

Les céramiques apatitiques spécifiques

Matériaux à base de phosphates de calcium pour le stockage des déchets radioactifs

Joëlle Carpena et Jean-Louis Lacout

Résumé Est-il possible d'élaborer des matrices de conditionnement pour des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue (déchets HAVL), comme des actinides tétravalents (plutonium, neptunium), trivalents (américium, curium) ou des produits de fission (iode, césium) ? Dans les matériaux décrits, le radioélément se trouve au cœur d'une structure apatitique, forme la plus stable des phosphates de calcium, structure capable d'autoguérir les dégâts d'irradiation que les radioéléments provoqueront, pour autant que sa composition chimique soit bien choisie. Plusieurs procédés de synthèse ont été mis au point et brevetés, les matériaux obtenus ont été éprouvés par des expériences d'irradiation et de lixiviation et des recherches à caractère fondamental ont été menées pour comprendre le comportement remarquable de ces matériaux sous irradiation. Cet article fait le point sur les connaissances acquises et les progrès réalisés dans les procédés d'élaboration de matériaux spécifiques aux différents déchets.

Mots-clés Déchets radioactifs, apatite, céramique, lixiviation, irradiation.

Abstract **Calcium phosphate nuclear materials: apatitic ceramics for separated wastes**
Is it feasible to elaborate conditioning materials for separated high activity nuclear wastes, as actinides or fission products? Specific materials have been elaborated so that the waste is incorporated within the crystalline structure of the most stable calcium phosphate, i.e. apatite. This mineral is able to sustain high irradiation doses assuming a well chosen chemical composition. Mainly two different ways of synthesis have been developed to produce hard apatite ceramics that can be used to condition nuclear wastes. Here we present a data synthesis regarding the elaboration of these apatite nuclear materials that includes experiments on crystallochemistry, chemical analysis, leaching and irradiation tests performed for the past fifteen years.

Keywords Nuclear wastes, apatite, ceramics, leaching tests, irradiation.

Les recherches menées dans le cadre de la loi de 1991*, par des chercheurs devenus plus nombreux depuis la création en 1998 du GdR NOMADE (voir encadré p. 61), ont permis d'étudier et de mettre au point différents matériaux destinés à confiner de façon durable les déchets radioactifs HAVL*. Ces matériaux devront être stables thermiquement et chimiquement en conditions irradiantes, et rester insolubles lorsque leur dose d'irradiation interne augmentera avec le temps, au sein de leur réseau cristallin. Certaines structures minérales, qui ont démontré leur capacité à confiner des radioéléments sur des périodes de temps de plusieurs millions d'années, ont été étudiées depuis 1988 : ce sont les apatites silicatées ou britholites [1].

En effet, dans le milieu géologique, les matériaux présentant ces compositions sont capables d'autoguérir leurs dégâts d'irradiation, et par conséquent, leur structure cristalline reste intacte et les éléments chimiques (actinides, terres rares, métaux lourds, métaux alcalins, alcalino-terreux, halogènes...) incorporés dans leur réseau cristallin y restent confinés. Un grand nombre d'articles ont été publiés sur la structure des apatites en général [2] ; nous ne la détaillerons pas ici. Un précédent article de *L'Actualité Chimique* [3] présentait ces minéraux et expliquait comment,

à partir de l'étude de certaines apatites naturelles, il avait été possible d'identifier les compositions chimiques les mieux adaptées au conditionnement des actinides et de l'iode. Dans ce nouvel article, nous montrerons dans sa première partie comment les études ont permis de progresser dans la connaissance de la cristallographie des britholites et de leur comportement sous irradiation, et comment des céramiques denses peuvent être obtenues par un procédé de frittage. Dans la deuxième partie, nous montrerons les dernières avancées concernant un procédé d'élaboration des céramiques basse température : pour la première fois, des céramiques apatitiques composites sont obtenues à 200 °C pour le conditionnement spécifique des actinides, de l'iode ou du césium.

Les études sur la stabilité cristallographique des britholites

L'étude des apatites naturelles a permis de montrer que les apatites les mieux adaptées au confinement des actinides appartenaient à la solution solide des britholites fluorées :



dans laquelle Ln est un lanthanide ou un actinide trivalent, A un actinide tétravalent. L'apatite naturelle la plus stable présente la formule [1] :



Dans le matériau de confinement de même composition, 10-x représentera le taux de charge de la céramique, c'est-à-dire la teneur en élément radioactif introduit. Le taux maximal à ne pas dépasser pour une bonne tenue à l'irradiation, mis en évidence dans les analogues naturels [1, 4-5], correspond à 10 % massiques, c'est-à-dire environ un atome par maille. Le rapport PO_4/SiO_4 influe fortement sur la tenue à l'irradiation : lorsqu'il est faible, c'est-à-dire lorsque le taux de silicate augmente, la structure, plus rigide, perd sa capacité à autoguérir ses dégâts d'irradiation et a tendance à s'amorphiser comme le montre le cas des britholites naturelles [1]. Par ailleurs, les études américaines sur l'oxybritholite au néodyme, complètement silicatée, $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, montrent en effet que cette composition n'est pas stable sous irradiation [6]. Le rapport optimisé à partir des analogues naturels correspond bien à un rapport PO_4/SiO_4 égal ou voisin de 5. Cette valeur du rapport entre les groupements phosphate et silicate donne aux apatites qui présentent cette composition une stabilité thermique et chimique accrue par rapport à une composition totalement phosphatée [5].

