

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Ecole Doctorale Sciences de l'Eau et Développement Durable

**Option :** Traitements des Effluents Industriels

## MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par Madame

**ARABI Malika** épouse **HOCINE**

Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle

**Option :** Génie de l'Environnement

Thème

**Etude de la lixiviation dans l'eau d'un minéral  
"monazite" utilisé pour le confinement  
des déchets radioactifs de haute activité**

Soutenu publiquement le : 22 / 04 / 2010 devant le Jury composé de :

Président	: Mr. R. KERBACHI	Professeur, E.N.P/ Alger.
Directeur de mémoire	: Mme. N-H. KAMEL	Maître de Recherche, C.R.N.A/ Alger.
Examineurs	: Mr. K. BENRACHEDI	Professeur, U.M.B.B/ Boumerdès.
	: Mr. H. LOUNICI	Professeur, U.M.M.T.O/ Tizi Ouzou.
	: Mme. R. KETTAB	Professeur, E.N.P/ Alger.

2009 – 2010

*"Ce n'est pas dans la science qu'est le Bonheur, mais dans  
l'acquisition de la science"*

Edgar Allan Poe

Extrait de l'ouvrage *"Le Pouvoir des mots"*

## *Remerciements*

Ce Mémoire est le fruit d'une année de travail au cours laquelle de nombreuses personnes m'ont encouragée, orientée, aidée et conseillée. A mon tour maintenant de leur exprimer toute ma reconnaissance.

Avant toute chose, je souhaite remercier le Professeur R.KERBACHI de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de mon mémoire.

J'exprime également toute ma gratitude aux Professeurs K.BENRACHEDI, H.LOUNICI et R.KETTAB qui ont bien voulu être membres du jury en tant qu'examineurs.

Je remercie, particulièrement, Madame N-H.KAMEL qui a bien voulu diriger ce travail. Je dois dire que j'ai grandement apprécié sa patience, ses remarques pertinentes, sa rigueur notamment lors de la rédaction et surtout la confiance et l'autonomie qu'elle m'a accordé.

Ce travail a été réalisé au sein du Département des Techniques Spectroscopiques d'Analyse (D.T.S.A), de la Division des Techniques Nucléaires (D.T.N) du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (C.R.N.A). A cet effet, je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs : A-H.MELLAH, Directeur Général du C.R.N.A, et R.TOUKAL, Secrétaire Général du C.R.N.A, de m'avoir permis la réalisation de mon mémoire de magistère au sein du centre et de ses structures. De même, Monsieur N.SOUAMI, responsable du D.T.S.A, a grandement contribué à la réalisation et à la finalisation de ce travail, par son accueil, sa grande disponibilité, sa patience durant l'année théorique et son aide précieuse pour l'utilisation du Microscope à Balayage Electronique. Qu'il en soit ici vivement remercié. J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur M.MAHLOUS, Directeur de la Division des Applications Nucléaires (D.A.N) pour m'avoir facilité l'accès et l'utilisation des différentes techniques expérimentales disponibles au niveau de la D.A.N. J'ai aussi apprécié les encouragements de Monsieur S.LOUELHI et je l'en remercie grandement.

Ce travail, entre dans le cadre du projet intitulé "Les analogues naturels pour le confinement des radio-isotopes toxiques", je profiterais à travers ce mémoire de magistère de remercier son équipe de recherche. Je remercie à ce titre et plus particulièrement Monsieur Z.KAMEL pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail de magistère. J'ai eu l'avantage appréciable de bénéficier de son expérience et de ses conseils pendant des discussions fort enrichissantes. Au cours de ce travail, j'ai également pu compter sur l'aide des membres du projet et du personnel du D.T.S.A : K.REMIL, I.TOUMERT et A.ZAHRI. Je leur adresse ma sincère reconnaissance.

Durant cette année, j'ai eu recours à l'aide précieuse de nombreuses autres personnes. Je remercie vivement Messieurs A.BADREDDINE et N.ZENINE pour leurs contributions.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes collègues de la Division des Applications Nucléaires et surtout à celles qui sont proches de moi : S.BENAMER, M.MEZAGUER, K.OUALOUCHE, H.HAMAI, A.NACER-KHODJA et L.ABERKANE.

Mes remerciements vont également à toute la promotion de l'Ecole Doctorale Sciences de l'Eau et Développement Durable "2007- 2008" de l'Ecole Nationale Polytechnique d'El-harrach, surtout l'option "Traitement des Effluents Industriels" (L.TEBBOUCHE, K.DJABELKHIR, ...etc.).

Pour finir tout ceci n'aurait pas été possible sans l'amour et le soutien de ma mère, de mon mari et surtout de mes enfants.

Enfin, merci à vous tous ... .

*"ab imo pectore"*

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو اصطناع و تحديد خواص معدن المونازيت، ذو الصيغة الكيميائية:  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$ . هذا المعدن خزف فوسفاتي يُستعمل لحبس اليورانيوم و سلالته و يُسمى "مائل طبيعي". يُضاف الرصاص عادة إلى هذا المعدن لكونه يُمثل حاجزاً ضد الإشعاع، كما أن السريوم محاكي كيميائي للأكتينيدات.

يتم تصنيع المعدن بواسطة طريقة الترسيب المرافق الخارجي و الذي يسمى "سائل-هلام". بعد تحسين عوامل التصنيع لهذا المائل الطبيعي، تتم عملية تحديد الخواص الفيزيائية و الكيميائية لهذه المادة. تتم عملية تعيين التركيبة المجهريّة لهذا المعدن بغرض تأكيد نجاح عملية التصنيع.

تم تحديد الخواص الفيزيائية، الميكانيكية، البلورية و المجهريّة للمعدن، ثم تم إجراء دراسة ترشيحية مفصلة له. كما أُجرت محاكاة لمختلف الحالات الإشعاعية الحرجة و دُرس سلوك المعدن في بيئات جيولوجية مختلفة. من جهة أخرى، أُخذت بعين الاعتبار حالة تسلسل الماء محايّد، في وجود أو عدم وجود وسط صلصالي، و حالة تسلسل مياه البحر إلى طرد تخزين نفايات، و كذلك حالة تلوث شديد نتيجة هجوم أمطار حمضية.

تثبت النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة أن معدن المونازيت يتميز بمتانة كيميائية عندما يتم تعريضه لمختلف ظروف التآكل.

**مفتاح كلمة** : اصطناع، سائل-هلام، المونازيت، حبس اليورانيوم، محاكي كيميائي للأكتينيدات، دراسة ترشيحية، متانة كيميائية.

## Résumé

L'objectif de ce travail est la synthèse et la caractérisation d'un minéral monazite, de formule chimique :  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$ . Ce minéral est une céramique phosphatée pour le confinement des éléments transuraniens, dite "analogue naturel". Le plomb est habituellement ajouté dans ce matériau en raison de la barrière radioactive qu'il présente, et le cérium est un simulateur chimique d'actinides.

