

Des apatites naturelles aux apatites synthétiques

Utilisation des apatites comme matrice de conditionnement de déchets nucléaires séparés

Joelle Carpena* chercheur, Jean-Louis Lacout** professeur

Summary : *From natural to synthetic apatites : the use of apatites as conditioning material for separated nuclear wastes*

The minerals with an apatitic structure formed two billion years ago during natural nuclear reactions in Oklo (Gabon) are phosphosilicate apatites called britholites. In the lattice, they contain as substitutions or inclusions, radioactive elements or the fission products. They remain totally stable and appear to be excellent nuclear waste conditioning materials. From these observations, the study of synthetics britholites was carried out. The optimal chemical composition was determined, solid/solid synthesis was performed and the stability under radioactive, thermal conditions was studied in relation to geological observations. The first results indicating resistance to radiation and leaching open a supplementary way for the preparation of conditioning material for separated nuclear waste.

Mots clés : *Déchets radioactifs, apatite, britholite.*

Key-words : *Nuclear waste materials, apatite, britholite.*

Au Commissariat à l'Énergie Atomique, les études sur le confinement des déchets nucléaires de haute activité ont débuté vers 1957. L'utilisation de minéraux de synthèse avait été envisagée mais très vite abandonnée : les minéraux choisis se sont en effet révélés trop spécifiques, ne fixant qu'une classe de déchets. La nécessité de synthétiser plusieurs phases minérales, chacune avec sa spécificité, est apparue à l'époque non réalisable et le choix du verre a alors fait l'unanimité : un verre peut en effet incorporer un mélange de déchets.

Dans l'optique d'un retraitement poussé des déchets (séparation des déchets), et dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991 (loi n° 91-1381), le Commissariat à l'Énergie Atomique a entrepris de nouveaux programmes de recherche visant, d'une part, à l'optimisation des procédés existant, notamment le conditionnement des déchets de haute activité (HA) dans le verre et, d'autre part, à la mise au point de matrices de conditionnement spécifiques pour des déchets séparés. Les études actuelles portent en particulier sur le conditionnement de certains produits de fission tels l'iode et le césium, et d'actinides mineurs tels l'américium et le curium.

* Commissariat à l'Énergie Atomique, direction du Cycle du combustible, département Entreposage et stockage de déchets, Centre d'Études de Cadarache, 13108 Saint-Paul-Lez-Durance. Tél. : 04.42.25.46.94. Fax : 04.42.25.37.27.

** Laboratoire des matériaux-physicochimie des solides, ENSCT-INPT UPRESSA 445, 38, rue des Trente-Six-Ponts, 31400 Toulouse. Tél. : 05.61.17.56.74. Fax : 05.61.55.60.85.

Parmi les matrices actuellement développées, les apatites présentent un réel intérêt et, dans ce texte, nous nous proposons de mettre l'accent sur trois points principaux :

- la démarche scientifique qui a permis d'initier et de développer ces travaux,

- les données géologiques, structurales et physicochimiques qui conduisent à envisager l'utilisation de ces matériaux,

- la préparation de ces matériaux, dopés avec des analogues chimiques de déchets. L'utilisation d'analogues chimiques n'est prévue que pendant la première étape de recherche et de développement.

Il est tout d'abord nécessaire de faire un bref rappel sur les déchets nucléaires et leur devenir, puis sur la structure et la physicochimie des apatites.

Les déchets nucléaires

La France, pour la phase aval du cycle du combustible, a opté pour le retraitement des combustibles usés et le recyclage des matières fissiles comme le plutonium.

Ce sont les usines de retraitement de la Cogéma à La Hague qui mettent en œuvre des procédés chimiques pour récupérer le plutonium et l'uranium, deux actinides qualifiés de « majeurs » en raison de leur grande valeur énergétique et de leur abondance dans les combustibles irradiés : ces deux produits représentent, en effet, 97 % des matières retraitées.

Les déchets de haute activité provenant du retraitement, « déchets *stricto sensu* », se trouvent donc dans les 3 % restants. Ils appartiennent à deux catégories d'éléments : d'une part, les produits de fission (PF), issus du partage de noyaux lourds en deux fragments de masse approximativement identique ; ces produits de fission sont formés directement dans le réacteur puis ultérieurement par désintégration spontanée ; d'autre part, les actinides « mineurs », éléments parmi les plus lourds existants, ainsi nommés par opposition aux actinides majeurs (uranium et plutonium). Tous ces éléments sont instables (radioactifs) avec des durées de vie très variables. Les principaux sont reportés sur le *tableau I*.

Tableau I - Actinides mineurs et produits de fission.

Produits de fission	Période (années)	Actinides mineurs	Période (années)
Césium 137*	30	Neptunium 237	2 140 000
Strontium 90*	28	Américium 241	433
Technétium 99	214 000	Américium 243	7370
Césium 135	2 900 000	Curium 243	28,5
Iode 129	15 700 000	Curium 244	18,1
		Curium 245	8 532

* Ces deux éléments, principaux produits de fission, ont pratiquement disparu après 300 ans.