La compréhension des mécanismes impliqués dans ce comportement particulier des apatites lié à leur nature fluorée, au rapport optimal PO_4/SiO_4 de 5, à la charge maximale d'un atome par maille, a nécessité des études à caractère fondamental sur les britholites, l'élaboration de très nombreuses compositions et leur caractérisation, puis leur suivi sous irradiation. Tous les termes de la solution solide $\text{Ca}_x\text{Ln}_{10-x}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$, avec Ln = La, Nd, Eu, Gd [4, 7-9], la série complète $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{Ca}_4\text{Y}_3(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_2$ [10], $\text{Ca}_9(\text{Nd,U})_1(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ et $\text{Ca}_9(\text{Gd,U})_1(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ [11] ont été examinés.

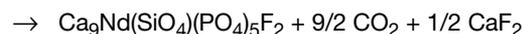
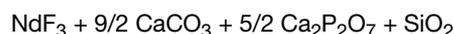
Des analyses à la microsonde des britholites synthétisées ont montré que lorsqu'un actinide tétravalent comme l'uranium était introduit dans la structure, il s'y trouvait en partie en solution solide, réparti de façon homogène sur le site du calcium, mais s'y trouvait également sous forme de micro-inclusions d'oxyde d'uranium, de la même manière que dans les apatites des réacteurs nucléaires fossiles d'Oklo [16].

Plusieurs études ont été effectuées pour comprendre les mécanismes de création des défauts nucléaires (amorphisation de la structure) et les mécanismes conduisant à leur guérison [12-17]. Un résultat important, concernant la création des défauts, obtenu sur les apatites de synthèse phosphosilicatées [18], montre que l'amorphisation se produit directement dans la cascade des noyaux de recul alpha et que la dose critique d'amorphisation augmente sensiblement avec la teneur en silicates de la matrice apatitique : les tétraèdres de silicates, plus rigides que les tétraèdres de phosphates, rendent la structure plus rigide et donc plus difficile à amorphiser. Ces auteurs montrent que la taille d'un défaut résiduel alpha (provoqué par un recul alpha) varie en fonction de la composition chimique de l'apatite. De même, mais pour un autre type de défauts nucléaires, les traces de fission de l'uranium (créés par ionisation et non par chocs élastiques comme c'est le cas avec les reculs alpha), observés après une attaque chimique appropriée, ont des longueurs variables [19]. Il semble bien démontré que la taille des défauts varie avec la composition chimique et avec le type de particule incidente, et que ces défauts sont de moins

en moins étendus au fur et à mesure que le nombre de groupements silicate augmente dans la structure. L'observation de l'évolution des paramètres de maille de la britholite a permis de caractériser les changements structuraux survenus sous irradiation [20-21] : un gonflement d'environ 1,5 % du volume de la britholite à un silicate a été observé. De plus, les variations non monotones de l'intensité de certains pics de diffraction suggèrent d'éventuels phénomènes de recristallisation sous le faisceau, accompagnés ou non, selon l'énergie incidente des ions lourds, d'une modification de la composition par perte du fluor. L'étude de la fraction endommagée apporte un résultat important : pour une composition donnée, l'endommagement des britholites dépend de la valeur de la perte d'énergie électronique lorsque les particules traversent le matériau. Pour une irradiation alpha (les actinides sont des émetteurs alpha*), les apatites phosphosilicatées calciques sont le siège de deux mécanismes de guérison qui s'ajoutent pour guérir les défauts créés par les reculs alpha [18, 22-23] : un mécanisme de guérison thermique de ces défauts et un mécanisme de guérison induit par l'excitation électronique provoquée par le passage des particules alpha. Ce phénomène de recuit par l'irradiation alpha (recuit athermique) est très largement dominant sur le recuit d'origine thermique [23]. Ce dernier était déjà bien connu et observé dans les apatites naturelles ayant subi un recuit thermique géologique. Par contre, le phénomène d'autoguérison par les alpha n'était pas soupçonné et n'est pas connu dans les autres matériaux comme les zircons ou les zirconolites, ou d'autres phosphates comme les monazites [23]. Les britholites de composition $\text{Ca}_9(\text{Ln,A})_1(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)_1\text{F}_2$ semblent donc un minéral particulièrement intéressant pour le conditionnement des actinides tri- ou tétravalents.

