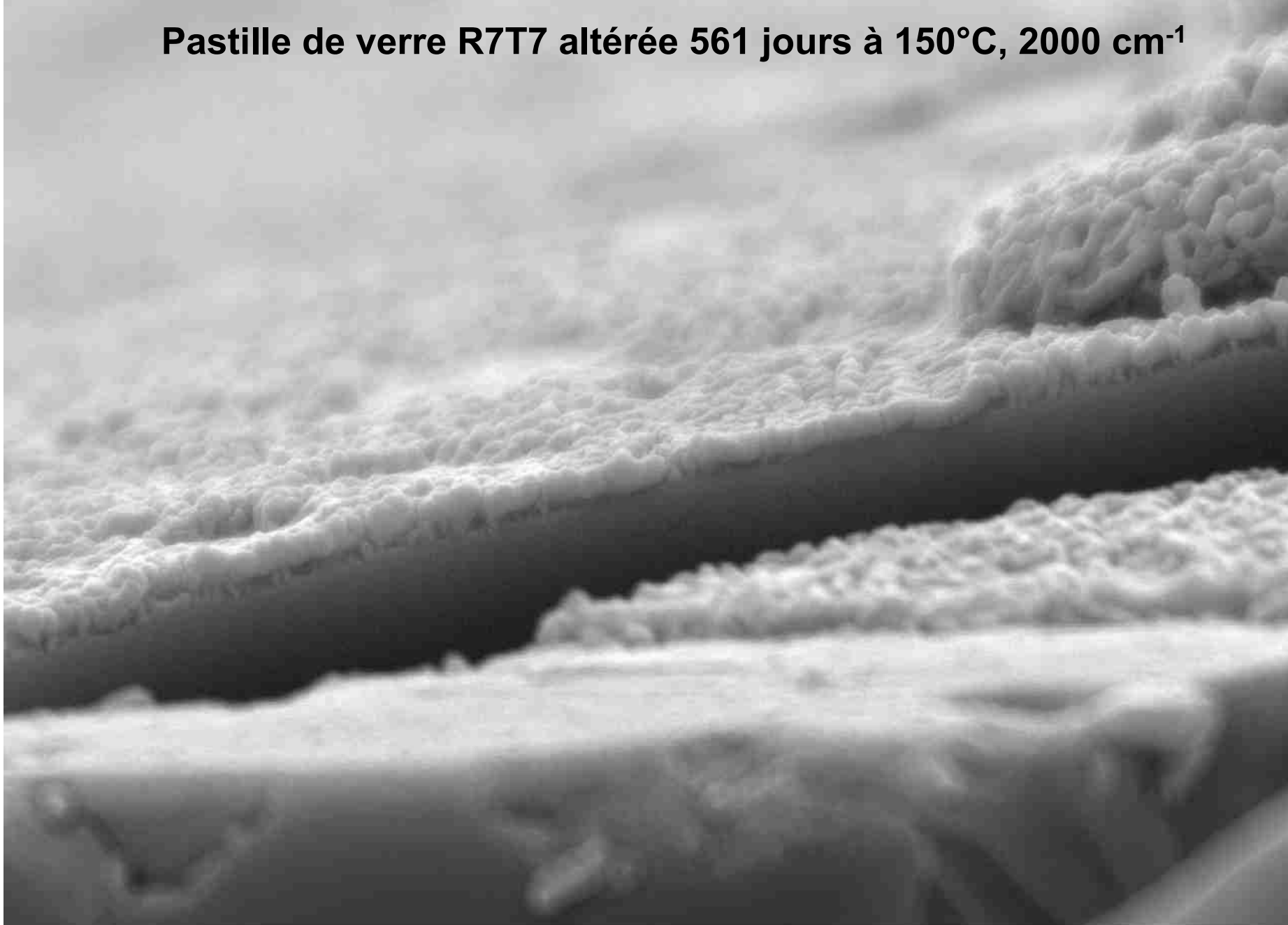
Pastille de verre R7T7 altérée 561 jours à 150°C, 2000 cm⁻¹



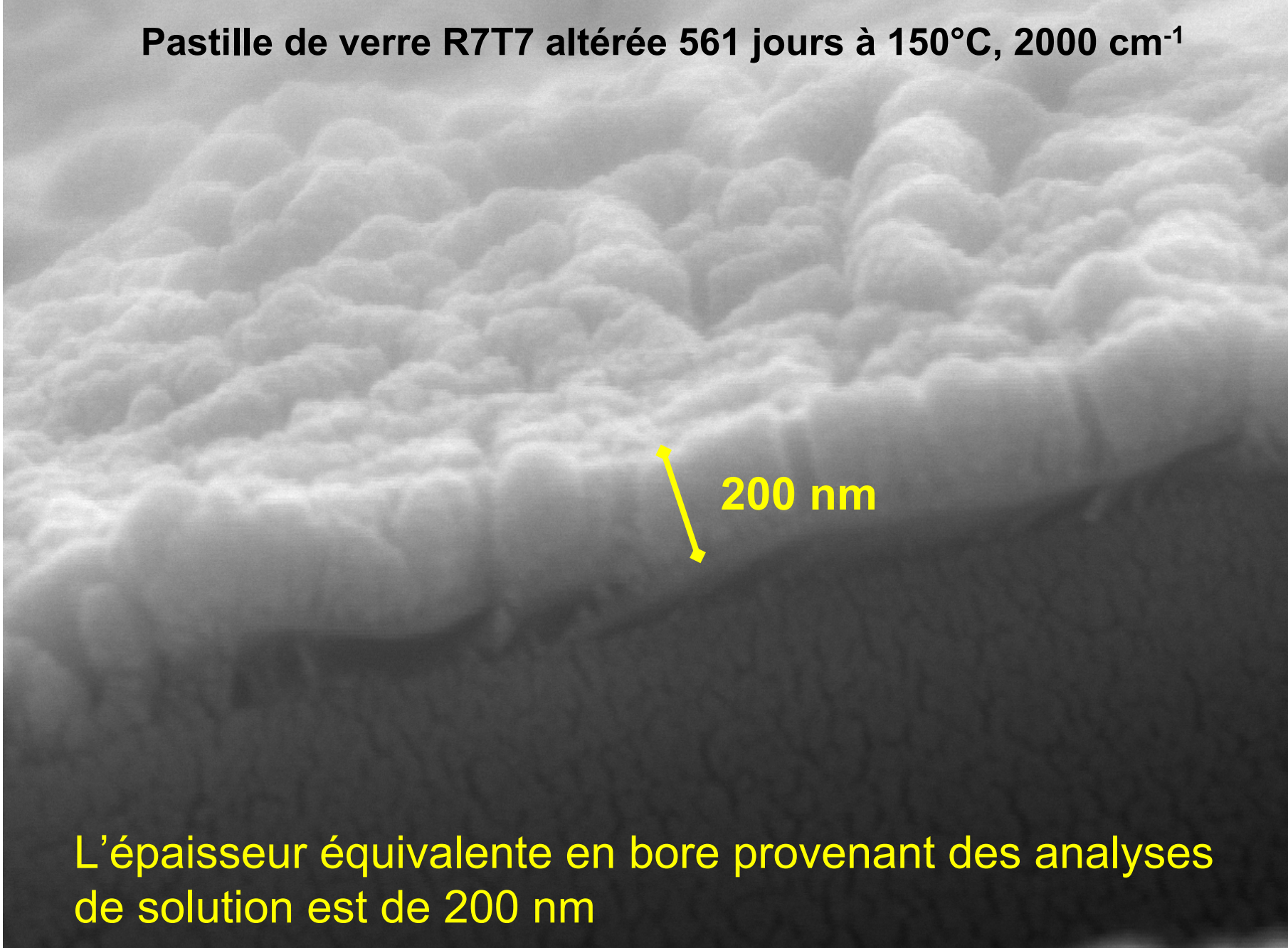
Pastille de verre R7T7 altérée 561 jours à 150°C, 2000 cm⁻¹