Le minéral est synthétisé par la méthode de co-précipitation externe, appelée "sol-gel". Après optimisation des paramètres de synthèse de cet analogue naturel, une caractérisation physico-chimique du matériau est effectuée. La microstructure de ce minéral est déterminée pour confirmer la réussite de la synthèse.

Les propriétés physiques, mécaniques, cristallographiques et microstructurales du minéral ont été déterminées. Une étude détaillée de lixiviation du minéral a été entreprise. Différentes situations radiologiques critiques ont été simulées. Le comportement du matériau dans différents contextes géologiques a été étudié. Les cas d'infiltration d'eau neutre, en présence ou non d'un milieu argileux, le cas d'infiltration d'eau de mer dans un colis de stockage de déchets, ainsi que le cas de contamination sévère par une attaque de pluie acide ont été envisagés.

Les résultats obtenus permettent de conclure sur la durabilité chimique de ce minéral lorsqu'il est soumis à des conditions de corrosion diverses.

**Mots clés** : Synthèse ; Sol-gel ; Monazite ; Confinement des éléments transuraniens ; Simulateur chimique d'actinides ; Lixiviation ; Durabilité chimique.

## Abstract

The aim of this study is the synthesis and the characterization of a monazite mineral, with the chemical formula:  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$ . This mineral is a phosphate ceramic used for the confinement of transuranium elements, called "natural analogue". The lead is usually added in this material for its shielding properties, and cerium is used as a transuranium chemical analogue.

The mineral is synthesized by the co-precipitation chemical method: namely the sol-gel method. After optimization of the synthesis parameters of this natural analogue, a physicochemical characterization of the material is performed. The microstructural analysis confirms the success of the employed synthesis process.

The physical, mechanical, crystallographic and microstructural properties of the mineral have been determined. A detailed corrosion study has been performed. Several radiological events have been simulated. The behavior of the material in several geological fields has been studied. The case of soaking with neutral water, and in a clay media, and the soaking of a nuclear waste package with a sea ground water, and the case of a great contamination caused by an acidic rainfall, have been studied.

The obtained results allow making concluding on the chemical durability of this mineral, which has been submitted to several corrosion conditions.

**Key Words** : Synthesis ; Sol-gel ; Monazite ; Confinement of transuranium elements ; Transuranium chemical analogue ; Corrosion study ; Chemical durability.

# *TABLE DES MATIERES*

## TABLE DES MATIERES

	<i>Page</i>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>Partie 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	4
<b>1.1. Introduction</b> .....	4
<b>1.2. Les déchets nucléaires</b> .....	4
1.2.1. Classification et gestion des déchets nucléaires.....	5
1.2.2. Le confinement des déchets radioactifs de hautes activités.....	7
<b>1.3. Les analogues naturels</b> .....	7
1.3.1. Le concept des analogues naturels.....	7
1.3.2. Les différents types d'analogues naturels.....	8
<b>1.4. Synthèse des analogues naturels</b> .....	17
1.4.1. La synthèse par la méthode métallurgique des poudres.....	17
1.4.2. La synthèse par la méthode sol-gel.....	18
1.4.3. Les méthodes particulières de synthèse.....	20
<b>1.5. Caractérisation physico-chimique des analogues naturels</b> .....	21
1.5.1. Caractérisation physique et mécanique.....	21
1.5.2. Caractérisation microstructurale.....	24
1.5.3. Comportement sous irradiation.....	27
1.5.4. Caractérisation chimique.....	28
<b>1.6. Conclusion</b> .....	39
<b>Partie 2 : SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA MONAZITE</b> .....	41
<b>2.1. Introduction</b> .....	41
<b>2.2. Synthèse de la monazite</b> .....	41
2.2.1. Protocole expérimental.....	41
2.2.2. Résultats et discussions.....	45
<b>2.3. Caractérisation de la monazite synthétisée</b> .....	45
2.3.1. Caractérisation physique et mécanique.....	45
2.3.2. Caractérisation microstructurale.....	49
2.3.3. Caractérisation chimique.....	58
<b>2.4. Conclusion</b> .....	73
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	75
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	78
<b>ANNEXES</b> .....	91
<b>Annexe 1</b> .....	91
<b>Annexe 2</b> .....	102
<b>Annexe 3</b> .....	106

# *LISTE DES FIGURES*

## LISTE DES FIGURES

	Page
<b>Fig. 1.1 :</b> Evolution au cours du temps de l'inventaire radiotoxique d'un combustible irradié et refroidi 5 ans, exprimé en Sievert par tonne de métal lourd initial (Sv/tmli) [5].....	5
<b>Fig. 1.2 :</b> Minéraux de la monazite (a) [47] et du xénotime (b) [53].....	12
<b>Fig. 1.3 :</b> Structure cristallographique de la monazite $TR^{3+} PO_4$ [5].....	14
<b>Fig. 1.4 :</b> Mesure de la dureté Vickers.....	22
<b>Fig. 1.5 :</b> Schéma de principe de la diffraction de Bragg.....	25
<b>Fig. 1.6 :</b> Présentation schématique des mécanismes de transfert de matière [122, 123].....	32
<b>Fig. 1.7 :</b> Représentation schématique du phénomène de fluorescence des rayons X.....	39
<b>Fig. 2.1 :</b> Représentation schématique de la synthèse par la méthode sol-gel de la monazite $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$ .....	43
<b>Fig. 2.2 :</b> Schéma type du dispositif réactionnel du sol-gel.....	44
<b>Fig. 2.3 :</b> Formation du gel lors de la synthèse.....	44
<b>Fig. 2.4 :</b> Monazite calcinée à 873 K et frittée à 1473 K.....	46
<b>Fig. 2.5 :</b> Représentation schématique du moule de compactage en pastilles.....	46
<b>Fig. 2.6 :</b> Spectre FTIR du produit de synthèse calciné à 873 K.....	51
<b>Fig. 2.7 :</b> Spectre FTIR du produit de synthèse fritté à 1473 K.....	51
<b>Fig. 2.8 :</b> Spectre FTIR du produit de synthèse après les traitements thermiques à 873 et 1473 K.....	52
<b>Fig. 2.9 :</b> Diffractogramme de la poudre phosphate de lanthanides calcinée à 873 K.....	55