Le procédé chimique utilisé pour récupérer l'uranium et le plutonium consiste à dissoudre les combustibles irradiés dans l'acide nitrique concentré. Un solvant contenant du phosphate tributylque (TBP) extrait ensuite sélectivement à partir de la solution d'acide nitrique, l'uranium et le plutonium qui sont ainsi séparés de la quarantaine d'autres éléments initialement présents dans le combustible irradié. Ces solutions acides, dites « solutions de PF », constituent les déchets de haute activité et sont aujourd'hui vitrifiées : après évaporation de ces solutions, le déchet solide résiduel est calciné et incorporé dans une matrice de verre. Les blocs de verre sont placés dans des conteneurs en acier inoxydable. Ces colis de déchets sont ensuite entreposés dans des puits ventilés pendant plusieurs dizaines d'années. Après ce délai, mais pas avant 2020 (loi du 30 décembre 1991), ces colis de déchets de haute activité seront transférés dans un site de stockage géologique.

Dans le but d'améliorer la gestion des déchets nucléaires, la loi du 30 décembre 1991 a prescrit l'engagement de nouvelles recherches. Parmi celles-ci, la séparation des déchets est envisagée dans le but de leur transmutation en déchets moins nocifs ou de périodes plus courtes. Pour les déchets difficilement transmutables, il reste à inventer des matrices de conditionnement spécifiques pour des radionucléides séparés tels l'iode, le césium, le curium, l'américium, etc.

Plusieurs matrices minérales sont à l'étude : le zircon (silicate de zirconium), la monazite (phosphate de terres rares), les phosphates de thorium, les titanates... et les apatites.

Si notre intérêt s'est porté sur les apatites, c'est qu'en plus de leur grande capacité de fixation de nombreux ions,

de leur grande stabilité thermique et chimique dans les conditions géologiques d'un stockage, ces minéraux présentent la propriété d'être très stables en milieu radioactif. C'est l'étude d'apatites naturelles qui a mis en évidence cette remarquable propriété.

Les apatites

Structure et composition des apatites

Le terme apatite désigne une famille de composés qui possèdent une même formule chimique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ et qui cristallisent dans le même système, le système hexagonal P63/m. On pourra se rapporter à un article précédemment paru dans *L'Actualité Chimique* présentant en détail ce minéral [1].

La structure apatique permet de nombreuses substitutions qui conduisent à la formation de solutions solides totales ou partielles. Sur le *tableau II* sont reportés les divers ions qui peuvent contribuer à la formation d'une apatite.

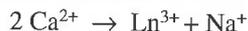
Tableau II - Principales substitutions dans les apatites.

Me ₁₀	(XO ₄) ₆	Y ₂
Ca ²⁺	PO ₄ ³⁻	F ⁻
Str ²⁺	VO ₄ ³⁻	Cl ⁻
Ba ²⁺	AsO ₄ ³⁻	Br ⁻
Cd ²⁺	SiO ₄ ⁴⁻	I ⁻
Mn ²⁺	CO ₃ ²⁻	OH ⁻
Eu ²⁺	SO ₄ ²⁻	O ₂ ⁺
Pb ²⁺	CrO ₄ ³⁻	CO ₃ ⁻
Eu ³⁺	HPO ₄ ³⁻	S ²⁻
Na ⁺		lacune
K ⁺		
Al ³⁺		
U ⁴⁺		
Pu ⁴⁺		
lacune		

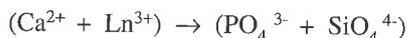
Les apatites les plus répandues et les mieux connues sont les apatites phosphocalciques soit fluorées soit hydroxylées, de formules respectives $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ou $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. La fluorapatite, qui constitue la majeure partie des gisements sédimentaires de phosphate, est à l'origine de toute l'industrie du phosphore. L'hydroxyapatite forme, quant à elle, la partie minérale des tissus calcifiés des vertébrés. A partir du composé fluorapatite, souvent choisi comme terme représentatif de la famille apatique, on peut décrire simplement à la fois les diverses substitutions et la structure cristallographique. La mise en œuvre des différentes substitutions possibles nécessite parfois des compensations de charges : ainsi

l'introduction d'un cation trivalent, par exemple un cation de terre rare en remplacement d'un cation Me^{2+} , peut se faire de plusieurs manières [2-4] :

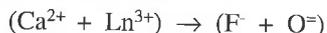
– soit par l'introduction d'un ion monovalent dans le réseau cationique selon un mécanisme du type :



– soit par la substitution couplée avec un groupement tétravalent :



– soit par l'introduction d'un ion divalent en remplacement d'un anion fluor monovalent :



On peut même envisager des substitutions encore plus complexes mettant en jeu plusieurs types de mécanismes : ce sont de telles substitutions que l'on rencontre dans les apatites naturelles.

La structure des apatites est relativement complexe [1] : elle est constituée par un arrangement quasi compact de groupements PO_4 ; cet arrangement met en évidence deux types de tunnels tous deux orientés selon l'axe *c* de la maille hexagonale. Le premier, de diamètre le plus faible (2,5 Å) contient quatre ions Ca^{2+} appelés Ca I. Le second de plus important diamètre (3 à 4,5 Å) contient six ions Ca^{2+} , appelés Ca II, disposés aux sommets de deux triangles perpendiculaires à l'axe *c* de la maille. C'est dans ces tunnels que se localisent les anions fluor ou hydroxyde, à une cote variable suivant la nature de l'ion.