Pastille de verre R7T7 altérée 561 jours à 150°C, 2000 cm⁻¹



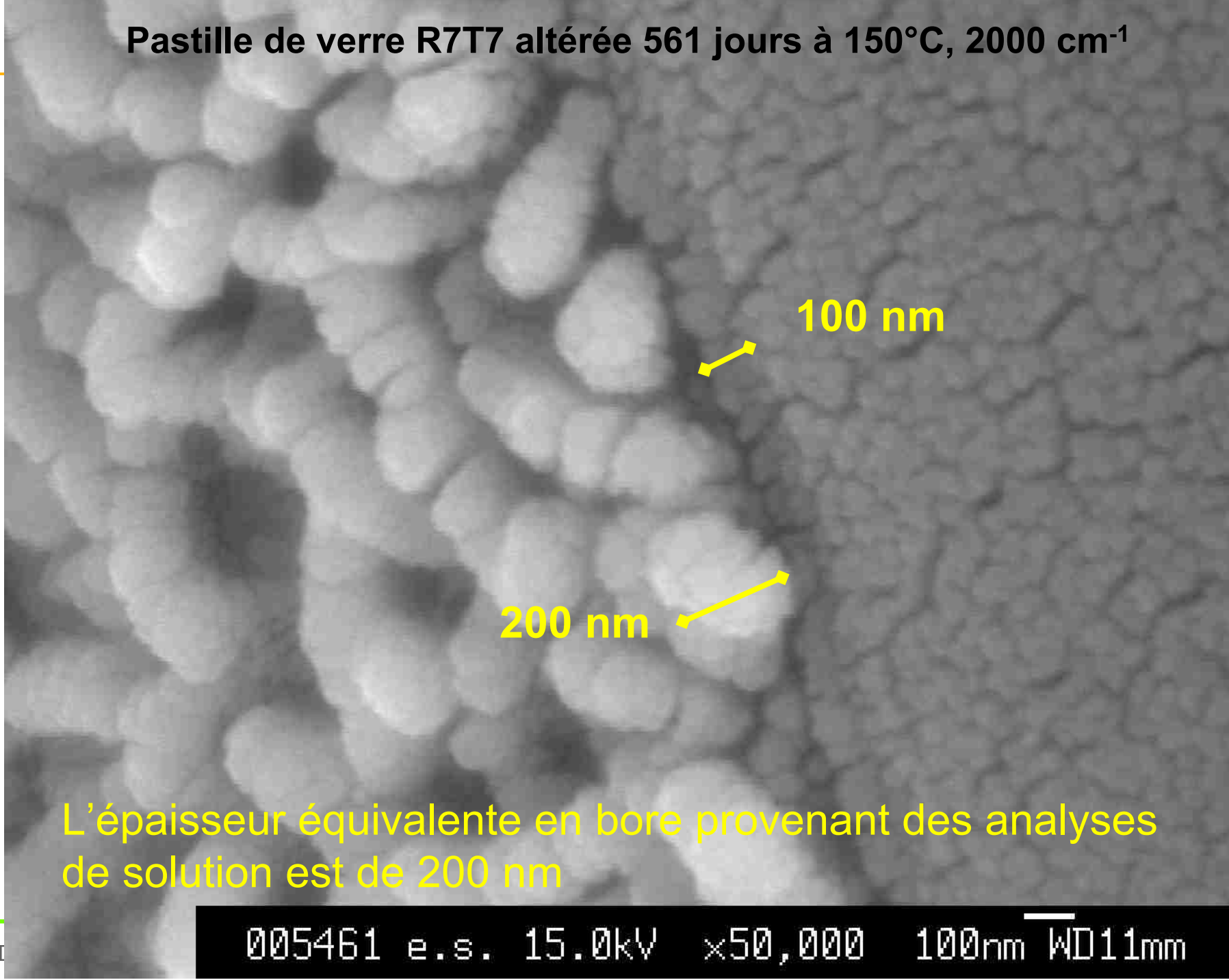
Pastille de verre R7T7 altérée 561 jours à 150°C, 2000 cm⁻¹