<b>Fig. 2.10 :</b>	Diffractogramme de la monazite $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$ synthétisée.....	55
<b>Fig. 2.11 :</b>	Micrographies de la poudre phosphate de lanthanide calcinée à 873 K...	57
<b>Fig. 2.12 :</b>	Micrographies de la pastille de monazite $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$ synthétisée à différents grossissements.....	57
<b>Fig. 2.13 :</b>	Spectre EDX de la monazite synthétisée.....	59
<b>Fig. 2.14 :</b>	Courbe d'étalonnage en WD-XRF de Ce.....	62
<b>Fig. 2.15 :</b>	Evolution de la concentration en Ce en fonction du temps et du pH .....	63
<b>Fig. 2.16 :</b>	Evolution de la perte de masse en cérium en fonction du temps et du pH	65
<b>Fig. 2.17 :</b>	Evolution du taux de lixiviation en cérium en fonction du temps et du pH.....	65
<b>Fig. 2.18 :</b>	Evolution de la concentration du cérium en fonction du temps dans le lixiviat de KCl.....	67
<b>Fig. 2.19 :</b>	Evolution de la perte de masse en cérium en fonction du temps dans le lixiviat de KCl .....	68
<b>Fig. 2.20 :</b>	Evolution du taux de lixiviation en cérium en fonction du temps dans le lixiviat de KCl .....	68
<b>Fig. 2.21 :</b>	Evolution de la concentration en Ce en fonction du temps dans un milieu argileux .....	70
<b>Fig. 2.22 :</b>	Evolution de la perte de masse en cérium en fonction du temps dans un milieu argileux.....	71
<b>Fig. 2.23 :</b>	Evolution du taux de lixiviation en cérium en fonction du temps dans un milieu argileux .....	71

# *LISTE DES TABLEAUX*

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
<b>Tableau 1.1 :</b> Solubilité de la monazite-(Nd) synthétique de 273 K à 573 K en fonction du pH du milieu [65].....	15
<b>Tableau 1.2 :</b> Propriétés mécaniques et thermiques de la monazite et du xénotime.....	15
<b>Tableau 2.1 :</b> Densité crue et frittée de la monazite.....	47
<b>Tableau 2.2 :</b> Valeurs des nombres d'onde des vibrations de la monazite (Y <sub>0.1</sub> Pb <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.4</sub> Gd <sub>0.4</sub> )PO <sub>4</sub> et leurs attributions en spectrométrie infrarouge.....	53
<b>Tableau 2.3 :</b> Energies caractéristiques des raies d'émission en EDX des atomes de la molécule de monazite [147].....	58
<b>Tableau 2.4 :</b> Analyse EDX de la monazite synthétisée.....	60
<b>Tableau 2.5 :</b> Conditions analytiques en WD-XRF de Ce.....	61
<b>Tableau 2.6 :</b> Caractéristiques des échantillons de monazite.....	63
<b>Tableau 2.7 :</b> Relations mathématiques de $\tau$ (kg.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> ) à différents pH de lixiviation.....	66
<b>Tableau 2.8 :</b> Valeurs moyennes du coefficient de diffusion de Ce à différents pH de lixiviation.....	67
<b>Tableau 2.9 :</b> Valeurs obtenues de la lixiviation au micro-onde de la monazite.....	73

*LISTE DES ABREVIATIONS  
ET SYMBOLES*

## **LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES**

<b>Ac</b>	: Actinide.
<b>AFNOR</b>	: Association française de normalisation.
<b>at. %</b>	: Atome pour cent.
<b>BET</b>	: Brunauer, Emmett et Teller.
<b>CEA</b>	: Commissariat à l'Energie Atomique.
<b>dpa</b>	: Déplacements atomiques.
<b>EDX</b>	: Energy dispersive X-ray analysis.
<b>DPUI</b>	: Dose Par Unité d'Incorporation.
<b>DRX</b>	: Diffraction des rayons X.
<b>FTIR</b>	: Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier.
<b>HAVL</b>	: Haute activité à vie longue.
<b>ISSN</b>	: International Standard Serial Number.
<b>IQ</b>	: Intelligent quantification.
<b>ISO</b>	: International Organization for Standardization.
<b>JCPDS</b>	: Joint Committee for Powder Diffraction Studies (Fiches étalons).
$\lambda$	: Longueur d'onde (nm).
<b>MEB</b>	: Microscope électronique à balayage.
$\nu$	: Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ).
<b>N.at.</b>	: Numéro atomique.
<b>PF</b>	: Produits de fission.
<b>PDT</b>	: Phosphate diphosphate de thorium.
<b>R<sup>2</sup></b>	: Coefficient de détermination.
<b>REE</b>	: Rare Earth Elements.
<b>R7T7</b>	: Verre utilisé pour le confinement des déchets issus d'un combustible.
<b>Sv</b>	: Sievert, unité de dose à l'homme.
<b>Sv/tmli</b>	: Sievert/ tonne de métal lourd initial.
<b>TBP</b>	: TriButyl Phosphate.
<b>W</b>	: Watt, unité de mesure de la puissance.
<b>WD-XRF</b>	: Wavelength Dispersive X-ray Fluorescenc

# *INTRODUCTION GENERALE*

La plupart des activités humaines produisent des déchets dont certains restent potentiellement dangereux pendant des durées infinies (comme nombre de toxiques chimiques tels que les métaux lourds) ou sur de très longues périodes (comme certains types de déchets radioactifs [1]). Ce que l'homme produit en un temps très court, la nature met des années, voir des siècles, pour le dégrader [2]. Ainsi, il s'avère nécessaire d'assumer et de gérer tous les déchets générés par des processus industriels, énergétiques ou médicaux (radiothérapie ou radiographie) [3].

Depuis son avènement, l'industrie nucléaire pose un problème à résoudre, qui est celui de ses déchets. Il existe de nombreuses méthodes qui permettent de les gérer dans les meilleures conditions. Les déchets nucléaires sont classés, selon leur niveau d'activité (nature et énergie) et leur durée de vie (période radioactive) en différentes catégories (faible activité à vie courte, moyenne activité à vie longue et haute activité à vie longue). Ces différents types de déchets sont triés, traités, conditionnés, entreposés ou stockés, selon des procédés adaptés à leurs caractéristiques particulières [4, 5].

La recherche d'une solution pour la gestion à long terme des déchets nucléaires de haute activité est un facteur déterminant pour l'utilisation et pour le développement durable des industries nucléaires. Dans ce contexte et à titre illustratif, notons que les pays industrialisés tendent à fixer des lois et règlements donnant des objectifs scientifiques dans le domaine de la recherche sur la gestion des déchets radioactifs permettant d'évaluer, et par là même, d'adopter des solutions envisageables à court et à long terme.

Le stockage des déchets de haute activité et à vie longue en couche géologique profonde, ou leur entreposage de longue durée en surface sont des solutions envisageables. Quelle que soit la solution retenue, elle nécessite l'incorporation des déchets dans des matériaux de confinement capables de les isoler de la biosphère [6].