Élaboration de céramiques denses par frittage

Un matériau de conditionnement se trouve souvent, sinon toujours, sous forme d'un matériau dense ; une autre étape de ce travail a consisté à mettre au point un procédé qui permette d'aboutir à un matériau dense ayant la composition chimique idéale $\text{Ca}_9(\text{Ln,A})_1(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)_1\text{F}_2$. Différents procédés ont été testés pour obtenir une céramique de cette formulation. De bons résultats ont été obtenus par frittage naturel réactif [4, 7, 12]. Le frittage permet le passage d'une poudre à une céramique sous l'action de la chaleur. Avant l'étape du frittage, la poudre est mise en forme par pressage, avec comme composés de départ, en quantités stœchiométriques, ceux de la réaction suivante :



La pièce ainsi préparée est ensuite densifiée par le traitement thermique de frittage, au cours duquel la réaction solide-solide intervient. La caractérisation physico-chimique des produits élaborés a été effectuée de manière systématique, de façon à localiser le néodyme Nd dans la structure [5, 8, 14]. Les observations effectuées en microscopie électronique à balayage ont montré que le matériau était d'autant plus homogène que la température de frittage était élevée. Cependant, l'analyse chimique à la microsonde électronique a révélé une perte en fluor aux hautes températures. Il a été important de trouver le meilleur compromis entre une bonne homogénéité du Nd dans le matériau (meilleure tenue à l'irradiation) et la présence de deux atomes de fluor par maille

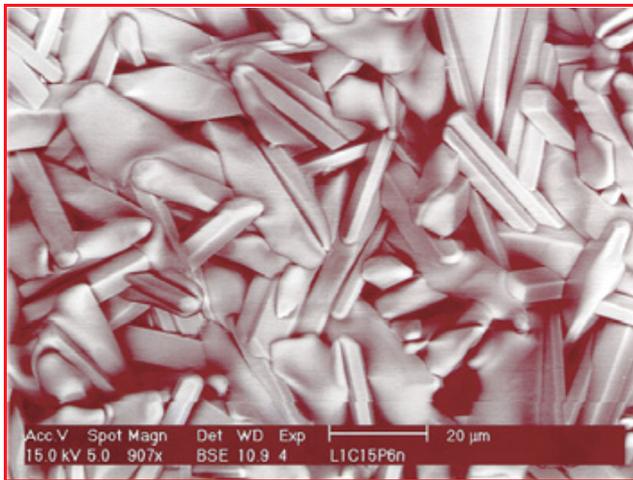
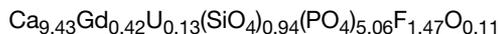


Figure 1 - Cristaux de britholite dans une céramique frittée à 1 500 °C pendant 6 h.

(meilleure résistance à l'irradiation et à la corrosion aqueuse). Par frittage réactif naturel à 1 500 °C, il est possible d'obtenir une céramique apatitique de formule :



dans laquelle la répartition du Nd dans la structure est très homogène (figure 1). Des céramiques dopées à l'uranium et au gadolinium, qui est un absorbeur de neutrons et un poison de criticité*, ont été synthétisées (figure 2) [11] avec la composition suivante :



Dans ces céramiques, l'uranium simule le plutonium ou le neptunium.

De façon à étudier des céramiques dopées au plutonium, en attendant que des synthèses « en chaud » soient effectuées, une étude par simulation atomistique a été effectuée par dynamique moléculaire en utilisant des potentiels d'interaction analytiques [24-25] (figure 3). Ces études ont permis de calculer les énergies seuil de déplacement des différents

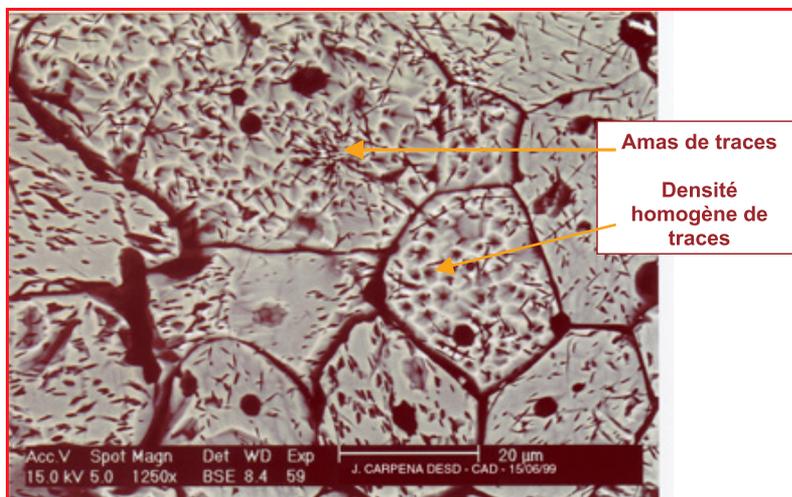


Figure 2 - Traces de fission de l'uranium (uranium 235) dans une céramique apatitique obtenue par frittage réactif à 1 500 °C (observation en microscopie électronique à balayage).

L'uranium est incorporé en solution solide (densité de traces de fission homogène) et sous forme de micro-inclusions d'oxyde d'uranium (amas de traces).