200 nm

L'épaisseur équivalente en bore provenant des analyses de solution est de 200 nm

Pastille de verre R7T7 altérée 561 jours à 150°C, 2000 cm⁻¹



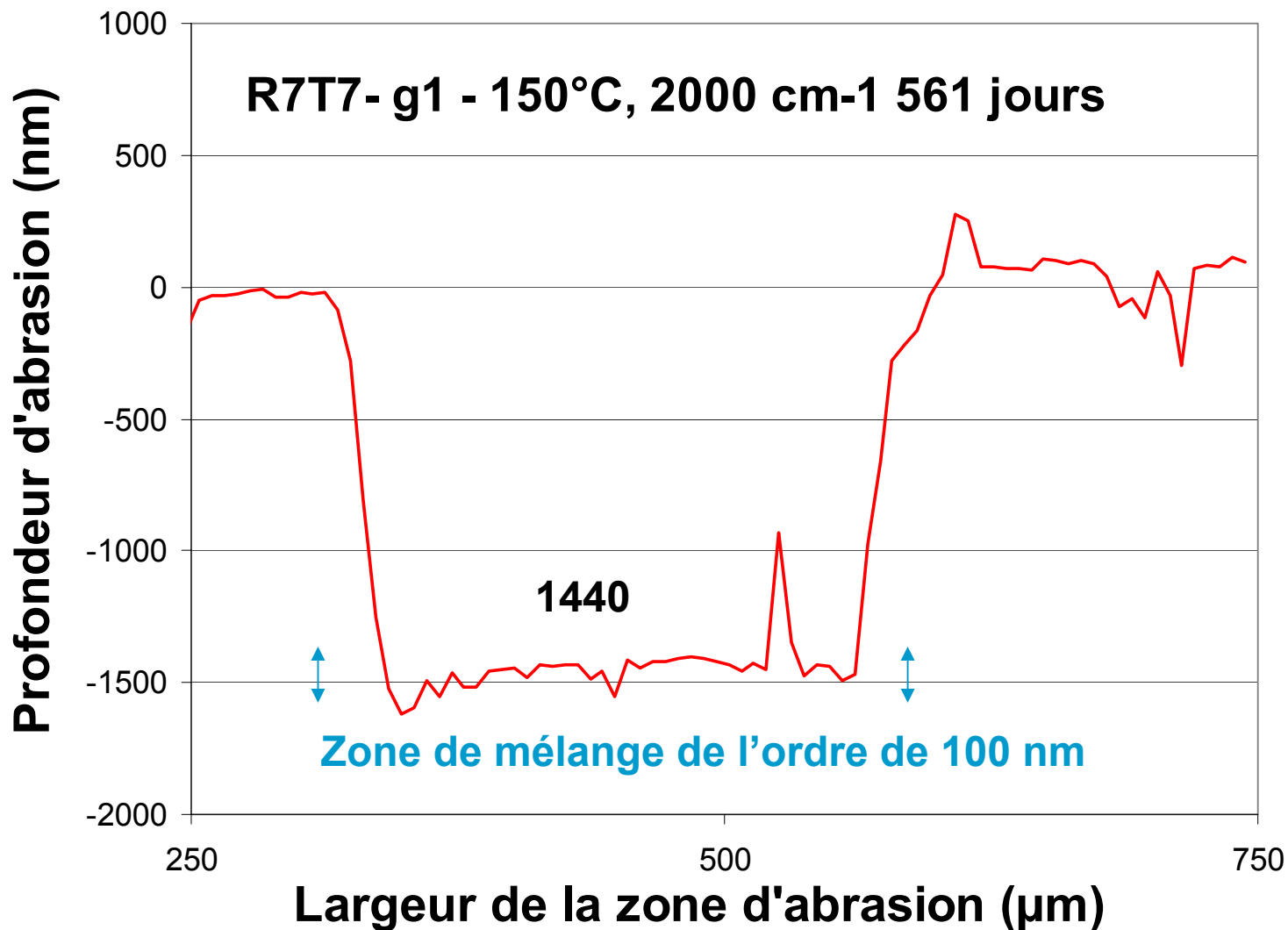
100 nm

200 nm

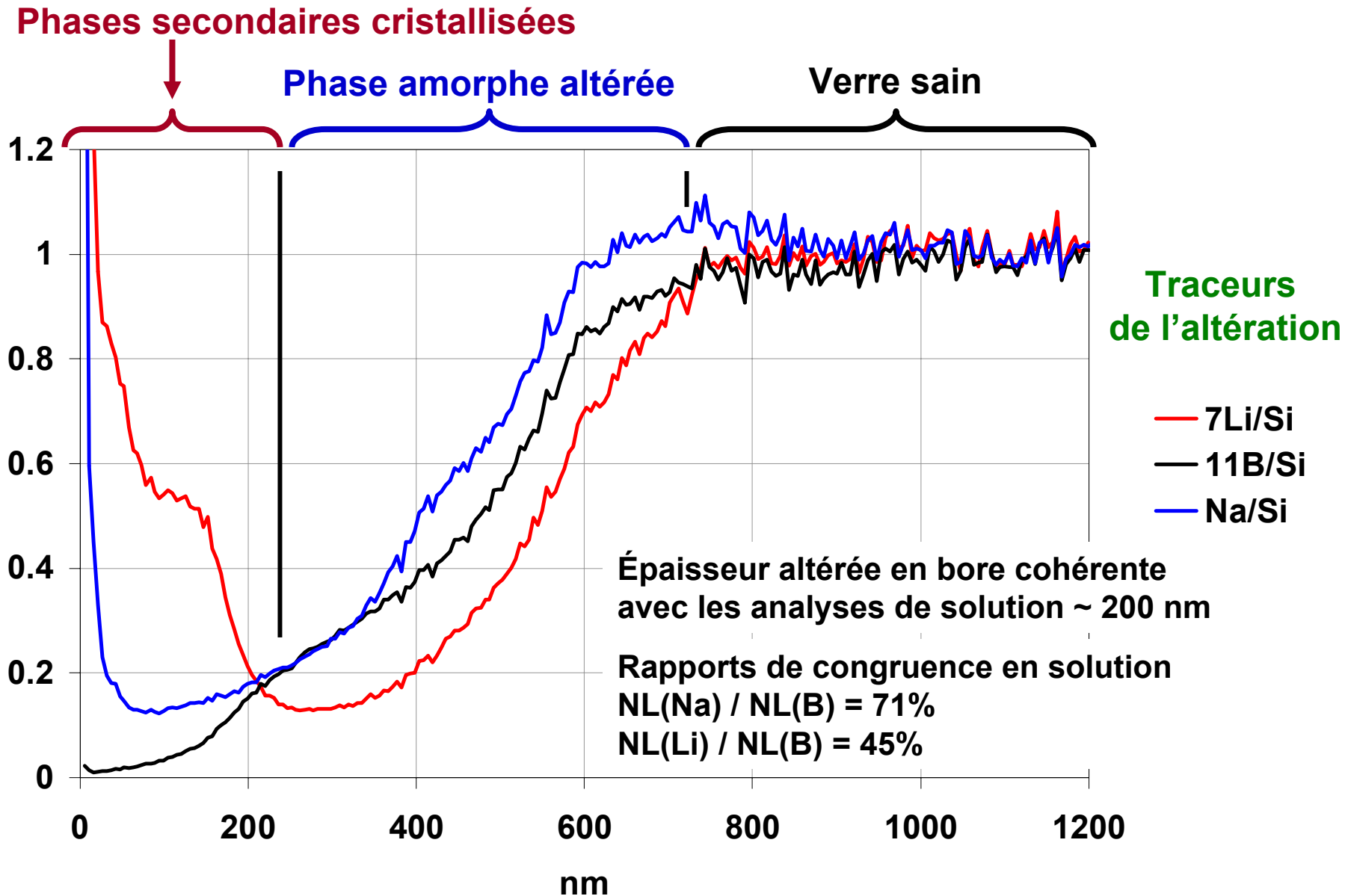
L'épaisseur équivalente en bore provenant des analyses de solution est de 200 nm



SIMS Profil du cratère d'un des 6 points de mesure



Pastille de verre SON68 altérée 561 jours à 150°C, 2000 cm⁻¹



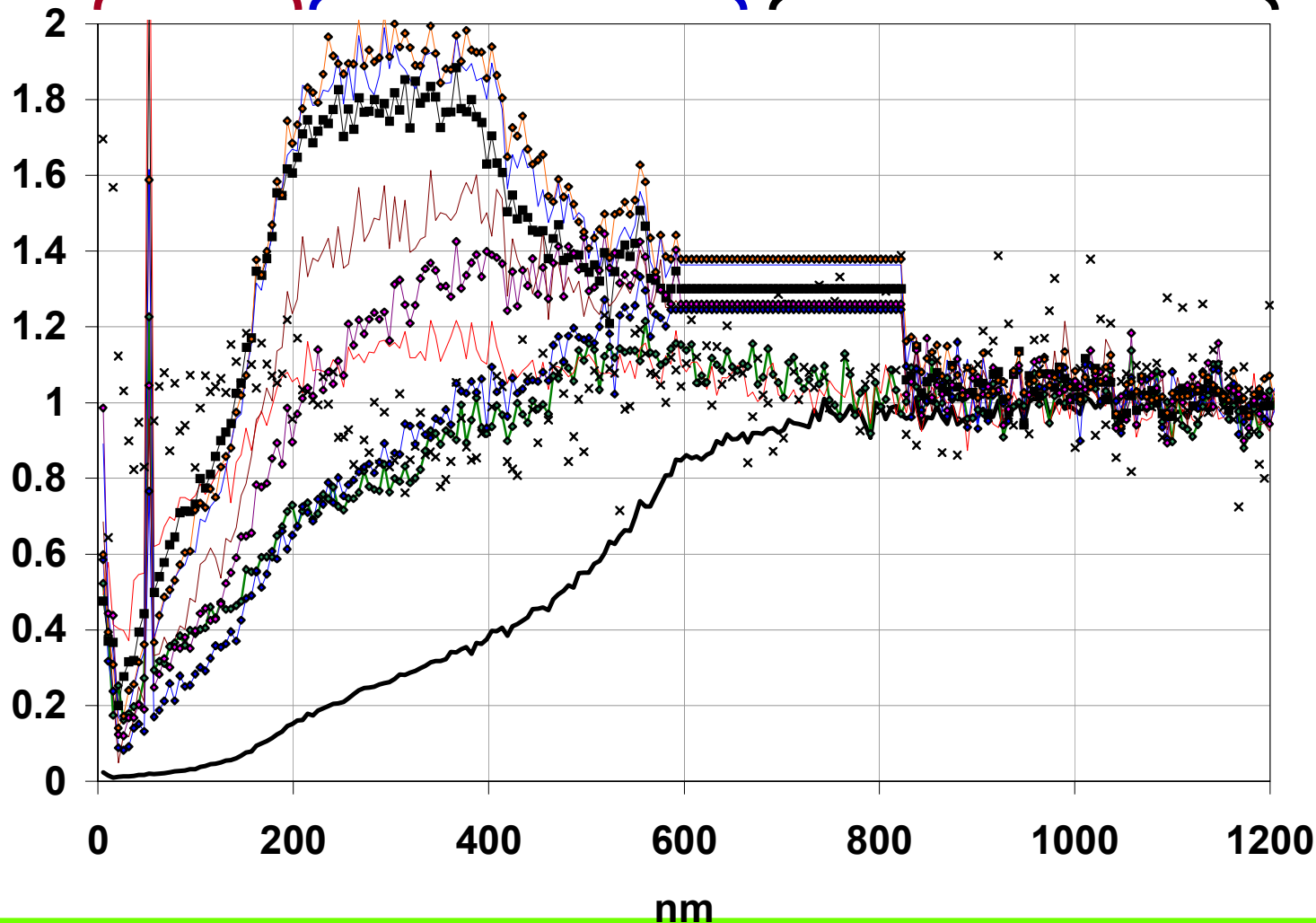
Pastille de verre SON68 altérée 561 jours à 150°C, 2000 cm⁻¹



Phases secondaires cristallisées

Phase amorphe altérée

Verre sain



Éléments
Du gel

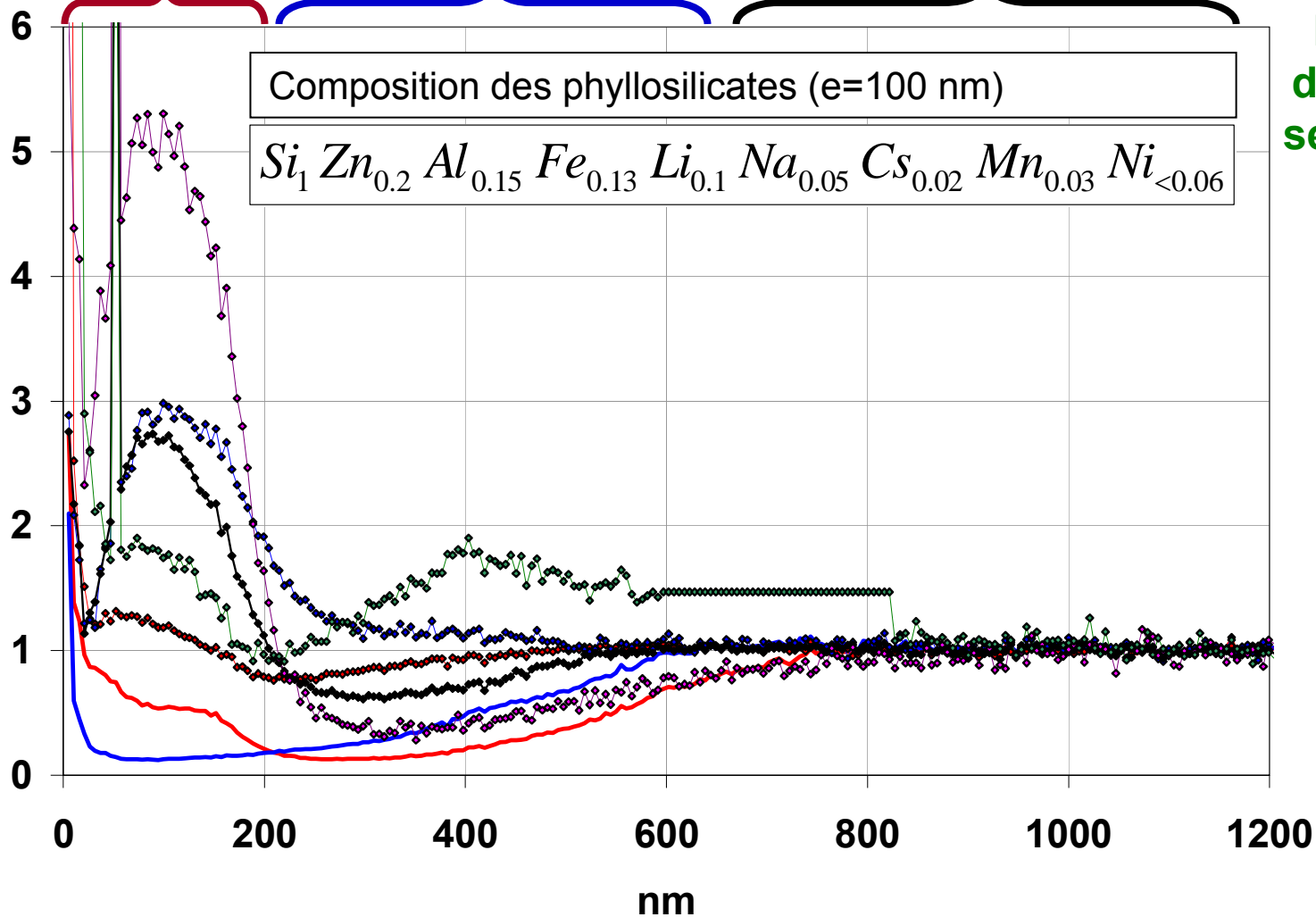
- 11B/Si
- × P/Si
- ◇ 44Ca/Si
- 52Cr/Si
- ◇ 88Sr/Si
- 90Zr/Si
- ◇ 138Ba/Si
- ◇ 139La/Si
- 140Ce/Si
- 144Nd/Si