Actuellement, les verres borosilicatés de type "R7T7" (80% de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ) de nature amorphe sont bien adaptés pour le conditionnement des radio-isotopes à vie courte comme certains produits de fission [5, 7, 8]. Cependant, et à l'heure actuelle, ces matériaux ne sont pas utilisés pour le conditionnement de certains radio-isotopes de haute activité et à vie longue "HAVL", comme les actinides (Np, Am, Cm, etc.) et les isotopes radioactifs des lanthanides. En effet, ce type de matrice de stockage (verres borosilicatés) présente une solubilité relative non négligeable, posant ainsi un problème de dissipation de

matières radiotoxiques dans l'environnement. Par conséquent, il est nécessaire que le matériau de conditionnement soit choisi sur la base de sa durabilité chimique et physique, c'est-à-dire sa stabilité chimique, sa stabilité aux effets des rayonnements et sa stabilité aux hautes températures [7]. Les radionucléides doivent être intégrés dans la structure de ces phases cristallines afin d'assurer un bon confinement [6, 7].

D'autres travaux de recherche portant sur des matériaux, de type céramiques, dédiés spécifiquement à une famille de radionucléides ont donné des résultats prometteurs pour le confinement des déchets radioactifs [7]. L'existence d'analogues naturels de ces matériaux, contenant des radioéléments sur des échelles de temps géologiques, et pour certains en proportion importante, apparaît comme un facteur de garantie de la durabilité chimique de ces matériaux céramiques de confinement [9].

A l'heure actuelle, il existe un certain nombre de matrices synthétiques, dites analogues naturels, qui ont été proposées pour le conditionnement des radio-isotopes à vie longue. Parmi les analogues naturels connus, on peut citer : la zirconolite " $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$ ", la britholite " $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5\text{SiO}_4\text{F}_2$ ", le phosphate diphosphate de thorium (PDT) " $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ " et les orthophosphates de terre rares, comme la monazite  $\text{LaPO}_4$  [10, 11]. Les orthophosphates de terre rares  $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$  ou  $\text{Y}$ ) sont des minéraux qui connaissent actuellement un vif engouement dans le domaine des céramiques et dans le code de la gestion environnementale des déchets nucléaires [12]. Cet intérêt est basé sur leurs propriétés intrinsèques, à savoir une grande stabilité thermique et une inertie chimique qui conduisent à un caractère réfractaire élevé [13].

La "monazite", phosphate de lanthanides, présente des qualités de résistance vis-à-vis de l'irradiation et de l'altération aqueuse, qui en font un bon candidat comme matrice pour le conditionnement spécifique des actinides mineurs. En effet, la monazite naturelle peut contenir des proportions significatives d'uranium (15.3 %  $\text{UO}_2$ ) et de thorium (31.5 %  $\text{ThO}_2$ ) sans voir sa structure s'altérer sous l'effet de l'irradiation [14].

Dans cette étude, effectuée au Département de Spectrométrie du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (C.R.N.A), nous nous sommes spécifiquement intéressés aux analogues naturels de la monazite et ce dans le cadre général de l'étude de matériaux de confinement adaptés à la gestion des déchets radioactifs et en particulier ceux de haute activité à vie longue (HAVL).

Notre travail de recherche consiste en la synthèse et la caractérisation d'un minéral, de type monazite, de formule chimique :  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$ . En particulier, l'étude de la durabilité chimique du matériau a été l'objet d'investigations approfondies.

La synthèse est réalisée par la méthode sol-gel. Le procédé sol-gel est utilisé pour la synthèse des matériaux sous forme de poudre cristalline. Dans cette étude, une modification originale du procédé a été introduite pour obtenir le minéral, monazite, sous forme compacte. Le matériau obtenu est caractérisé par ses propriétés physiques, microstructurales, mécaniques et chimiques.

Ce mémoire comprend deux grandes parties. Après une brève introduction générale, le premier chapitre est dédié à l'étude bibliographique. Après avoir défini la notion de déchet nucléaire, nous faisons une description du conditionnement spécifique de certains radio-isotopes. Dans le paragraphe qui suit, la description des analogues naturels, et en particulier ceux de la monazite, est effectuée. Les méthodes de synthèse pour leurs obtentions et les tests de caractérisation, qui doivent accompagner tout procédé de synthèse, sont décrits.

Le second chapitre relate la partie expérimentale de l'étude, qui comprend la synthèse de la monazite choisie par voie sol-gel ainsi que la caractérisation physico-chimique de ce minéral.

Enfin, une conclusion, des perspectives et la liste des références bibliographiques viennent clôturer cette étude.

*Partie 1 :*

*SYNTHESE  
BIBLIOGRAPHIQUE*

### **1.1. Introduction**

Les déchets radioactifs sont des déchets qui contiennent des éléments radioactifs émetteurs des rayonnements de nature variée : ceux-ci peuvent avoir des effets biologiques nocifs sur les organismes vivants. Il faut donc protéger l'homme et son environnement des effets de ces rayonnements en isolant les déchets radioactifs de façon général et surtout ceux de haute activité. Pour ce faire, plusieurs barrières de protection sont mises en place : les déchets sont retenus dans des enveloppes successives.

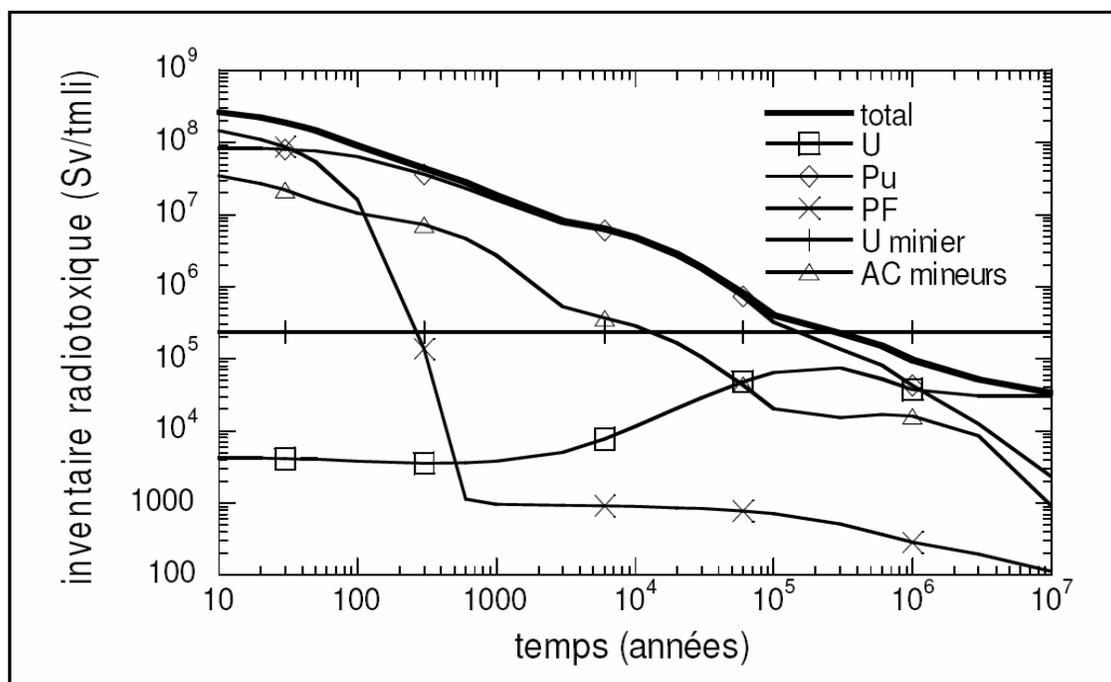
Le conditionnement et l'entreposage des déchets radioactifs sont pratiqués dans certains pays qui ont à gérer ce type de déchets. Pour cela, différentes recherches sont menées, visent donc à améliorer l'existant, à en augmenter les performances au regard de critères non seulement techniques mais aussi économiques.