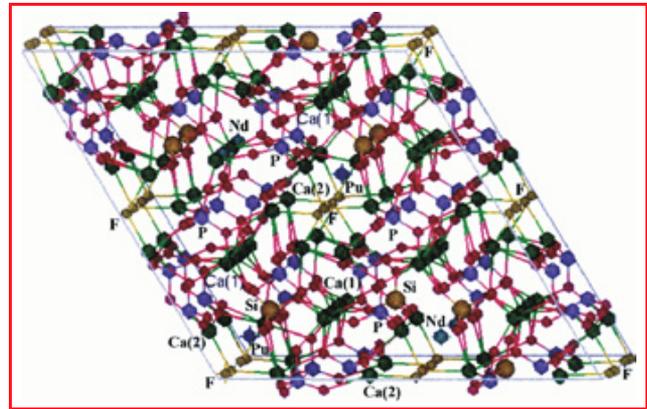


Figure 3 - Modélisation de la britholite dopée au plutonium $\text{Ca}_{9,25}\text{Nd}_{0,5}\text{Pu}_{0,25}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)_1\text{F}_2$.

Les ions plutonium se situent préférentiellement sur les sites II du calcium, à proximité des ions fluor des tunnels [17].

atomes de la structure et de montrer que lorsque certains atomes (fluor, calcium) pouvaient être facilement déplacés par les particules alpha, l'énergie de vibration des groupements phosphates suffisait à les remettre en place, dans leur site. Par contre, les atomes de plutonium, dans l'état d'oxydation 4+, majoritairement situés en site II du calcium, présentent une mobilité thermique extrêmement faible. Certaines propriétés thermodynamiques de la britholite dopée au plutonium, à environ 10 % en poids, de formule $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)_1\text{F}_2$, ont été déterminées, comme par exemple la température de décomposition du composé estimée à environ 1 800 °C. Afin d'étudier le comportement sous irradiation de cette matrice, les énergies seuil de déplacement E_d ainsi que les énergies d'activation pour le recuit thermique des défauts de Frenkel correspondants ont été calculées [24-25]. Il ressort des calculs effectués que les ions fluor ($E_{d(\text{F})} = 10$ eV) et calcium ($E_{d(\text{Ca})} = 29$ eV) se déplaceraient facilement pendant les collisions avec un éventuel noyau de recul alpha lors de son parcours balistique dans le réseau de la britholite. Cependant, les énergies d'activation pour le recuit des défauts Frenkel ainsi créés sont relativement faibles (0,3 eV pour le fluor et 0,7 eV pour le calcium). Ainsi, un nombre important de ces défauts pourraient être guéris lors de l'échauffement local (« thermal spike ») dû à la cascade radiative, ou plus tard sous l'effet d'une élévation de la température. Les oxygènes sont plus difficiles à déplacer ($E_{d(\text{O})} = 36$ eV), mais peuvent se recombinaison facilement, leur énergie d'activation thermique étant seulement de 0,9 eV. Les ions les plus difficiles à déplacer sont Si et P ($E_{d(\text{Si})} = 91$ eV et $E_{d(\text{P})} = 78$ eV), et une fois déplacés, les mécanismes de recombinaison des tétraèdres sont complexes et cela peut provoquer l'amorphisation de la structure.

Globalement, ces études montrent que les éléments de la britholite monosilicatée et fluorée peuvent se déplacer relativement facilement lors des cascades radiatives ; cependant, les faibles énergies d'activation caractérisant le recuit des défauts Frenkel correspondants contribuent à la reconstitution du réseau cristallin de la britholite. Ce comportement est

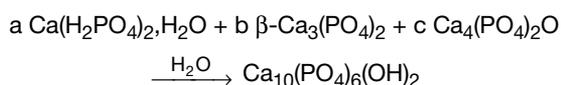
particulier : la britholite monosilicatée et fluorée est une structure plus souple que d'autres structures complètement silicatées, et a la capacité de se reconstruire très facilement, car les énergies d'activation pour le recuit thermique de ses ions demeurent basses.

Élaboration de céramiques composites à basse température

L'étape de frittage est considérée par les industriels comme une étape coûteuse, consommatrice d'énergie et difficile à mettre en œuvre en milieu radioactif. L'objectif d'une seconde partie de nos études a été d'élaborer des matériaux apatitiques denses en évitant d'avoir recours à cette étape de frittage.

Nous avons développé un matériau composite à base d'hydroxyapatite phosphocalcique, de formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, auquel nous avons ajouté des phases minérales spécifiques des différents déchets, actinides, iode ou césium. Cet ajout est facile à mettre en œuvre compte tenu du mode de préparation de ces céramiques.

La première étape a été de mettre au point le procédé d'élaboration de céramiques apatitiques à basse température [26-27]. Le passage de la poudre au matériau cohérent s'effectue par l'action simultanée de la température et de la pression sur un mélange réactif en milieu hydrothermal. Cette réaction est la suivante :



avec $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: phosphate monocalcique monohydraté (MCPM), $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: phosphate tricalcique de type β (β -TCP), $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$: phosphate tétracalcique (TTCP) et $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: hydroxyapatite (Hap).