Pastille de verre SON68 altérée 561 jours à 150°C, 2000 cm⁻¹

Phases secondaires cristallisées

Phase amorphe altérée

Verre sain

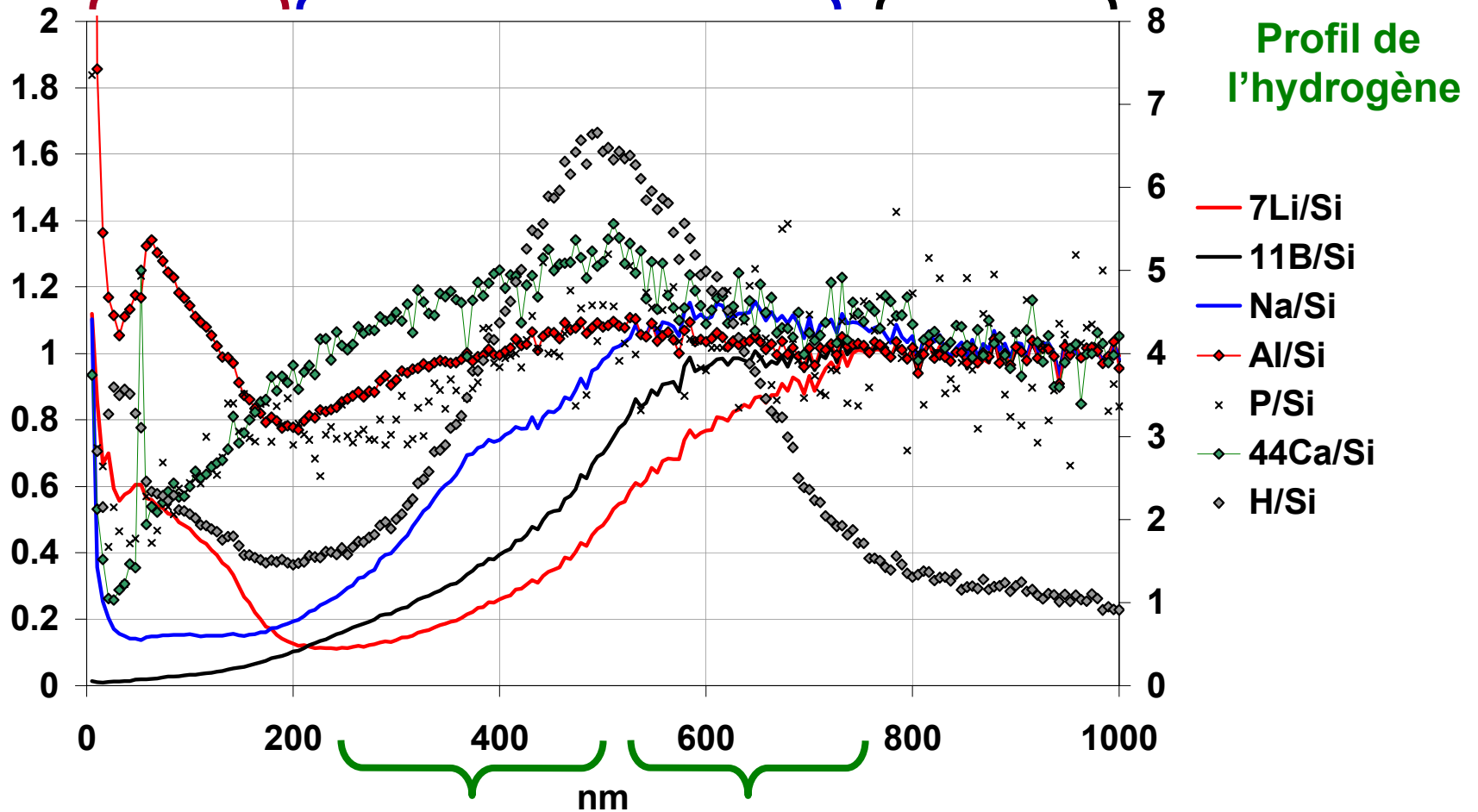


Pastille de verre SON68 altérée 561 jours à 150°C, 2000 cm⁻¹

Phases secondaires cristallisées

Phase amorphe altérée

Verre sain



Condensation dans le gel

Hydratation dans le verre

Caractérisation de la pellicule d'altération

→ Pellicule d'altération apparemment entièrement amorphe au MEB ×50 000

Verres simples Si, B, Na, Al, Ca, Zr à 90°C

Verre R7T7 à T=50°C et inférieures

→ + Phyllosilicates

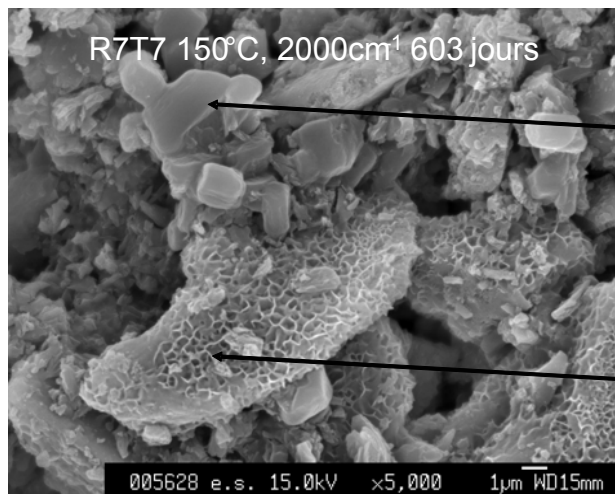
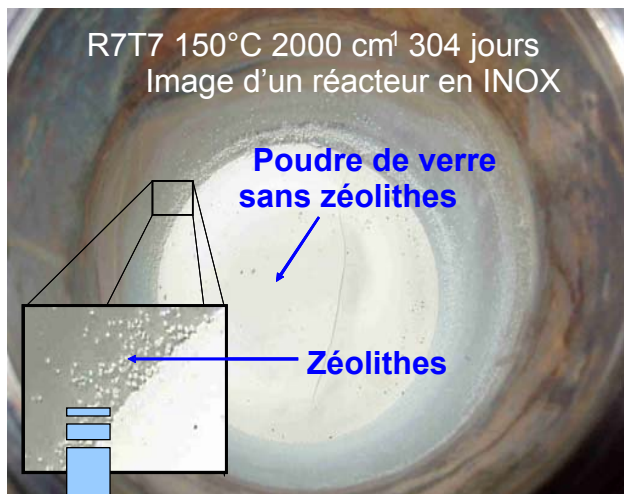
Sur R7T7 (requiert Zn, Fe, Ni...)

- Quantité d'autant plus importante que S/V et température sont élevés
- 150°C, 2000 cm⁻¹ : quantité suffisante pour caractérisation par
 - imagerie MEB
 - SIMS
 - DRX incidence rasante au synchrotron
- effet sur la chimie de la solution : impose les concentrations en Zn, Fe, Ni...voire Al, pourrait expliquer la lente décroissance de Al en solution lorsque Na et Li augmentent.