La définition de la structure : valeur des paramètres de maille, position des ions, en particulier dans le tunnel, répartition des ions entre site de type I et de type II, déformation des angles et des longueurs de liaisons, est bien entendu étroitement reliée à la nature des ions substituants : rayon ionique, charge, polarisabilité, électronégativité, etc. De ces substitutions dépendent les grandeurs et les propriétés physiques ou chimiques telles que la dureté, l'indice de réfraction, les grandeurs thermodynamiques : enthalpies de formation, solubilité... la réactivité, la dureté, l'indice de réfraction...

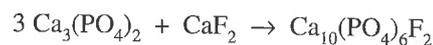
On conçoit donc à la fois la complexité et la richesse de la famille apatitique.

La préparation des apatites

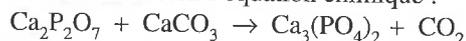
Il existe diverses méthodes de préparation de ces composés [5, 6]. On peut effectuer la synthèse par précipitation en milieu aqueux, soit par simple neutralisation de l'acide phosphorique par un lait de chaux, soit par double décomposition à partir de sels de calcium et de phosphate. Ces méthodes sont particulièrement adaptées à la précipitation des hydroxyapatites. On peut également effectuer la préparation par réaction solide/solide à partir de sels de calcium et de phosphate judicieusement choisis. D'autres méthodes, plus complexes, peuvent encore être également utilisées pour la synthèse ou la modification d'apatites telles les réactions gaz/solide, la synthèse en milieu gel, la voie des ciments, etc. Nous décrirons plus particulièrement la voie solide/solide qui nous intéresse ici.

Cette synthèse consiste à calciner divers composés de calcium et de phosphate, dont les quantités sont soigneusement

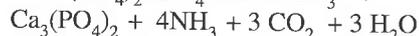
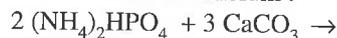
calculées, de façon à obtenir un composé final dont la composition est celle d'une apatite. Par exemple, on peut préparer la fluorapatite par réaction à 1 100 °C du phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ et du fluorure de calcium CaF_2 selon la réaction :



Le phosphate tricalcique peut lui-même être préparé de diverses manières : soit par précipitation, soit par réaction à haute température entre le pyrophosphate de calcium et le carbonate de calcium selon l'équation chimique :



ou même directement selon la réaction entre le phosphate diammonique et le carbonate de calcium :



La préparation selon la voie solide-solide peut apparaître comme une méthode relativement simple. Cependant, il est nécessaire de s'assurer de la parfaite homogénéité du produit final et de la totale réaction de tous les constituants : aussi, nécessite-t-elle de nombreux broyages intermédiaires ; la pureté finale dépend de la qualité des produits initiaux mais également de la précision des pesées ; la formation éventuelle de phases intermédiaires très stables peut limiter la formation du composé désiré ; enfin cette méthode nécessite des hautes températures. C'est cependant, dans certains cas, la seule voie de synthèse possible ; menée avec soin, c'est une méthode qui permet d'obtenir un matériau homogène, ce qui est indispensable dans le cas des matrices de confinement ; c'est à l'heure actuelle la voie la plus sûre.

Les propriétés des apatites

Parmi les diverses propriétés des apatites, trois nous intéressent particulièrement : la stabilité en température, la stabilité chimique en milieu aqueux faiblement alcalin et la stabilité sous rayonnements radioactifs.

La stabilité en température

Les apatites peuvent être préparées à haute température ; leur stabilité, du moins à température inférieure à 1 200 °C, est donc acquise. En fait, la stabilité des apatites dépend fortement, comme l'on peut s'y attendre, de leur composition. Ainsi l'hydroxyapatite phosphocalcique commence à se transformer au dessus de 1 000 °C en oxy-hydroxyapatite en perdant de l'eau, puis se décompose de façon complexe au delà de 1 250 °C [7]. Les apatites fluorées sont plus stables que les apatites hydroxylées. Quant aux apatites contenant des ions silicates, elles ne se décomposent pas en-dessous de 1 500 °C [8].

La stabilité chimique des apatites

La plupart des apatites naturelles sont des composés sédimentaires ; on peut donc penser qu'ils sont relativement insolubles ; à titre d'exemple, le produit de solubilité de la fluorapatite est égal à 10^{-120} [9]. La fluorapatite est insoluble en milieu neutre ou alcalin. Les apatites silicatées sont, semble-t-il, encore plus insolubles que les apatites phosphatées. Il n'existe, à notre connaissance, que très peu de données dans la littérature [10], mais nos propres expériences

ont montré que même en milieu fortement acide les britholites sont très insolubles.