Les coefficients a, b et c sont reliés par les relations $b = 2 - 3a$ et $c = 1 + 2a$, avec $0 \leq a \leq 0,67$; $0 \leq b \leq 2$; $1 \leq c \leq 2,33$.

Les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie IR permettent de vérifier que les produits obtenus sont essentiellement composés d'hydroxyapatite phosphocalcique. La bonne définition des raies de diffraction et des pics d'absorption est à relier avec une bonne cristallinité de l'hydroxyapatite formée. Ce phosphate de calcium (β -TCP) évoluera toujours vers l'hydroxyapatite calcique en condition de pH alcalin [26]. La microscopie électronique à balayage a permis de visualiser la morphologie de la céramique. La taille des cristaux obtenus après évolution à 200 °C est importante, puisque certains mesurent plus de 200 microns de long. Les clichés montrent également un enchevêtrement d'aiguilles de différentes tailles dans le matériau (figure 4). Des essais mécaniques montrent que le matériau possède un domaine élastique, comme dans le cas de céramiques obtenues à haute température, mais également un domaine plastique inexistant pour des céramiques obtenues par frittage. C'est l'enchevêtrement des microcristaux en aiguilles qui confère aux céramiques obtenues une bonne résistance à la compression. La plasticité du matériau obtenu provient des capacités de glissement et de déformation des monocristaux les uns par rapport aux autres, contrairement au frittage où les grains sont « soudés » entre eux par des ponts rigides [26]. Une résistance à la compression de 120 MPa a été mesurée sur les matériaux élaborés à 200 °C. Un plan d'expérience a montré que cette résistance à la

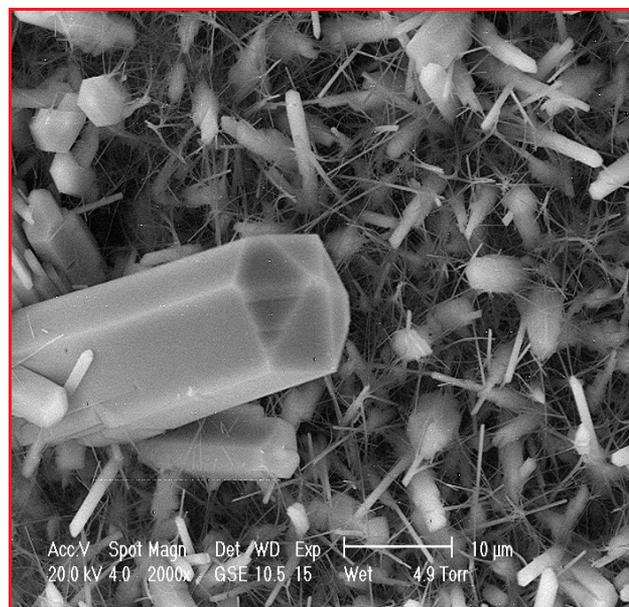


Figure 4 - Enchevêtrement des cristaux d'hydroxyapatite dans une céramique synthétisée à basse température.

compression varie en fonction de la composition initiale des réactifs, de la pression de compactage de la poudre initiale et de la température d'évolution. La résistance maximale est atteinte pour un coefficient stœchiométrique a grand (0,35), une pression de compactage élevée (500 MPa) et une température d'évolution basse (150 °C) [26]. Les céramiques obtenues sont facilement usinables et peuvent être utilisées dans de nombreux domaines différents, par exemple comme substituts osseux en médecine [28] ou comme matrice de conditionnement de déchets industriels [29-30].

Afin de conditionner des déchets séparés, nous avons par la suite élaboré des céramiques composites, c'est-à-dire polyphasées. Ces céramiques sont de véritables roches synthétiques, composées de plusieurs minéraux, certains contenant des actinides, de l'iode radioactif ou du césium radioactif [31]. Ces roches sont élaborées à 200 °C, en conditions hydrothermales, à partir de phosphates de calcium et de poudres minérales préalablement synthétisées en four à haute température. Par exemple, des britholites contenant des actinides, synthétisées à 1 500 °C pendant 6 h, comme présenté précédemment. Ainsi, la céramique finale, après évolution hydrothermale à 200 °C du mélange phosphate monocalcique, phosphate tricalcique, phosphate tétracalcique et britholites, préalablement comprimé, pourra être composée de britholites dans un enrobage d'hydroxyapatite. Le déchet, situé au cœur du réseau cristallin des grains de britholite, sera doublement confiné puisque l'hydroxyapatite enrobant les grains de britholite jouera le rôle d'une barrière supplémentaire vis-à-vis de la corrosion aqueuse. Les essais ont consisté d'une part à vérifier la compatibilité entre les grains de britholites et le mélange de phosphates initial, et d'autre part à ajuster le taux de charge en britholites, de façon à conserver les bonnes propriétés mécaniques des céramiques. Un mélange à 10 % en poids de britholites et 90 % de mélange des phosphates initiaux conduit à des céramiques dures et denses. Nous avons observé une parfaite compatibilité entre les différents minéraux de départ, puisque les grains de britholites servent de germes de croissance à l'hydroxyapatite (figure 5).