→ + zéolithes et cortège de CSH et phosphates de terres rares
T ≥ 150°C, ou pH>10,5 à 90°C pour SON68

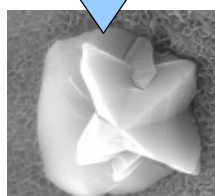
Températures élevées ($\geq 150^\circ\text{C}$) : formation de zéolithes

❖ Premier paramètre clefs : Température

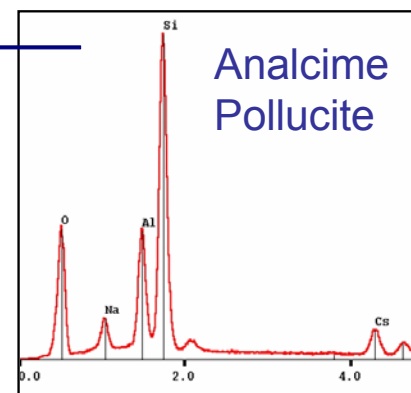
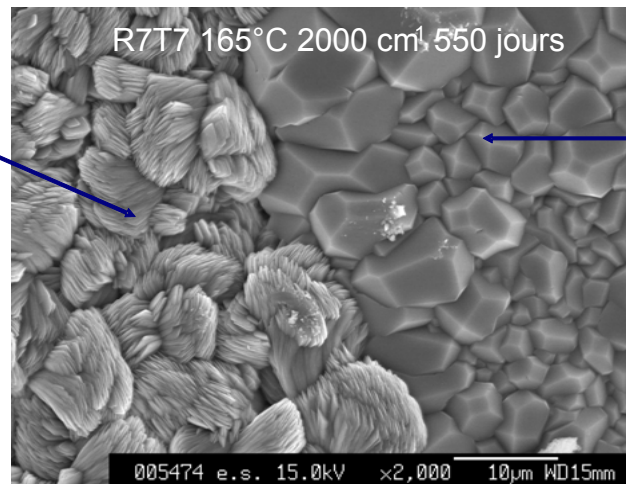
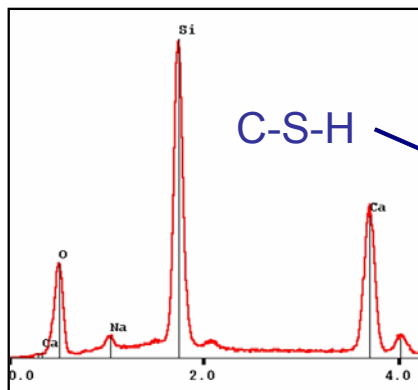


Cristaux d'analcime et de pollucite au cœur des grains

Phyllosilicates recouvrant le verre



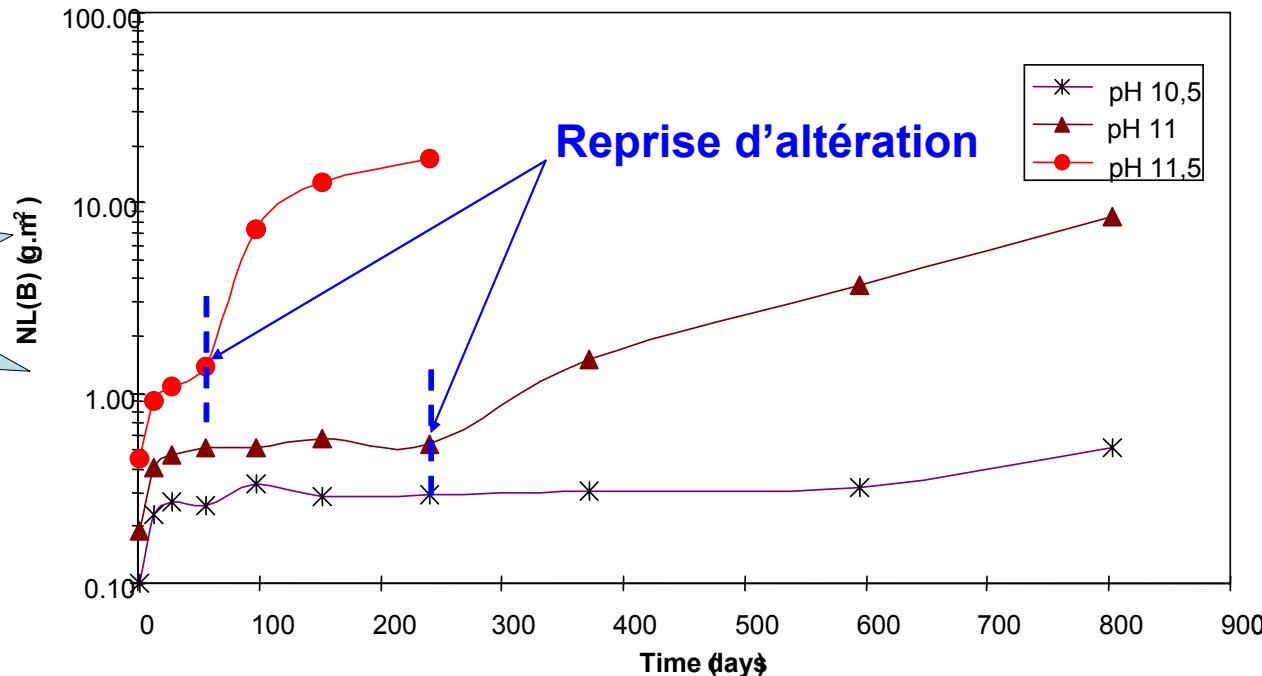
10 µm



❖ Second paramètre important : le pH

Expériences d'altération à pH imposé (NaOH) à 90°C, 80 cm⁻¹

Note : pH d'altération du verre SON 68 en eau pure < 9.5



La rapidité et l'intensité de la reprise d'altération est d'autant plus grande que le pH et la température sont élevés.

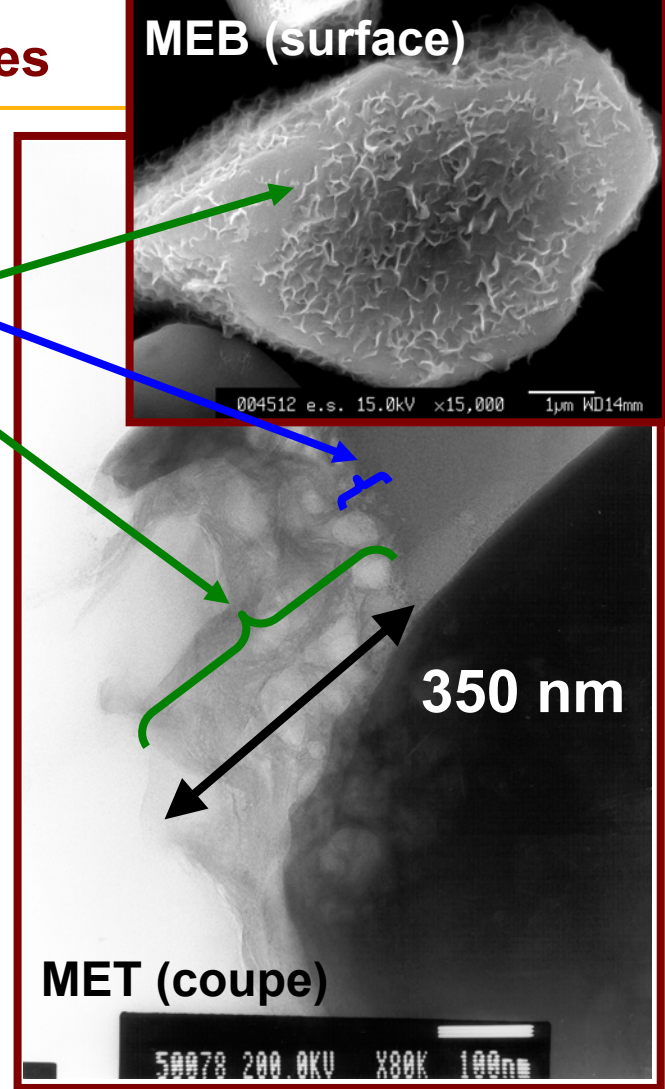
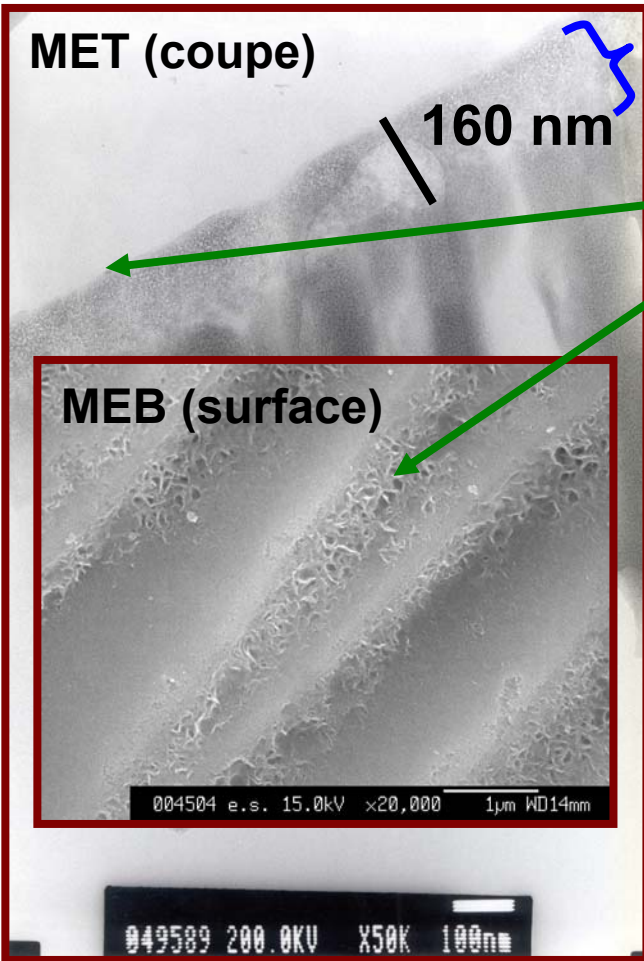
Note : pas de zéolithes attendues dans les conditions d'un stockage géologique (T < 50°C, pH < 9.5)



Effets combinés des mécanismes de diffusion et de précipitation de phases secondaires cristallisées sur la cinétique d'altération du verre en système fermé.