La stabilité sous rayonnement radioactif

Les apatites phosphocalciques naturelles sont des minéraux qui ne sont jamais rencontrés dans l'état métamicté. Le phénomène de métamictisation est la détérioration du réseau cristallin d'un minéral provoqué par la radioactivité [12]. Cependant, les apatites phosphocalciques sont considérées comme des minéraux hôtes de l'uranium par excellence. En effet, dans la nature, certaines apatites contiennent des quantités importantes d'actinides, comme nous le verrons dans le cas des apatites d'Oklo. Leur réseau cristallin est alors le siège de réactions de fission naturelle et de radioactivité alpha. Par exemple, à Oklo, les apatites ayant cristallisé au cœur de réacteurs nucléaires naturels ont subi des doses d'irradiation de l'ordre de 10^{21} neutrons par cm^2 et de 2.10^{23} alpha/ cm^3 . Par comparaison, on peut calculer qu'une matrice de déchets de haute activité aura à subir, sur une période de un million d'années, des doses alpha d'au moins 10^{20} désintégrations alpha par cm^3 . Cependant, l'étude par diffraction des rayons X de ces minéraux révèlent une structure cristalline intacte. Rappelons ici les doses d'irradiation au-delà desquelles certains minéraux naturels voient leur structure cristalline devenir amorphe à cause du phénomène de métamictisation [13, 14].

- allanite : $2,3 \times 10^{17}$ alpha/ cm^2 ,
- fergusonite : $11,6 \times 10^{17}$ alpha/ cm^2 ,
- zircon : $8,3 \times 10^{17}$ alpha/ cm^2 ,
- thorite : $21,0 \times 10^{19}$ alpha/ cm^2 .

Les apatites restent un minéral très rarement décrit comme étant dans l'état métamicté. Seules certaines variétés de britholites alumineuses ou ne contenant pas de phosphate ont été signalées [12, 15]. Les apatites possèdent une structure cristalline dans laquelle les dégâts d'irradiation sont instables (dès lors qu'elles sont dans le milieu naturel). Cette propriété remarquable des apatites s'explique par le fait qu'une légère augmentation de température suffit pour que les atomes déplacés par les fragments de fission ou par les particules alpha reviennent à leur position initiale (selon un phénomène régi par une loi d'Arrhénius). Ce mécanisme d'autoguérison des dégâts d'irradiation existe pour tous les solides isolants ; cependant, c'est dans le cas de l'apatite qu'il intervient à la température la plus basse. Par exemple, le maintien d'une apatite phosphocalcique à 100°C pendant un million d'années, ou à 130°C pendant 10 000 ans provoquera la guérison de 50 % des dégâts d'irradiation (traces de fission) [16]. A titre de comparaison, il faudrait pour obtenir le même degré de guérison dans un zircon une température de 300°C pendant un million d'années, ou 350°C pendant 10 000 ans. En ce qui concerne les dégâts provoqués par les noyaux de recul alpha, ils sont instables à température ordinaire dans l'apatite alors qu'il faut 15 000 ans pour que 50 % d'entre eux s'autoguérissent dans une monazite et 300 millions d'années dans le zircon [17]. Ce comportement de l'apatite vis-à-vis de la température a été largement étudié [18, 19] : de nombreuses expériences de recuit de traces de fission ont été effectuées en laboratoire, mais aussi dans des forages géothermiques. Il

est maintenant bien établi qu'une loi du type Arrhénius régit le phénomène de guérison des dégâts d'irradiation dans l'apatite.

Ainsi, dans un stockage de déchets radioactifs de haute activité, l'augmentation de la température provoquée par la radioactivité des déchets sera un élément favorable qui augmentera la stabilité de l'apatite par rapport aux dégâts d'irradiation.

Les apatites d'Oklo

Les propriétés principales et la structure des apatites étant maintenant connues, on pourra ainsi mieux apprécier l'histoire des apatites d'Oklo. Le phénomène d'Oklo a été découvert il y a plus de vingt ans [20]. En 1972, l'analyse isotopique d'un uranium naturel (mesure du rapport isotopique de l'uranium 235 et de l'uranium 238) dans un laboratoire d'analyse de Pierrelatte révèle une proportion en poids d'uranium 235 très inférieure au pourcentage universel de 0,7254 %, vérifié jusque dans les échantillons lunaires. La mise en évidence de cette anomalie conduisit après de nombreuses analyses et après avoir envisagé de nombreuses hypothèses - telles qu'une mauvaise manœuvre dans la fabrication du concentrat, un acte de malveillance ou même encore le déchargement de déchets par des extra-terrestres ! - à la conclusion que des réactions nucléaires de fission avaient eu lieu il y a deux milliards d'années dans ce gisement d'uranium du Gabon, d'où provenait ce minerai. En effet il y a deux milliards d'années, toutes les conditions furent réunies pour que différents foyers de réactions nucléaires se déclenchent à trois kilomètres sous terre : la valeur du rapport isotopique du rapport uranium 235 sur uranium 238 était à cette époque identique à la valeur du rapport isotopique de l'uranium enrichi actuellement utilisé pour fabriquer les combustibles des réacteurs à eau sous pression (REP) ; la présence d'eau qui a pu jouer le rôle de modérateur, la température, l'absence de substances neutrophages ont permis à de véritables réacteurs nucléaires de fonctionner et de produire de l'énergie - et des déchets nucléaires ! - pendant des périodes géologiques qui ont pu atteindre le million d'années. Cette découverte reste un événement extraordinaire car ces réacteurs naturels présentent de grandes analogies avec les réacteurs industriels. Le phénomène d'Oklo reste unique au monde.