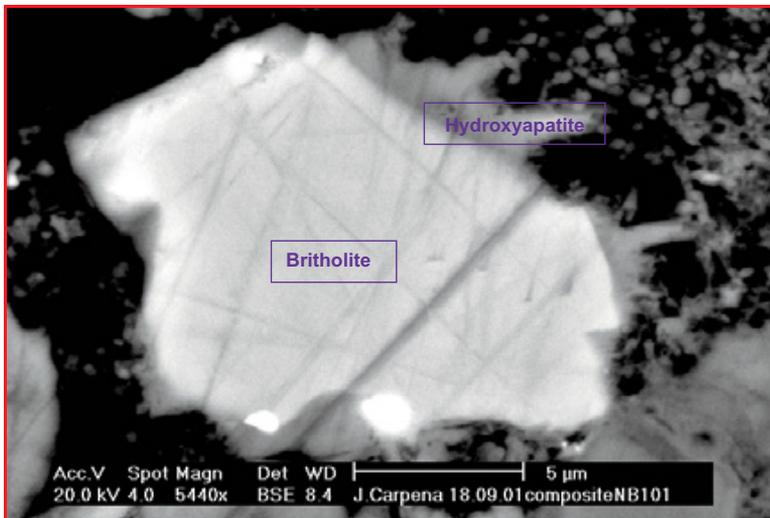
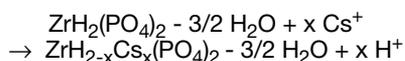


Figure 5 - Céramique composite de basse température.

Les grains de britholite, contenant les actinides, jouent le rôle de germe de croissance pour l'hydroxyapatite qui compose le reste de la céramique.

Ce même procédé a été mis en œuvre pour élaborer un matériau de confinement pour le césium [32]. En effet, pour cet élément radioactif, le matériau final devra rester inerte malgré les effets rajoutés des deux isotopes du césium, le ^{133}Cs qui présente une puissance thermique élevée pour une durée de vie courte (30 ans) et le ^{137}Cs de période* longue (2,9 millions d'années) et émetteur β . L'élaboration d'une céramique apatitique au césium au moyen d'un procédé de frittage aboutit à la synthèse de phases minoritaires parasites autre que l'apatite qui sont très solubles [33-34]. C'est rédhibitoire pour un matériau de confinement. Nous avons donc choisi d'utiliser le procédé de synthèse hydrothermale à basse température. Pour cela, le césium a été préalablement introduit dans un phosphate mixte de césium et de zirconium. En effet, ce dernier est un échangeur d'ion minéral particulièrement stable, de formule $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$, appelé PhoZir. La sorption du césium par le PhoZir s'effectue par réaction en solution avec CsNO_3 :



Le PhoZir chargé que nous avons calciné à 1000°C (pendant 2 h) a pour formule : $\text{ZrH}_{1,35}\text{Cs}_{0,65}(\text{PO}_4)_2 \cdot 7/2 \text{H}_2\text{O}$. Après calcination, nous disposons d'un mélange de phases cristallisées $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, majoritaire, de ZrP_2O_7 et de $\text{Zr}_{2,25}(\text{PO}_4)_3$. La céramique finale est composée de plusieurs phases :

- une hydroxyapatite ne contenant pas de césium, issue de la réaction entre les trois phosphates de calcium de départ ;
- une hydroxyapatite contenant du césium $\text{Cs}_{0,13}\text{Zr}_{0,26}\text{Ca}_{9,58}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ cristallisée au cœur de cristaux de phosphate mixte de calcium, de césium et de zirconium $\text{Ca}_{0,32}\text{Cs}_{0,22}\text{Zr}_{1,72}(\text{PO}_4)_3$;
- un phosphate mixte de calcium, césium et zirconium $\text{Cs}_{0,09}\text{Zr}_{0,23}\text{Ca}_{2,72}(\text{PO}_4)_2$;
- et une phase minoritaire de phosphate tétracalcique contenant un peu de césium $\text{Cs}_{0,02}\text{Zr}_{0,08}\text{Ca}_{3,56}(\text{PO}_4)_2\text{O}$.