Exemple de l'effet de la précipitation des phyllosilicates dans l'expérience à 90°C et 2000 cm⁻¹ sur le relâchement du bore

Proportions relatives de gel et de phyllosilicates



Gel

Phyllosilicates

La quantité de **phyllosilicates** augmente par rapport au gel, lorsque

T°C ↑
 S/V ↑ (voire pH ↑)
 Temps ↑

Leur formation est tracée du point de vue de la solution par la rétention des alcalins par rapport au bore

SON68 altéré 1523 jours, à 90°C, 80 cm⁻¹, pH libre ; épaisseur équivalente altérée de 240 nm, épaisseur équivalente de silicium en solution de 40 nm

SON68 altéré 1600 jours, à 90°C, 2000 cm⁻¹, pH libre ; épaisseur équivalente altérée de 130 nm, épaisseur équivalente de silicium en solution de 3 nm

SON 68, pH libre
90°C, 2000 cm⁻¹

Bilan de matière sur Si à 1500 j

Hypothèse sur la Stoechiométrie des phyllosilicates
Si₁ Li_{0,1} Na_{0,2}...

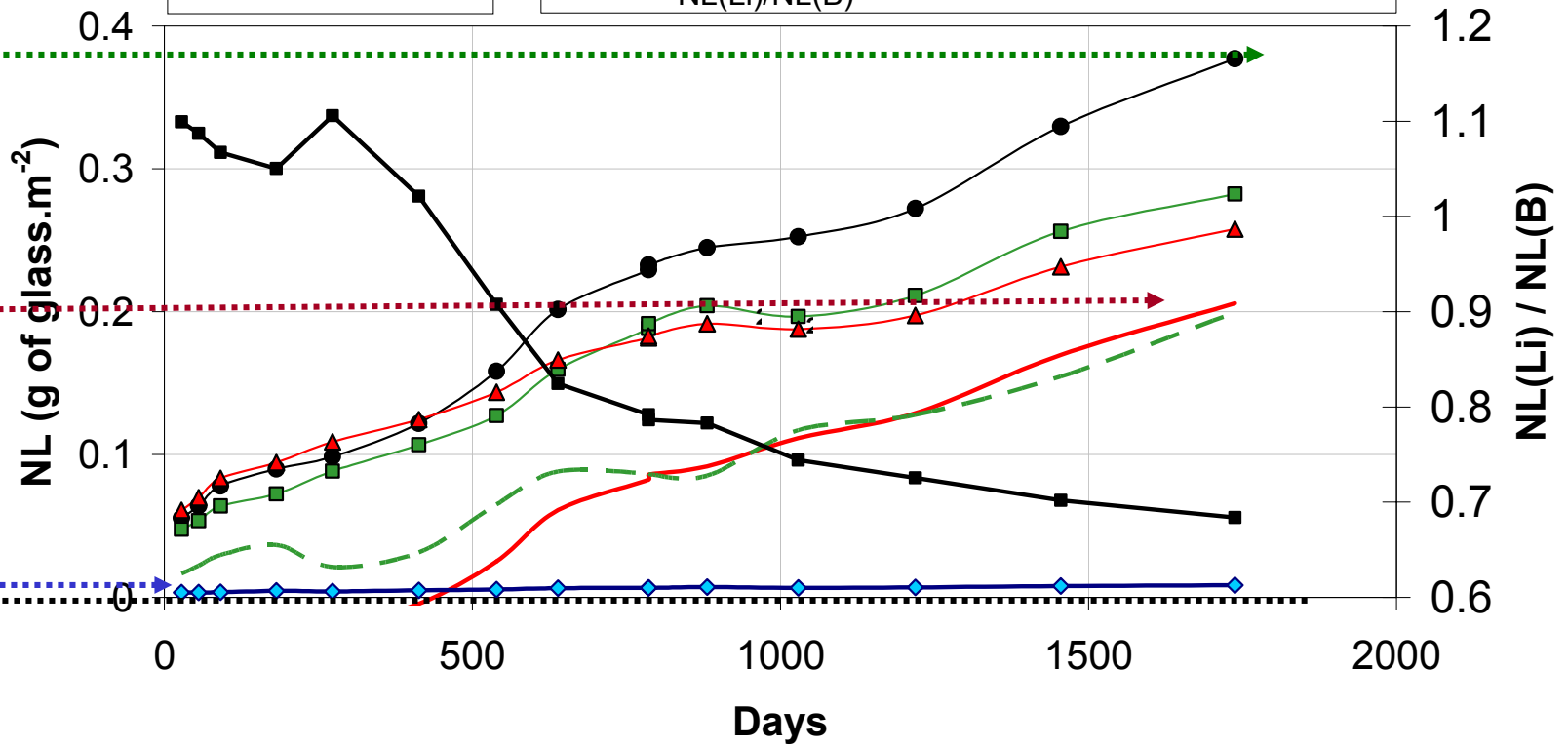
Quantité de silicium dans les phyllosilicates exprimée en g de verre par m² qu'il faut dissoudre pour les former

- NL(B)
- NL(Na)
- ▲ NL(Li)
- (NL(B)-NL(Li)) * xLi/xSi_{glass} * xSi/xLi_{phyllo}
- - (NL(B)-NL(Na)) * xNa/xSi_{glass} * xSi/xNa_{phyllo}
- ◆ NL(Si)
- NL(Li)/NL(B)

Gel passivant

Phases secondaires

Solution



Evolutions comparées du **rapport de congruence Li/B** (échelle de droite) et des **pertes de masse normalisées** (NL= ρ e) (échelle de gauche). Expérience à **90°C, 2000 cm⁻¹**.

Calculs de la **consommation de silicium dans les phases secondaires dans l'hypothèse d'une stoechiométrie des phyllosilicates Si₁ Li_{0,1} Na_{0,2}...** Toutes les données sont ramenées à la stoechiométrie du verre et à la surface et sont donc exprimées en g de verre par m². Comme observé au MEB et au MET, le silicium, élément majoritaire dans le verre se répartit entre les phases secondaires cristallisées (courbes nues sans symboles) et la phase amorphe (écart entre ces courbes nues et NL(B). La fraction dissoute en solution est négligeable dans le bilan matière du silicium (NL(Si)).



DIFFUSION DANS LE SOLIDE

- 1) interdiffusion des alcalins** dans le verre (préalable mais minoritaire)
- 2) passage en solution du bore et du molybdène suivant un processus également diffusif** (essentiel)

L'analogie de comportement entre des éléments dont le rôle dans la structure du verre est très différent plaide pour une passivation par une phase amorphe recondensée et réorganisée localement.

Les profils de l'hydrogène traduisent ces réactions d'hydratation et de recondensation dans la phase amorphe passivante et explique la distinction entre « verre hydraté » et « gel » faite par certains auteurs.



PRECIPITATION DE PHASES SECONDAIRES

A **fort progrès de réaction**, dans les **solutions les plus riches en alcalins et aux pH les plus élevés**, des phases secondaires cristallisées apparaissent.

Les **phyllosilicates** sont mis en évidence dès 90°C au pH « d'équilibre du verre ». L'expérience de 7 ans à 2000 cm⁻¹ montre que leur **prise en compte dans le bilan de matière est nécessaire** pour expliquer environ la moitié de la quantité de verre altéré. Il semble que la **composition globale** de ces phases phyllosilicatées puisse **évoluer** légèrement dans le temps au fur et à mesure que les concentrations en alcalins et le pH augmentent.