L'accumulation, il y a deux milliards d'années dans les zones de réaction, de quantités notables de produits de fission et de transuraniens fournit des renseignements très précieux sur le conditionnement géologique de ces éléments. En effet, il a pu être démontré que les gros cristaux d'apatites retrouvés dans certaines zones de réaction avaient bien cristallisé pendant les réactions nucléaires, en incorporant dans leur structure, ou sous forme d'inclusions, des éléments tels que l'uranium, le vanadium, l'iode, l'yttrium, l'hafnium, le strontium, le zirconium, le rubidium, des terres rares légères, le molybdène, le plutonium, le barium (figure 1)[21]. Des analyses de spectroscopie de masse ont prouvé que certains de ces éléments (le plutonium, le rubidium, le strontium, les terres rares légères) sont bien issus de réactions nucléaires.

La caractérisation géochimique complète de ces minéraux

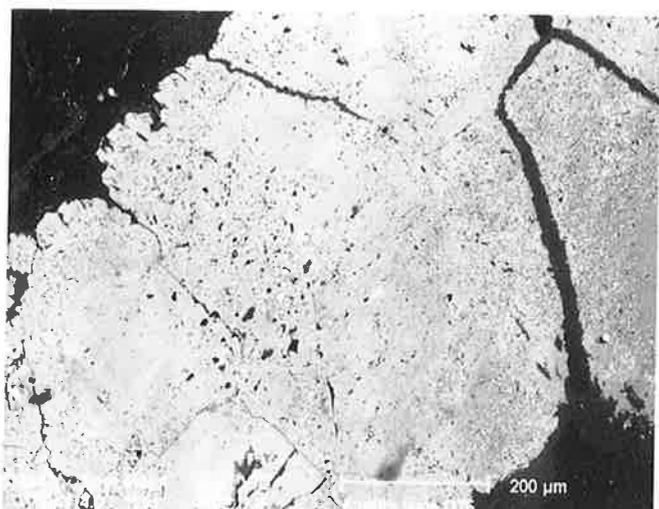


Figure 1 - Apatites de la zone de réaction 16 à Oklo, contenant les produits de fission et/ou leurs descendants issus des réactions nucléaires ayant eu lieu il y a 2 milliards d'années.

apatitiques a montré qu'ils se sont comportés en véritable « matrice naturelle de confinement » sur des périodes de temps géologiques, en résistant non seulement à des taux d'irradiation élevés dus aux réactions nucléaires mais également à la température et à la corrosion aqueuse.

C'est de là, en fait, qu'est née l'idée d'étudier et d'utiliser les apatites comme matériau de stockage des déchets de haute activité. A partir d'études « naturalistes » de type géologique et géochimique et de savoirs sur la cristallogénèse des apatites, un programme de travail a été proposé et effectué.

Les britholites, apatites naturelles contenant des actinides et des lanthanides

La britholite, apatite phosphosilicatée, est un minéral rare. Il est connu dans une dizaine de localités dans le monde. Un gisement important, découvert dans le môle d'In Ouzal dans le sud de l'Algérie, a fourni des britholites contenant plus de 50 % en poids de terres rares légères (La, Ce, Nd) et d'actinides (U, Th) [22]. Une étude des traces de fission de l'uranium dans ces minéraux a montré (figure 2) que ces défauts nucléaires avaient été d'autant plus instables

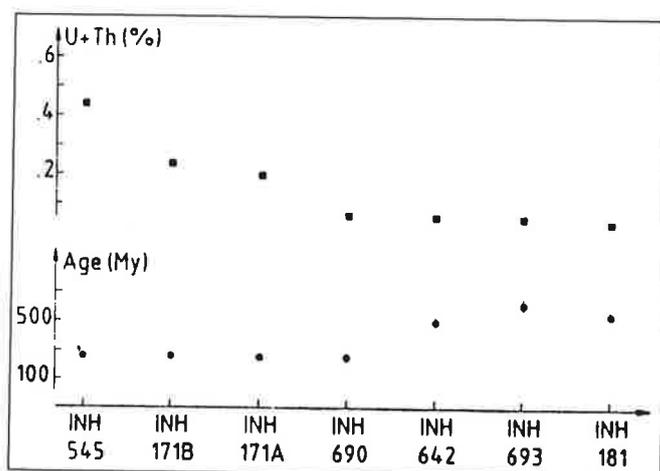
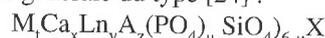


Figure 2 - Corrélation entre la teneur en actinides et l'âge « trace de fission » des britholites de l'In Ouzal en Algérie (en abscisse sont portés divers échantillons ; en ordonnée l'âge et la teneur en actinide).

dans le milieu naturel, au cours des temps géologiques, que les cristaux qui les contenaient étaient plus riches en actinides et lanthanides. Cette observation est importante car elle confirme que les dégâts d'irradiation, comme les traces de fission, sont instables dans les britholites en milieu géologique et que les cinétiques d'autoguérison de ces défauts sont variables en fonction du taux de substitution en site cationique des apatites [23, 24]. Les études de dégâts d'irradiation naturels dans les apatites présentent un autre intérêt en mettant clairement en évidence l'importance de l'observation de minéraux naturels pour accéder à des résultats fondamentaux nécessaires à la mise au point de matrices de conditionnement de déchets nucléaires.