Ce nouveau matériau composite obtenu a subi des tests de lixiviation* afin d'évaluer son comportement vis-à-vis de la corrosion aqueuse. La figure 6 montre les valeurs de pH tout au long d'un test de lixiviation ; elles ont variées entre 4 et 6. Cette figure permet de visualiser la perte en césium depuis la réaction de synthèse en conditions hydrothermales jusqu'à la fin de l'expérience de lixiviation. Elle montre que la perte principale de césium s'effectue pendant la synthèse hydrothermale de la céramique (0,04 % en poids du césium initial se retrouve dans l'eau de synthèse, analysée en fin de réaction par ICP-MS) et que, une fois la céramique formée, la céramique ne relâche pour ainsi dire pas de césium pendant le test de lixiviation [32]. Ces résultats sont encourageants car pour la première fois, nous avons synthétisé un matériau donnant des valeurs très basses de relâchement du césium lors de tests de lixiviation. Ce procédé de synthèse à basse température d'une céramique au césium permet d'introduire le césium au sein de phosphates de calcium, apatitiques ou non, qui resteront stables en

conditions de stockage géologique.

Les études actuellement en cours montrent que de manière similaire, il est possible de synthétiser à basse température, dans les mêmes conditions, une céramique composite à l'iode.

Conclusion

Il est intéressant d'observer comment au bout de 15 années de recherches, les idées et les études ont progressé. En effet, issue de l'étude d'analogues naturels, l'idée d'utiliser la structure apatitique pour confiner des déchets nucléaires a donné lieu à un grand nombre d'études. Elles ont permis d'augmenter les connaissances sur les apatites et de mieux comprendre le comportement singulier de cette structure vis-à-vis de l'irradiation. Des compositions chimiques spécifiques pour chaque déchet séparé (actinides, iode, césium) ont été identifiées, synthétisées, puis caractérisées de manière très précise. Ces recherches à caractère

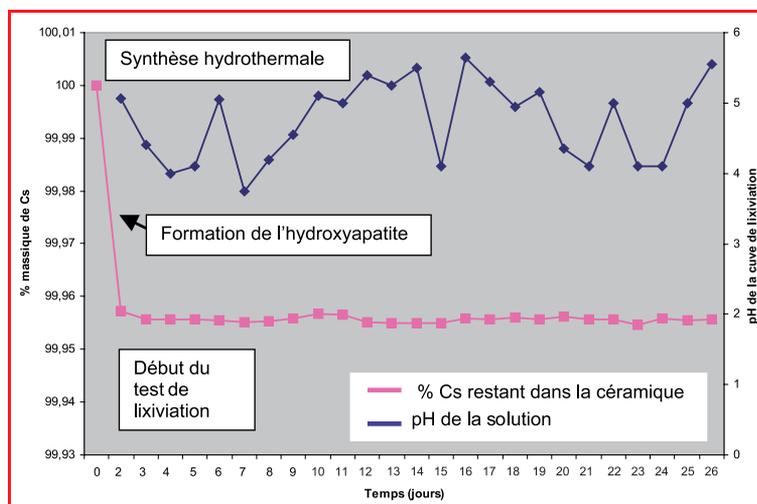


Figure 6 - Quantité de Cs restant dans la céramique et variation du pH de la solution pendant une expérience de lixiviation d'une céramique composite au Cs, élaborée à basse température.

fondamental ont motivé un grand nombre de chercheurs et abouti à des publications et des brevets.

Dans un deuxième temps, élaborer un matériau dense, capable de rassembler toutes les propriétés intéressantes de la structure apatitique, était un objectif obligatoire. Ce procédé, mal accepté par les industriels à cause de son coût et d'une mise en œuvre jugée délicate en milieu irradiant, n'a pas toujours abouti à un résultat pleinement satisfaisant, en particulier pour le césium et l'iode, mais il a le mérite d'avoir fait évoluer les recherches. En effet, est apparue alors l'idée d'un procédé basse température pour l'élaboration de céramiques à moindre coût, permettant d'aboutir à des matériaux composites, spécifiques de chaque type de déchet (actinides, césium, iode). Les études ne sont pas pour autant terminées ; elles peuvent progresser encore, puisque c'est seulement en 2006 que l'ensemble des résultats obtenus sera examiné par le Parlement, dans le cadre de la loi de 1991.

Remerciements

Les auteurs remercient les nombreux étudiants, stagiaires, chercheurs, ingénieurs, techniciens qui ont participé à ces études, financées par le CEA, la COGEMA, EDF, le CNRS, le GdR NOMADE et le CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement).

Références

- [1] Carpena J., Kienast J.R., Ouzeghane K., Jehanno C., *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **1988**, 100, p. 1237.
- [2] Elliot J., *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier, **1994**.
- [3] Carpena J., Lacout J.-L., *L'Act. Chim.*, février **1997**, 2, p. 3.
- [4] Carpena J., Boyer L., Lacout J.-L., *Brevet n° 98 11334*, **1998**.
- [5] Carpena J., Boyer L., Fialin M., Kienast J.R., Lacout J.-L., *C.R. Acad. Sc. de Paris, série Sci. de la Terre et des planètes*, **2001**, 333, p. 373.
- [6] Weber J., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **1992**, 65, p. 88.
- [7] Carpena J., Lacout J.-L., *Brevet français n° 93 08676*, **1993**.
- [8] Boyer L., Carpena J., Lacout J.-L., *Solid State Ionics*, **1997**, 95, p. 121.
- [9] Veilleux D., Barthelemy N., Trombe J.-C., Verelst M., *J. of Mat. Science*, **2001**, 36, p. 2245.
- [10] Imbach J., Brunet F., Charpentier T., Virlet J., *EMPG VIII Abstract*, **2000**, p. 51.
- [11] Benarouche V., Carpena J., *Rapport technique CEA*, **1998**.
- [12] Boyer L., *Thèse de Doctorat 3^e cycle*, INP-Toulouse, **1998**.
- [13] Boyer L., Savariault J.-M., Carpena J., Lacout J.-L., *Acta Cryst.*, **1998**, C54, p. 1057.
- [14] Boyer L., Piriou B., Carpena J., Lacout J.-L., *J. Alloys and Compounds*, **2000**, 311, p. 143.