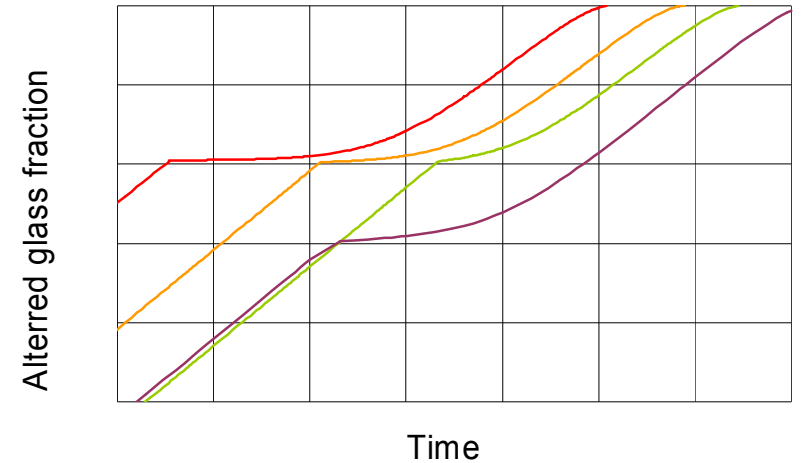
EN CONCLUSION

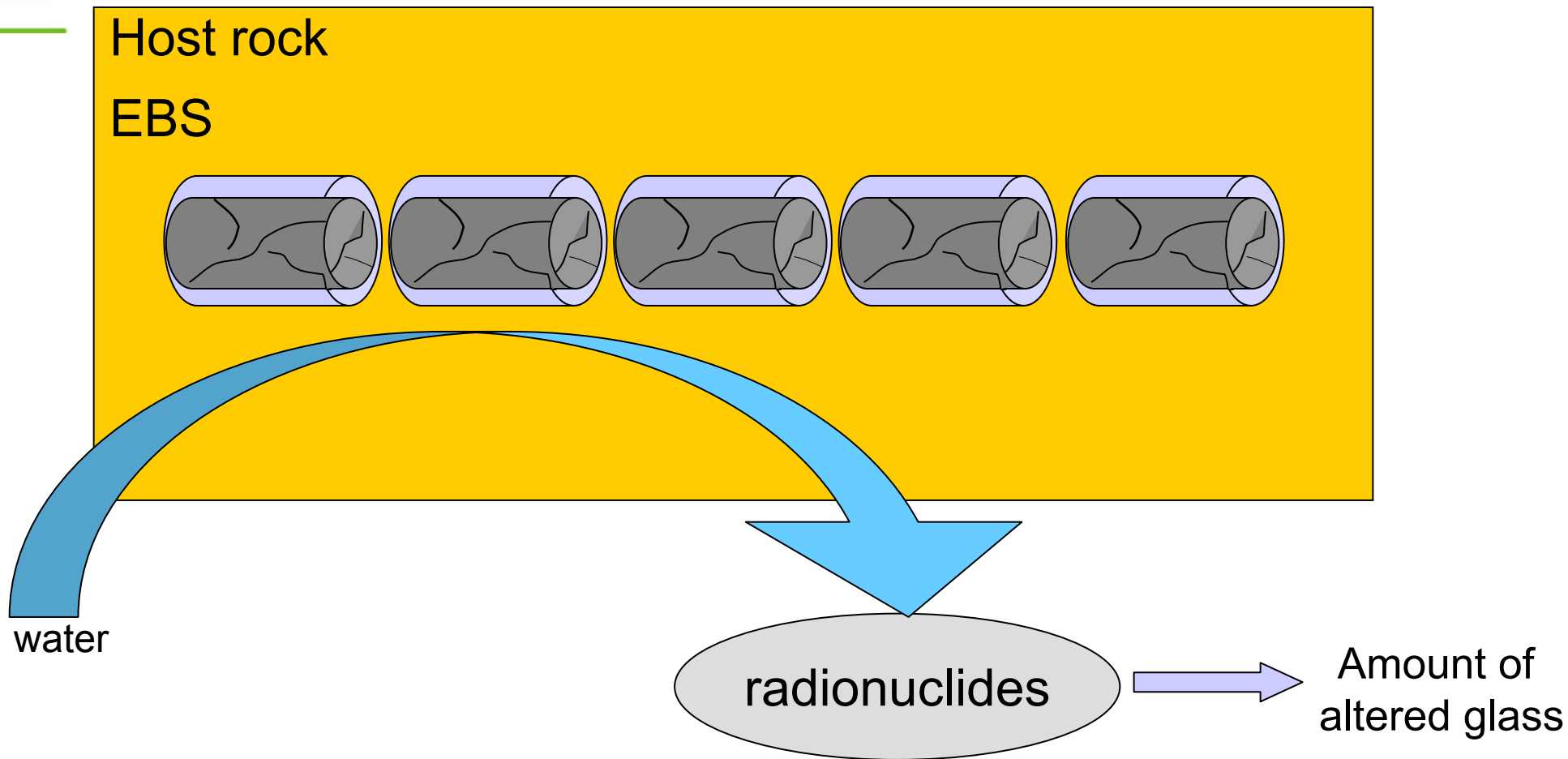
Si le **mécanisme de diffusion** est le **mécanisme prépondérant** à l'échelle du laboratoire, la prise en compte des **phases secondaires cristallisées** peut s'avérer indispensable à long terme.

D'un point de vue opérationnel et majorant, il est nécessaire d'adjoindre au mécanisme de diffusion un terme de **vitesse constante**.

Une démarche de **modélisation géochimique et physique** rigoureuse est en cours avec pour objectif de s'affranchir d'un terme majorant de vitesse résiduelle constante, simple constatation empirique à l'échelle du laboratoire, en l'explicitant par le jeu des solubilités de la phase amorphe et des phases secondaires cristallisées.

Modélisation opérationnelle

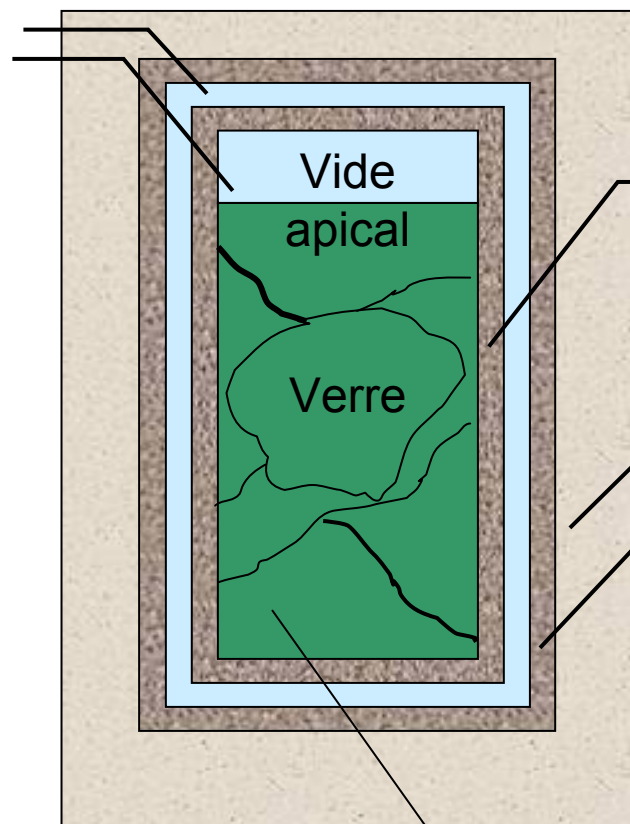




Système considéré



eau



Vide apical

Verre

produits de corrosion du conteneur

matériaux du champ proche
(surconteneur corrodé, argile, chemisage, etc.)

taux de fracturation utile τ



Objectif : calculer la quantité de verre altéré en prenant en compte les phénomènes dominants