La préparation de matrices de conditionnement

La voie de synthèse choisie est une voie par réaction solide/solide. Il est possible d'effectuer simultanément un très grand nombre de substitutions et d'obtenir ainsi des apatites de formules très générale du type [24] :



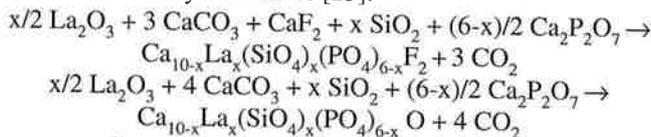
où M est un métal alcalin, Ln un lanthanide, A un actinide et X est S²⁻, 2 F⁻, 2 Cl⁻, 2 Br⁻, O⁻. Le procédé permet de contrôler simultanément :

- la quantité de déchet intégrée dans la stoechiométrie du minéral synthétisé,
- le rapport Si/P de l'apatite de synthèse,
- la nature de l'anion X, qui contrôle le comportement à long terme vis-à-vis de la corrosion aqueuse.

La préparation de ces composés s'effectue à des températures comprises entre 1 400 °C et 950 °C.

Nous prendrons deux premiers exemples dans la famille des britholites contenant le lanthane comme terre rare. Le lanthane a été choisi parce que, comme la plupart des lanthanides, il présente des propriétés analogues à celles des actinides mais, n'étant pas radioactif, il peut être manipulé sans danger.

La réaction de synthèse d'apatites de type britholites, contenant du lanthane est représentée par les équations suivantes concernant respectivement la synthèse des fluor-britholites et des oxy-britholites [25].



avec x variant entre 0 et 6

La température de réaction dépend du rapport Si/P : 1 100 °C pour les composés riches en phosphore et 1 450 °C pour les composés riches en silicium. A cette température, il se forme des composés fusibles et la réaction n'est plus réellement une réaction solide-solide ; ainsi la vitesse de réaction est largement augmentée. L'examen par diffraction des rayons X du matériau obtenu après refroidissement montre qu'il se forme dans les deux cas une phase unique apatitique. La mesure des paramètres cristallographiques montre que leur variation est une variation linéaire en fonction de la teneur en terre rare ou en silicate, ces deux valeurs étant dépendantes. Cette variation suit la loi de Vegard. Nous avons, à titre d'exemple, reporté sur la figure 3 la variation

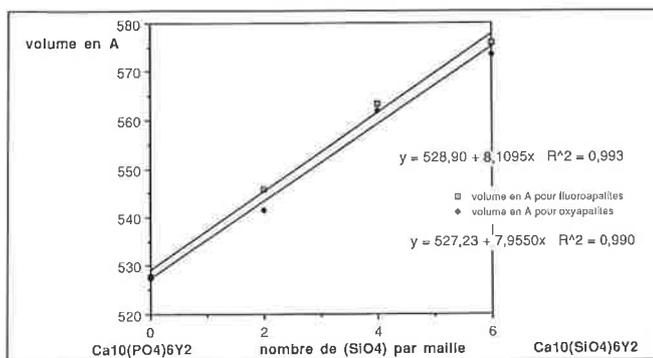


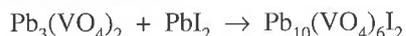
Figure 3 - Variation du volume de maille de britholites fluor- ou oxy- en fonction de la teneur en silicate (ou lanthane).

du volume de la maille. Il existe donc une substitution progressive dans le réseau des ions silicates et des ions de terres rares [26].

A partir de cette méthode générale, d'autres apatites ont pu être préparées, en particulier celles contenant simultanément du lanthane et de l'euprimum ou encore du néodyme.

Un exemple tout aussi intéressant concerne l'introduction d'uranium dans le cristal de l'apatite [27]. L'uranium a été introduit à de très faibles teneurs (1 000 ppm) dans une britholite de formule $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$. La synthèse a été effectuée à haute température (1 100 °C) mais également sous pression (30 kbar) ; ces conditions ont été choisies afin d'obtenir des cristaux d'apatites de dimensions suffisamment importantes pour qu'il puissent être étudiés. Les apatites ainsi obtenues ont été ensuite irradiées [réacteur nucléaire Orphée (canal P1) CEN Saclay] afin d'induire la fission de l'uranium 235. Quand un fragment de fission traverse un matériau isolant, ici la matrice minérale apatitique, elle crée un canal étroit de quelques dizaines d'angströms, le long duquel le matériau est endommagé : c'est la trace de fission induite. Cet endommagement, ici réalisé en un temps bref sous irradiation, est tout à fait similaire à celui qui se produit naturellement. Un traitement chimique (lavage à l'acide nitrique) permet de révéler ces traces qui peuvent être ensuite observées par microscopie électronique (figure 4). Le comptage de ces traces permet de déterminer la quantité d'élément fissile contenu dans le matériau. Les traces de fissions sont métastables : une augmentation de température permet le réarrangement des atomes et la disparition de la trace de fission. Le suivi du recuit permet donc de déterminer la température de guérison de ces traces de fission. La figure 4 montre la présence de traces révélées dans un cristal de britholite synthétique. L'étude de ces traces de fission : nombre, longueur, répartition dans les directions de l'espace confirmeront que l'uranium est bien localisé dans le cristal.