- [15] Louise-Achille V., *Thèse de 3^e cycle*, Université Paris 7, **1998**.
- [16] Carpena J., Lacout J.-L., *European Union of Geosciences*, Strasbourg, avril **2001**.
- [17] Coulet V., Ben Cherifa A., Rogez J., Carpena J., Jemal M., Mathieu J.-C., *32^e JCAT*, Hammamet, Tunisie, **2001**.
- [18] Soulet S., Chaumont J., Krupa J.C., Carpena J., Ruault M.O., *J. Nuclear Materials*, **2001**, 289, p. 194.
- [19] Carpena J., Chaumont J., Krupa J.C., Soulet S., *Atelier Irradiation du GdR NOMADE*, Caen, **2001**.
- [20] Tisserand R., *Thèse de Doctorat 3^e cycle*, Université de Franche-Comté, **2004**.
- [21] Tisserand R., Rebetez M., Grivet M., Bouffard S., Benyagoub A., Levesque F., Carpena J., *Nucl. Instr. Methods B*, **2004**, 215, p. 129.
- [22] Chaumont J., Soulet S., Krupa J.C., Carpena J., *J. Nuclear Materials*, **2002**, 301, p. 122.
- [23] Soulet S., Carpena J., Chaumont J., Kaitasov O., Ruault M.O., Krupa J.C., *Nucl. Instr. Methods B*, **2002**, 184, p. 383.
- [24] Meis C., Gale J.D., Boyer L., Carpena J., Gosset D., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, p. 22.
- [25] Meis C., *J. Nucl. Mat.*, **2001**, 289(1-2), p. 167.
- [26] Donazzon B., *Thèse de Doctorat 3^e cycle*, INP-Toulouse, **1998**.
- [27] Lacout J.-L., Medjoubie E., Hamad M., *J. Mater. Sc.: Mater. in Med.*, **1996**, 7, p. 371.
- [28] Carpena J., Donazzon B., Lacout J.-L., Freche M., *Brevet 97-16357*, **1997**.
- [29] Carpena J., Donazzon B., Lacout J.-L., Dechambre M., *Brevet 97-16356*, **1997**.
- [30] Domínguez M.I., Carpena J., Borschnek D., Centeno M.A., Odriozola J.A., Rose J., 1st European University chemical and biological approaches in environment, Marseille, 6-10 sept. **2004**.
- [31] Carpena J., Donazzon B., Dacheux N., Dacé R., Fialin M., Genet M., Laurent Y., Ateliers Minéraux du GdR NOMADE, Sète, 29-31 oct. **2001**.
- [32] Carpena J., Lebourvellec B., Lecrac O., Rehspringer J.L., Vilmenot P., Réunion NOMADE, Cadarache, **2004**.
- [33] Sénamaud N., *Thèse de Doctorat 3^e cycle*, Université de Limoges, **1999**.
- [34] Campayo L., *Thèse de Doctorat 3^e cycle*, Université de Limoges, **2002**.



J. Carpena

Joëlle Carpena

est professeur à l'Université Paul Cézanne-Aix Marseille 3* et a été directrice du GdR NOMADE jusqu'à fin 2001.



J.-L. Lacout

Jean-Louis Lacout

est professeur au CIRIMAT**.

* Centre européen de recherche et d'enseignement des géosciences de l'environnement, UMR 6635 CNRS-Université Aix-Marseille 3, BP 80, Europôle de l'Arbois, 13545 Aix-en-Provence Cedex.

Courriel : carpena@cerege.fr

** CIRIMAT, Laboratoire de physico-chimie des phosphates, ENSIACET, 118 route de Narbonne, 31078 Toulouse Cedex. Courriel : JeanLouis.Lacout@ensiacet.fr



LABO SERVICE BELGIUM SPRL

**LABORATORY APPARATUS
AND SCIENTIFIC INSTRUMENTS**

INDUSTRIEZONE BLAUWE STEEN Heiveldekens 18
 Tél. : 0032 3/457 75 15 - 0032 3/457 67 29
 Fax : 0032 3/457 17 52
 B- 2550 KONTICH - Belgique
 info@LaboService.be