$$Q_{\text{altered glass}} = \iint_{t, S} r(t, S) dS dt$$

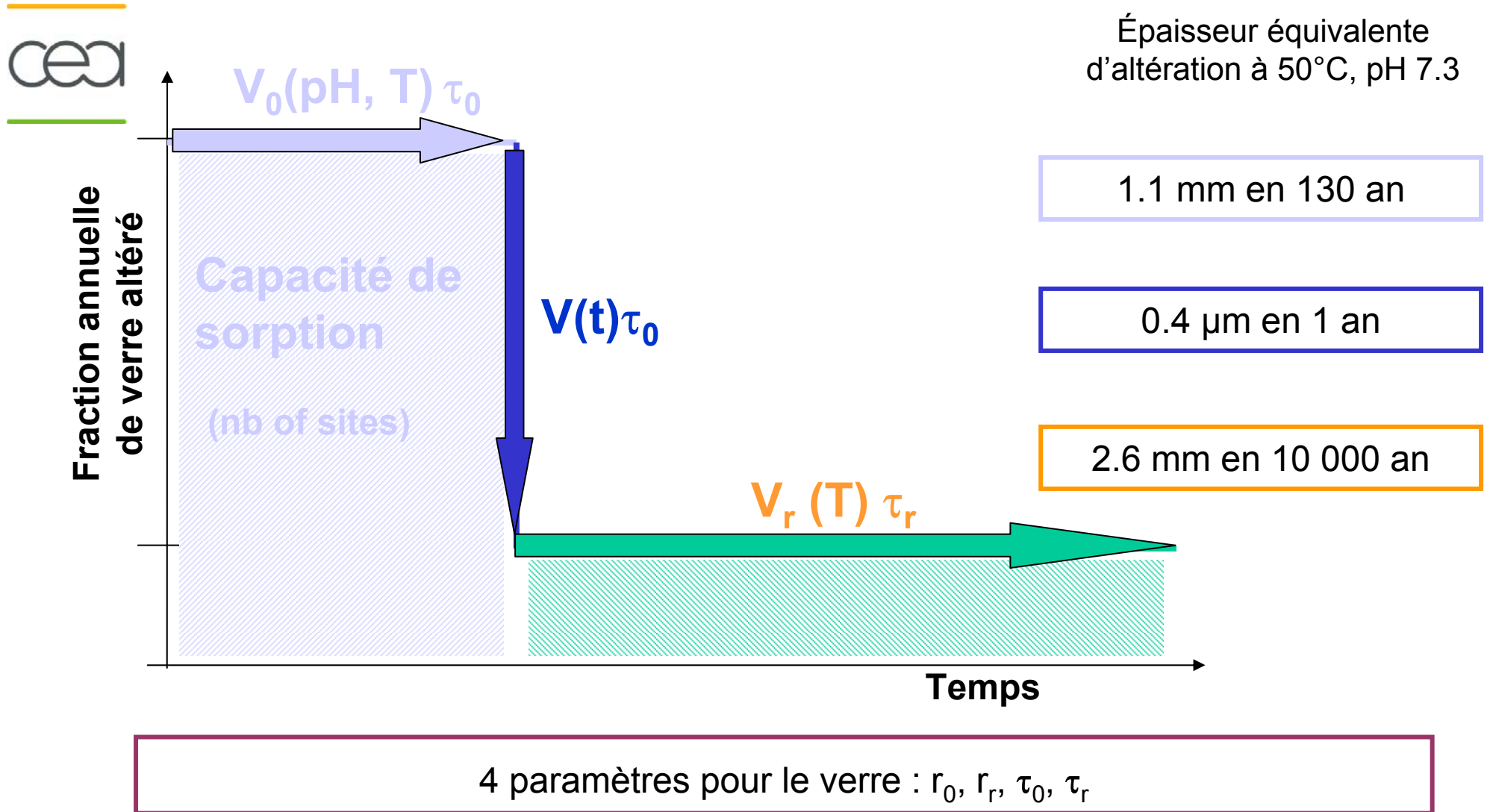
Contraintes

- ✓ robuste
- ✓ conservatif

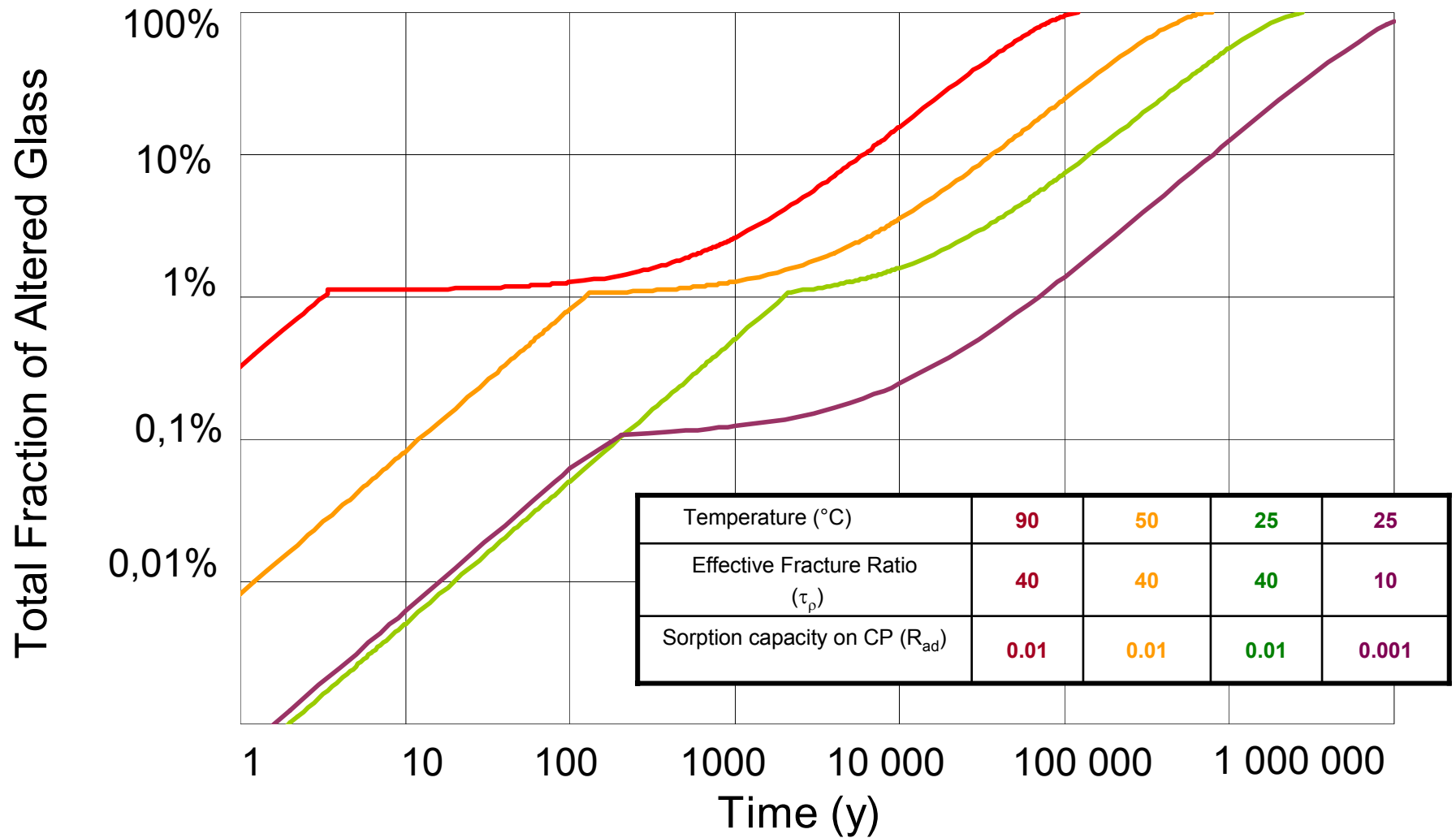
Compromis

- ✓ simple
- ✓ réaliste

Modèle simplifié (V_0 ; V_r) pour le verre R7T7



Quantité de verre altéré : sensibilité aux paramètres



Résumé :

On désigne par **vitesse résiduelle d'altération**, le régime de vitesse qui s'instaure à long terme lors de l'altération par l'eau d'un verre en **système fermé**. Il succède aux régimes de vitesse initiale observée en milieu dilué et de chute de vitesse observé lorsque les éléments issus de l'altération s'accumulent dans la solution. Ces cinétiques lentes, quelques nanomètres par an, constituent un point important, car elles impactent fortement la durée de vie des colis de déchets vitrifiés . L'étude de la vitesse résiduelle d'altération du verre inactif de référence repose sur trois éléments clefs : des expériences originales de **lixiviation** à fort progrès de réaction, une **caractérisation** fine des produits d'altération, et une démarche de **modélisation** géochimique voire la construction de verres numériques modèles reproduisant par des méthodes Monte Carlo la structure de la phase amorphe d'altération.

Deux mécanismes sont proposés pour expliquer la phénoménologie de la vitesse résiduelle, d'une part un mécanisme de **diffusion des éléments traceurs dans le solide**, et d'autre part une évolution de la chimie du système liée à cette diffusion et qui conduit en particulier à la **formation de nouvelles phases secondaires cristallisées**. Ces phases constituent un puits de matière notamment pour le silicium, élément majoritaire de la phase amorphe passivante.

Dans le mécanisme de diffusion, il faut distinguer d'une part **l'interdiffusion des alcalins** dans le verre, et d'autre part **le passage en solution du bore et du molybdène suivant un processus également diffusif**. **C'est au travers d'un matériau intimement lié au verre sain sous-jacent et qui a conservé la presque totalité de ces éléments structurants Si, Al, Ca, Zr...que se réalise la diffusion**. L'analogie de comportement entre ces éléments dont le rôle dans la structure du verre est très différent plaide pour une passivation par une phase amorphe recondensée et réorganisée localement. Les profils de l'hydrogène traduisent ces réactions d'hydratation et de recondensation dans la phase amorphe passivante.

A fort progrès de réaction, dans les solutions les plus concentrées et aux pH les plus élevés, des phases secondaires cristallisées apparaissent. Les zéolithes semblent ne se former qu'en milieu sur-saturé à un pH supérieur à 10,5 à 90°C où à pH libre à 150°C ; elles conduisent à une reprise d'altération du verre. Ces conditions ne sont pas des conditions réalistes pour un stockage géologique. En revanche, des smectites sont mises en évidence dès 90°C au pH « d'équilibre du verre ». Une expérience vieille de 7 ans montre que leur prise en compte dans le bilan de matière est nécessaire pour expliquer la cinétique d'altération du verre.