Un dernier exemple concerne l'introduction de l'iode. Cet anion s'introduit dans les tunnels de la structure apatitique. L'apatite choisie est l'apatite vanadoplombeuse. La synthèse de cette apatite s'effectue à une température d'environ 600 °C par réaction entre le vanadate triplombeux et l'iode de plomb selon la réaction :



En fait, l'apatite obtenue n'est pas parfaitement stœchiométrique et contient des lacunes dans les tunnels.

Un des intérêts de cette matrice est qu'elle permet d'utili-

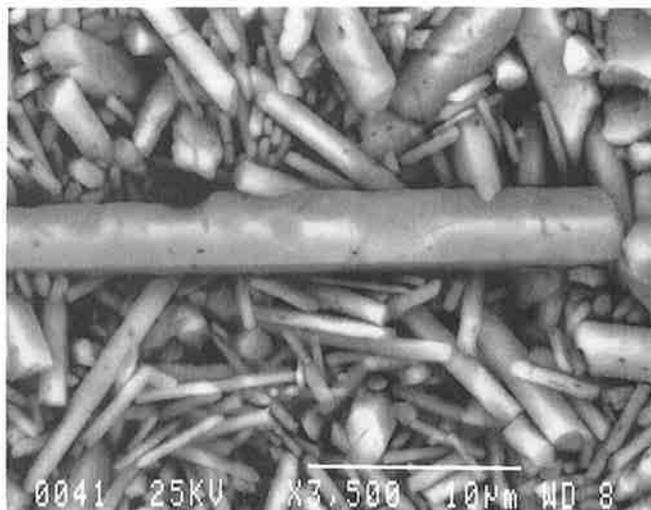


Figure 4 - Britholite synthétique dopée à l'uranium. Les traces de fission de l'uranium 235 sont nettement visibles.

ser directement des déchets d'iode déjà précipités sous forme de PbI_2 . Un autre intérêt est qu'elle permet, en réalisant une synthèse sous légère pression à une température relativement basse (700 °C), de préparer des enrobages d'un cœur de PbI_2 par du $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$: à l'interface des deux composés l'iodoapatite vanadoplombeuse se forme et confine ainsi le déchet [28].

A l'heure actuelle, ces matériaux sont étudiés afin de contrôler leur stabilité chimique, leur résistance aux dégâts d'irradiation, leur comportement à la lixiviation. Les résultats actuels, et surtout les observations géologiques qui ont montré que les britholites résistant le mieux aux dégâts d'irradiation sont celles contenant peu de silicium, incitent à l'étude des composés contenant une à deux terres rares (de un à deux groupements silicates) par maille : c'est semble-t-il le meilleur compromis entre la résistance aux dégâts d'irradiation et la résistance à la lixiviation.

Conclusions

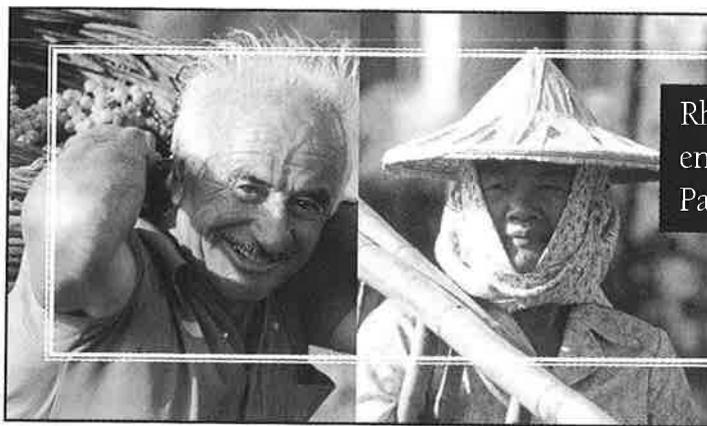
L'option apatite est encore toute nouvelle et ces travaux sont entrepris, en fait, depuis peu de temps ; il faudra bien d'autres résultats pour qu'elle puisse s'imposer.