Ce chapitre présente dans un premier temps, les notions relatives aux déchets nucléaires, les analogues naturels (la monazite) et les différentes voies de synthèse. Enfin, les caractérisations physico-chimiques des analogues naturels sont présentées.

### **1.2. Les déchets nucléaires**

On appelle déchet nucléaire toute matière contenant des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle et pour laquelle aucun usage n'est prévu [15]. Cette définition implique que la classification des déchets nucléaires d'une matière répond à des critères propres à chaque pays, tout en restant en accord avec les critères standards de la classification internationale.

Les déchets nucléaires proviennent des mines d'extraction d'uranium, des laboratoires de recherche (par exemple dans l'étude des gènes), des centres médicaux (scintigraphies diagnostiques, radiothérapie, etc.) ainsi que des diverses industries nucléaires qui réalisent les opérations de transformation de l'uranium (U), de fabrication des combustibles et de maintenance des installations. Les radionucléides de haute activité à vie longue représentant un danger pour l'environnement. Ils proviennent essentiellement du combustible utilisé. Les principaux éléments présents dans le combustible utilisé sont par ordre de radioactivité décroissante, les actinides mineurs (Am, Cm, Np, etc.) et certains produits de fission (Tc 99, Cs 135, etc.). La plupart de ces éléments sont actuellement vitrifiés dans les verres nucléaires [5].



**Fig. 1.1 :** Evolution au cours du temps de l'inventaire radiotoxique d'un combustible irradié et refroidi 5 ans, exprimé en Sievert par tonne de métal lourd initial (Sv/tmli) [5].

L'évolution de la radiotoxicité avec le temps, ou inventaire radiotoxique, d'un combustible irradié est représentée à la figure 1.1 [16]. Elle montre que la radiotoxicité des actinides mineurs (AC mineurs) dépasse celle des produits de fission (PF) après cent ans de décroissance.

Les radioéléments, déchets de l'industrie nucléaire sont nuisibles pour la santé humaine et pour l'environnement. La capacité de nuisance d'une quantité de matière radioactive est évaluée en la rapportant à la dose qui serait reçue par une personne ayant totalement incorporé cette matière. Pour convertir l'activité du radionucléide en une dose quantifiable sur l'homme, on utilise une grandeur appelée : le Sievert (Sv). Ainsi, la quantité de radioactivité est multipliée par un facteur de dose DPUI (Dose Par Unité d'Incorporation) qui tient compte du métabolisme des radionucléides dans l'organisme, de la nature et de l'énergie du rayonnement, etc.

### 1.2.1. Classification et gestion des déchets nucléaires [17,18]

On classe habituellement les déchets radioactifs en fonction de l'activité et de la période de demi-vie, ou décroissance radioactive, des radioisotopes qu'ils contiennent.

Ainsi, il existe trois types de déchets nucléaires, qui sont :

- Les déchets de **faible activité à vie courte**, dits de **type A**, dont la période de demi-vie est inférieure à 30 ans. Ils proviennent des installations nucléaires, des laboratoires de recherche et d'autres utilisateurs de radioéléments. Ce sont par exemple : les gants, les filtres, etc.
- Les déchets de **moyenne activité à vie longue**, dits de **type B**, dont la demi-vie est supérieure à 30 ans. Ils proviennent principalement des usines du cycle du combustible nucléaire. On peut citer parmi ces derniers : les effluents, les coques ou les embouts.
- Les déchets de **haute activité à vie longue (HAVL)**, dits de **type C**, ayant une période de décroissance de plusieurs millions d'années. Ils proviennent essentiellement du traitement du combustible usé, issu des centrales nucléaires. Les principaux éléments présents dans le combustible usé sont, par ordre de radiotoxicité décroissante : l'uranium et les actinides mineurs, ainsi que certains produits de fission (iode-129, technitium-99 ou césium-135).

La gestion des déchets nucléaires est un ensemble de procédures qui tient compte à la fois de la nature et de la quantité produite d'un déchet donné. Les déchets ont des natures physiques très différentes et nécessitent donc des traitements et des entreposages/stockages particuliers. Les déchets solides sont essentiellement composés des produits de fission et des actinides mineurs contenus dans les verres, de pièces métalliques (éléments de structure du combustible, etc.), de matériaux incinérables (accessoires de protection, résine échangeuse d'ion, etc.) et de déchets technologiques (câbles ou appareillages).

Les effluents (gazeux ou liquides) sont principalement les produits de fissions gazeux ou en solution et les liquides organiques (notamment le TriButyl Phosphate, "TBP", qui sert de solvant de retraitement).

La procédure standard de gestion des déchets radioactifs passe par la collecte, le tri et la concentration (compactage, incinération, évaporation, refroidissement en piscine pour les déchets de haute activité) de ces matières. Puis, en fonction de la nature de ces déchets, on peut les faire décroître puis les traiter comme un déchet conventionnel. C'est le cas des déchets radioactifs à vie courte. On peut aussi les conditionner dans du béton ou des verres spéciaux. C'est le cas des deux autres catégories de déchets. Le conditionnement (ou confinement) dans des matrices spécifiques, type céramiques et analogues naturels) est une option très intéressante, actuellement à l'étude. Dans tous les cas, l'entreposage et le stockage réversible ou non sont l'étape finale de la gestion des déchets radioactifs [19].

### 1.2.2. Le confinement des déchets radioactifs de hautes activités.

Les déchets de faible et de moyenne activité ne nécessitent pas de prendre de grande précautions pour leur stockage. Tandis que les déchets de haute activité nécessitent des traitements spéciaux afin de les confiner pour les isoler de l'environnement, et de les rendre ainsi inoffensifs vis-à-vis de l'homme et de son environnement.