Les travaux menés lors de cette collaboration entre le CEA et l'université ont été fructueux sur plusieurs points : sur le plan fondamental, ils ont contribué à une meilleure connaissance de la physico-chimie des composés apatitiques et les synthèses mises en œuvre peuvent participer à une meilleure connaissance de la formation géologique de ces minéraux ; du point de vue des applications, ils contribueront peut-être à la définition de nouvelles matrices de stockage de déchets à haute ou moyenne activité résistant aux dégâts d'irradiations et aux accidents géologiques. Ces travaux sont aussi tout à fait remarquables dans leur démarche scientifique : initiés par des études géologiques, poursuivis par des études physico-chimiques, ils ont été en permanence conduits en associant ces deux disciplines. Il est intéressant que la mise au point de matériaux destinés au confinement de déchets radioactifs en stockage profond s'appuie sur une

connaissance de matériaux naturels qui ont eux mêmes stockés depuis des millions d'années des éléments radioactifs issus d'un réacteur nucléaire naturel.

Références

- [1] Rey C., *L'Actualité Chimique*, décembre 1995, p 41-45.
 [2] Suitch P.R., Taitai A., Lacout J.L., Young R.A., *J. of Solid State Chemistry*, 1986, 63, p. 267-277.
 [3] Taita A., Lacout J.L., *J. Phys. Chem. Solid*, 1987, vol 48, 7, p. 629-33.
 [4] Budin J.P., Michel J.C., Auzel F., *J. Appl. Phys.*, 1979, 50, p. 641.
 [5] Kanazawa T., *Inorganic Phosphate Materials*, Materials Science Monograph, 52, Elsevier, 1982.
 [6] Kreidler E.R., thesis, 1967, Pennsylvania, États-Unis.
 [7] Riboud P.V., *C.R.Acad. Sci.*, 1969, p. 269.
 [8] Elliot J.C., Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier, 1994.
 [9] Valyashko V.M., Kogarko L.M., Khodakovskiy I.L., Vernadskiy V.I., *Geokhimiya*, 1988, 1, p. 26-36.
 [10] Wald J.W., Weber W.S., *Advances in Ceramics*, vol. 8, *Nuclear Waste Management*, American Ceramic Society, 1984, p. 21-75.
 [12] Mitchell R.S., Metamic minerals : a review, *The Mineralogist Record*, 1973, p. 177.
 [13] Pellas P., *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1951, 233, p. 1369.
 [14] Orcel J., Analyse thermique différentielle de quelques minéraux métamictes, *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1953, 236, p. 1052.
 [15] Weber J., *J. Am. Ceramic Soc.*, 65, N 11, p. 544-548.
 [16] Carpena J., Mailhe D., Fission track dating. Its importance in geology. Roth E., Poty B., Nuclear method of dating, 1989 (E. Roth and B Poty Ed.).
 [17] Jonckere, communication personnelle.
 [18] Wagner G., Reiner G.M., *Earth Planet Sci. Letters*, 1972, 14, p. 263.
 [19] Grenn P.F., Duddy I.R., Gleadow A.J.W., Tingate P.R., Laslet G.M., *Chemical Geology (Isotop Geoscience Section)*, 1986, 59, p. 237-253.
 [20] Bodur R., Bouzigues H., Morin N., Pfiffelmann J.P., *C.R. Acad. Sci.*, 1972, p. 275, 1731.
 [21] Carpena J., Sere V., *Proc. 4th Joint EC-CEA Progress and final meeting*, Saclay, 22-23 juin 1995 EUR16704EN, 1996, p. 225-238.
 [22] Ouzegane K., Fourcade S., Kienast J.R., Javoy M., *Contrib. Miner. Petrol.*, 1988, 98, p. 277.
 [23] Carpena J., Kienast J.R., Ouzegane K., Jehanno C., *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1988, 100, p. 1237.
 [24] Carpena J., International Workshop on Fission Track Dating, Gent, 26-30 août 1996, p. 18, 1996.
 [25] Carpena J., Lacout J.L., brevet Fr., 1993, 93.08676.
 [26] Boyer L., Carpena J., Lacout J.L., *Solid State Ionics*, 1996, (sous presse).
 [27] Carpena J., Lacout J.L., Roux P., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 1993, 77, p. 285.
 [28] Carpena J., Audubert F., Lacout J.L., brevet Fr., 1994, 944706.



Rhône-Poulenc s'organise pour être encore plus proche de vous.
Parce que chaque culture est différente.

Rhône-Poulenc Agro 14-20 rue P. Baizet - 69009 LYON
Tél. 04 72 85 25 25 - Fax. 04 72 85 27 99 - Télex : 310098

 **RHÔNE-POULENC**

Imaginons ensemble le futur de votre agriculture.

micromeritics® LEADER MONDIAL DANS LE DOMAINE DES MESURES SUR POUDRES ET FRAGMENTS

- POROSITE : de 0,3 nm à 500 µm par mercure ou adsorption gazeuse avec de nombreux gaz.
- DENSITES ET VOLUMES : REELS, APPARENTS, D'ENVÉLOPPE, sur tout corps (solide, pâteux, liquide) de toute forme et toute nature.
- SURFACE SPECIFIQUE (0,003 m²/g à 5000 m²/g). BET, Langmuir, en mono ou multipoints
- GRANULOMETRIE
- CHIMISORPTION
- THERMODESORPTION/THERMOREDUCTION (TPD/TPR)

MICROMERITICS France S.A. 181, rue Henri Bessemer - 60100 CREIL - Tél. : 03 44 64 60 80