Le conditionnement des déchets radioactifs a pour objectif de mettre le déchet sous forme solide et stable, afin de confiner sa radioactivité. Il consiste à placer les radionucléides dans une matrice dont les qualités de confinement et de résistance aux agressions, externes aussi bien qu'internes, peuvent être garanties pendant toute la durée du risque. Cette durée dépend de la période de décroissance radioactive et de l'activité des éléments radioactifs considérés.

On distingue deux types de matrices de conditionnement: les matrices globales comme **les verres**, à l'intérieur desquelles sont incorporés les radioéléments non séparés. Ces matrices sont connues depuis les années soixante. Le second type consiste en des matrices spécifiques comme **les céramiques** (la plus connue étant le synroc), destinées au conditionnement des radionucléides purs séparés par catégorie, en fonction de leur période de demi-vie radioactive [5].

A l'heure actuelle, les modalités concrètes (lois ou décisions) pour le stockage futur des déchets de haute activité n'existent pas, et ce dans le monde entier. Ces déchets représentent un volume très réduit. Ils sont entreposés sur des sites de retraitement, puis vitrifiés. C'est-à-dire qu'ils sont incorporés à un verre particulier qui piège les radioéléments. Ces blocs de verre sont entreposés dans des conteneurs en acier dans des puits bétonnés. Une telle méthode d'entreposage est mise en œuvre depuis vingt ans, sans qu'il en résulte une quelconque nuisance. La prolonger pendant une durée équivalente, voire supérieure, ne devrait théoriquement pas poser de problème [1].

## 1.3. Les analogues naturels

### 1.3.1. Le concept des analogues naturels

Le choix du matériau à étudier a été décidé sur des critères dits "d'analogues naturels", c'est-à-dire que l'on a cherché à copier, parmi les roches les plus vieilles, celles qui, depuis leur formation, ont toujours contenu des radioéléments. Les seuls radioéléments qui subsistent sont ceux dont certains isotopes ont des périodes radioactives suffisamment longues. Il s'agit de l'uranium et du thorium que l'on trouve dans des monazites, des apatites ou des zircons

âgés, pour certains d'entre eux, de plus de 2 milliards d'années. Certaines de ces roches appartiennent à la famille des phosphates (phosphate de lanthanides ou monazite, phosphate de calcium ou apatite) alors que les autres relèvent de la famille des silicates (silicate de zirconium ou zircon). Toutes peuvent contenir des fractions d'uranium ou de thorium allant jusqu'à quelques dizaines de "pourcent" [20].

C'est sur la base de la découverte de ces roches qu'est né le concept des analogues naturels pour le confinement des radio-isotopes.

Les analogues naturels constituent des éléments importants pour la validation des modèles physiques déduits d'expériences en laboratoire. Ils concernent en particulier les géomatériaux de synthèse (verres, aciers, céramiques, bitumes ou ciments) mais également les formations géologiques impliquées dans le concept de multi-barrière pour le confinement des déchets radioactifs. Ces barrières sont soumises à des paramètres d'altérations variés, de type : thermique, chimique (solutions hyperalcalines) et physique (zone endommagée induite), et qui peuvent relever d'échelles temporelles variables allant de quelques siècles à des millions d'années. On recouvre donc les périodes qui sont exigées par les analyses de sûreté dans le domaine des déchets radioactifs à vie longue, d'ordre millénaire à géologique [21].

Une famille intéressante d'analogues naturels est celle des phosphates de lanthanides, qui présente de bonnes propriétés de durabilité. Dans la nature, il existe plus de 300 minéraux phosphatés classés en de nombreux groupes en fonction de l'élément cationique le constituant [22]. Les phosphates de terres rares sont les principaux minéraux contenant des terres rares dans l'environnement naturel. Ils représentent un petit groupe d'une quinzaine de minéraux. Les plus connus sont la monazite et le xénotime [13].

### *1.3.2. Les différents types d'analogues naturels*

Un minéral naturel est caractérisé par sa formulation chimique de base ainsi que par sa structure cristalline [23].

Parmi les analogues naturels, on distingue plusieurs familles chimiques de minéraux. Les plus importantes, de par leurs propriétés de résistance comme matériaux de confinement, sont : les zirconolites, les apatites, les pyrochlores, la hollandite, la perovskite et les phosphates de lanthanides. Ces familles de minéraux sont actuellement très étudiées.

#### *1.3.2.1. Les zirconolites*

Les zirconolites ont pour formule chimique générale  $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{(3-x)}\text{O}_7$  avec  $0.8 < x < 1.35$  [24- 27]. Elles permettent 'd'emprisonner' dans leur structure cristalline les lanthanides, le

hafnium, et les actinides trivalents (Am, Cm, etc.) mais aussi tétravalents (U, Np, etc.), par remplacement simultané dans les sites du calcium et du zirconium, à l'intérieur de la maille cristalline. La compensation de charge est assurée par l'insertion de cations trivalents tels que l'aluminium dans le site du titane [24, 28, 29].

Le minéral "zirconolite" existe sous cinq variétés allotropiques qui lui confèrent la propriété d'incorporer de nombreux éléments [27, 30, 31]. On distingue les formes cristallines suivantes :

- La zirconolite 2M est monoclinique. Cette structure est constituée d'un empilement de deux couches d'atomes. La première contient les atomes de titane entourés de six atomes d'oxygène, tandis que la seconde est formée par l'alternance d'atomes de calcium et d'un alignement d'atomes de zirconium.
- La zirconolite 4M est monoclinique. Elle présente une structure intermédiaire entre celle de la zirconolite 2M à la structure du pyrochlore [32]. C'est-à-dire d'une structure cubique déformée (avec distorsions).
- La zirconolite 3O est orthorhombique.
- La zirconolite 3T est triclinique.
- La zirconolite 6T, est mentionnée dans la littérature, mais sa structure cristalline exacte n'a pas été déterminée, avec exactitude, jusqu'à présent [33].

#### 1.3.2.2. Les apatites

Les apatites sont une famille de minéraux qui regroupe les composés décrits par la formule chimique générale  $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ , où M représente un cation divalent ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , etc.),  $XO_4$  un anion trivalent ( $PO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $SiO_4^{3-}$ ) et Y un anion monovalent ( $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , etc.). Elles sont stables thermiquement et résistantes aux dégâts d'irradiations [4]. Les apatites présentent la capacité d'incorporer un grand nombre d'éléments au sein de leur structure cristalline, ce qui permet d'envisager leur utilisation en tant que matrices d'immobilisation de radionucléides à vie longue. Par exemple, l'iodoapatite est une apatite vanado-phospho-plombeuse étudiée comme matrice potentielle de conditionnement de l'iode radioactif [4, 34].

Les apatites les plus célèbres sont les britholites. Elles ont pour formule générale  $Ca_9AnSiO_4(PO_4)_5F_2$ , où An représente un élément de la famille des actinides ou bien le cérium (Ce) ou l'yttrium (Y) [35].

Dans un premier temps, la britholite a été envisagée pour le conditionnement des actinides trivalents. Cependant, des études montrent qu'il est également possible d'y

incorporer des actinides tétravalents [36]. L'incorporation des actinides tri- et tétravalents se fait sur le site cristallographique du calcium (Ca) par le biais de substitutions couplées, qui conservent la neutralité de la structure [5].

Selon les teneurs en Ce ou Y contenues dans une britholite, on distingue la britholite-Y et la britholite-Ce [37]. Certains auteurs dénomment ces mêmes minéraux hydroxylbritholite-Ce et hydroxylbritholite-Y [38]. Ces dernières sont des silicates avec une structure d'apatite. Ce sont des fluorapatites monosilicatées. Leur formule générale est  $\text{Ca}_{4-x}\text{REE}_{6+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , où REE représentent des éléments de terres rares.

Dans les réacteurs de fission naturels du Gabon, l'apatite se forme par altération hydrothermique à des températures supérieures à 723 K, et incorpore des actinides, à des taux supérieurs à 970 ppm [39, 40]. C'est à partir de cette observation empirique que l'idée d'utiliser des matériaux de la famille des apatites pour le conditionnement des radionucléides est née.

En effet, les géologues ont observé, notamment sur le site naturel d'Oklo au Gabon des apatites, contenant de manière étanche, dans leur réseau cristallin une quantité très élevée d'éléments radioactifs divers. Ces apatites, âgées pour certaines de deux milliards d'années, sont toujours intactes à l'heure actuelle, preuve de leur très grande stabilité dans le temps, même en milieu irradiant. Dans ces minéraux, il se produit le même processus de réaction de désintégration nucléaire, que celui qui se produit dans un réacteur électronucléaire, mais à une échelle beaucoup plus réduite. C'est pour cela, que l'on parle des réacteurs naturels d'Oklo [41].

D'une façon générale, l'apatite apparaît comme un excellent matériau pour le confinement des actinides, mais aussi comme matériau d'enrobage dans les entrepôts de déchets radioactifs [42].

### 1.3.2.3. Les pyrochlores

La formule générale des pyrochlores est  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  dans lesquelles A et B correspondent à des sites trivalent et tétravalent (ou divalent et pentavalent). Le pyrochlore peut incorporer les terres rares et les actinides avec des concentrations plus grandes que celles de la zirconolite, dans son cristal aux emplacements des atomes A et B [37, 43].

Les pyrochlores peuvent être utilisés purs ou en matériaux composites. Le cas le plus connu est celui de la céramique composite pyrochlore/zirconolite/brannerite, qui a fait l'objet de recherches approfondies afin de confiner un mélange de combustibles oxydes usés, associés à des poisons neutroniques, tels que le hafnium et le gadolinium [44].

#### 1.3.2.4. La hollandite

La formule générale de la hollandite est  $A_2B_8O_{16}$  dans laquelle le cation A peut être le césium Cs, le rubidium Rb (qui est produit de fission présent dans les solutions de déchets radioactifs) ou le baryum Ba ; et le cation B peut être le titane Ti, l'aluminium Al ou le fer Fe [45].

La céramique hollandite est utilisée comme matrice de conditionnement du césium [46].

#### 1.3.2.5. La pérovskite

Le nom pérovskite regroupe les composés chimiques de formule  $ABO_3$ . En géologie, ce nom est réservé au titanate de calcium naturel, le titanate de strontium à l'état naturel étant quant à lui dénommé tausonite [47]. Les actinides sont incorporés dans la structure de la pérovskite par substitution sur le site du titane.

#### 1.3.2.6. Les phosphates de lanthanides

La monazite appartient à la grande famille chimique de minéraux, dits phosphates de lanthanides. C'est un minéral naturel de formule chimique générale  $REEPO_4$ , où REE est un élément de terre rare [5, 48].

Les monazites naturelles existent depuis plusieurs millions d'années [48]. Leur nom vient du grec "monazeis" qui signifie "être seul" par allusion aux cristaux isolés de monazite dans les roches pegmatites. Les monazites solubilisent préférentiellement dans leur structure cristalline, la plupart des éléments légers de terres rares (du lanthane au gadolinium) [49].

Les monazites naturelles peuvent intégrer de grandes quantités de thorium (plusieurs pourcents en poids) dans leur structure, et, dans de plus faibles proportions, de l'uranium (plusieurs milliers de ppm en poids) [50].

La très grande stabilité de la monazite dans les milieux naturels a conduit à envisager son utilisation dans deux domaines différents: en tant que matrice pour le stockage à long terme des actinides, et comme indicateur de probabilité de présence de gisements d'uranium associés aux roches magmatiques [14, 51].

Le xénotime est un phosphate naturel de terres yttriques, isostructural, de formule générale  $(Y, REE)PO_4$ . Son nom vient du grec "xenos" qui veut dire "étranger ou hôte" et "time" qui signifie "hommage", allusion à l'espoir d'y trouver un nouvel élément. De couleurs diverses, ses cristaux peuvent être transparents à opaques avec un éclat vitreux à résineux. Le xénotime a tendance à incorporer les lanthanides lourds (Tb- Lu) dans les phases synthétiques [52, 53].



**Fig. 1.2** : Minéraux de la monazite (a) [57] et du xénotime (b) [53].

Le xénotime accompagne souvent la monazite en solution solide, dans les sites naturels, d'où la dénomination fréquente de ces minéraux : "monazite/xénotime" [53].

La figure 1.2 représente un minéral caractéristique de la monazite et du xénotime, respectivement.

La forme hydratée de la monazite est la rhabdophane, qui se transforme facilement, par augmentation de la température, au contact de l'air, en monazite [54]. Par contre, la forme hydratée du xénotime est la churchite. De la même manière que le rhabdophane, la churchite se transforme facilement en xénotime.

#### *1.3.2.6.1. Origine naturelle*

Dans la nature, on peut énumérer plus de trois cent (300) monazites naturelles, classées en différents groupes [48]. Les phosphates de thorium sont la principale source naturelle de thorium et l'une des principales sources de terres rares de la croûte terrestre [55]. Les phosphates de terres rares sont localisés dans les pegmatites, les syénites, les diorites et dans les formations métamorphiques dérivées de ces roches (les gneiss, etc.). Elles sont également présentes dans le sable des rivières et des plages, résultants des altérations par érosion des roches granitiques [56].

On distingue les phosphates de terres cériques et ceux de terres yttriques. Cette différenciation s'effectue par rapport à la masse atomique des lanthanides qu'ils contiennent. En effet, les lanthanides sont subdivisés en deux groupes. Du lanthane au gadolinium, nous avons la première série des lanthanides, dite des terres rares légères. Dans la nature, ces

éléments se localisent dans les roches peu acides, sous forme de monazite. Et, du terbium au lutécium, nous avons la deuxième série des lanthanides, dite des terres rares lourdes. Les phosphates de terres lourdes, auxquels le phosphate d'yttrium est assimilé, sont habituellement dénommés "phosphates de terres yttriques" [57].

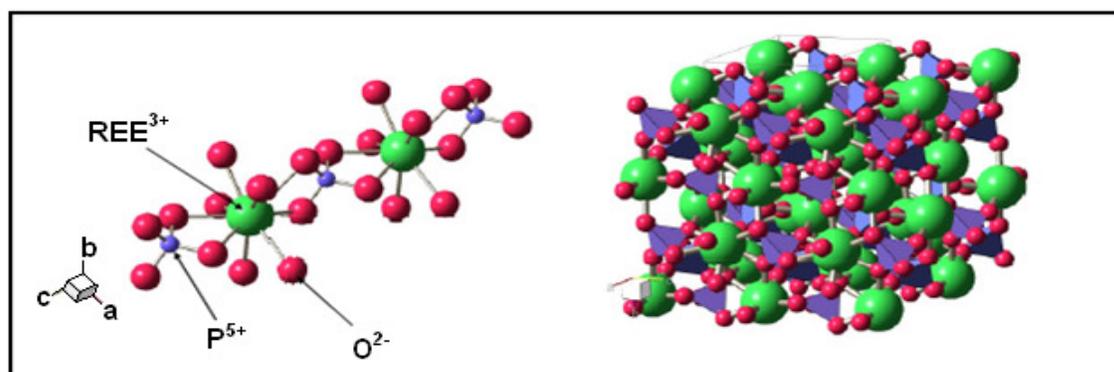
La monazite est un minéral accessoire, commun des roches, réputé pour être très stable dans les différents milieux géologiques. Elle est chimiquement et mécaniquement résistante dans le cycle géologique superficiel, car elle est transportée par les cours d'eau. Certains cristaux de monazite peuvent même traverser l'ensemble du cycle géologique d'altération superficielle (transport, sédimentation, diagenèse, métamorphisme et magmatisme) sans que leur composition soit modifiée [14].

#### 1.3.2.6.2. Approche cristallographique

D'un point de vue cristallographique, les phosphates de terres rares sont classés en cinq groupes [58- 60] :

- les phosphates de terres rares cériques anhydres, appelés monazite, de formule chimique générale  $REEPO_4$  (REE = de La à Gd). Leur structure cristallographique est monoclinique [52, 61].
- les phosphates de terres rares cériques hydratés, appelés rhabdophane, de formule chimique générale  $REEPO_4 \cdot nH_2O$  (REE = de La à Dy, et  $0.5 \leq n \leq 1$ ). Leur structure cristallographique est hexagonale [54- 60].
- les phosphates de terres rares yttriques anhydres, appelés xénotime, de formule chimique générale  $REEPO_4$  (REE = Y ou Sc, et de Tb à Lu). Leur structure cristallographique est quadratique.
- les phosphates de terres rares yttriques hydratés, appelés weinschenkite ou churchite, de formule chimique générale  $REEPO_4 \cdot 2H_2O$  (REE = Y ou Sc, et de Dy à Lu). Leur structure cristallographique est monoclinique.
- les phosphates de dysprosium et d'holmium peuvent adopter une forme hydratée particulière, de formule chimique  $REEPO_4 \cdot 1.5 H_2O$  (REE = Dy ou Ho). Leur structure cristallographique est alors orthorhombique.

Une représentation en trois dimensions de la structure de la monazite est donnée à la figure 1.3.



**Figure 1.3 :** Structure cristallographique de la monazite  $\text{REE}^{3+}\text{PO}_4$  [5].

#### 1.3.2.6.3. Propriétés

Les phosphates de terres rares sont réputés pour être très stable physiquement et chimiquement. Ils présentent de ce fait une excellente résistance à l'altération, ce qui en fait d'excellents candidats comme matrices de séquestration des radioisotopes toxiques. Ils sont actuellement très étudiés dans différents laboratoires de recherche sur les déchets radioactifs de haute activité [62].

Leurs principales propriétés physico-chimiques peuvent être résumées dans ce qui suit.

##### a. Stabilité chimique

Les phosphates de terres rares sont réputés pour être très stables chimiquement. Selon R.B. King [63], leur procédé d'extraction met en jeu des attaques acides à chaud très sévères, comme l'altération de la monazite par des fluides cristaux à environ 613 K vers la structure apatitique. D'une manière générale, ces phosphates sont très peu solubles dans l'eau, que ce soit en milieu neutre, acide ou basique. Ils sont encore moins solubles à haute température [64].

Le rôle d'une matrice de conditionnement d'un radionucléide est de confiner l'élément pendant toute la durée du risque, durée liée à la période de désintégration du radionucléide.

La solubilité des phosphates de terres rares dans l'eau varie en fonction de la nature du milieu dans lequel ils sont placés. Le tableau 1.1 donne un aperçu de la solubilité de la monazite dans différents milieux [65].

Selon Cetiner et al. [66], la monazite exhibe plusieurs comportements vis-à-vis de l'eau, en fonction des conditions environnantes.

**Tableau 1.1** : Solubilité de la monazite-(Nd) synthétique de 283 K à 573 K en fonction du pH du milieu [65].

Solubilité minimum (g/L)		
Milieu acide	$1,1 \cdot 10^{-6}$ à 333 K	$2 \cdot 10^{-7}$ à 573 K
Milieu neutre	$1,5 \cdot 10^{-9}$ à 283 K	$3,2 \cdot 10^{-6}$ à 423 K
Milieu basique	$1,0 \cdot 10^{-9}$ à 283 K	$1,0 \cdot 10^{-5}$ à 573 K

*b. Propriétés mécaniques et thermiques*

Peu de travaux concernant les propriétés mécaniques et thermiques de la monazite ou du xénotime existent dans la littérature. Les données les plus récentes à ce sujet sont regroupées dans le tableau 1.2.

**Tableau 1.2** : Propriétés mécaniques et thermiques de la monazite et du xénotime.

Propriété	Valeur	Source
Dureté Mohs	5	[67]
Dureté Vickers (3N)	6- 7 GPa	[49, 68]
Densité	4.8- 5.5, en fonction de la composition atomique [69]	
Resistance à la flexion	100-135 MPa	[49, 68]
Ténacité	$1,4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$	[49]
Conductivité thermique	$1,1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	[67]
Coefficient de dilatation thermique	$10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	[68]
Température de fusion	2072 °C	[68]

*c. Comportement sous irradiation*

Selon Ewing *et al.* [70] et Weber *et al.* [71], les effets des irradiations sur un matériau diffèrent d'un matériau à un autre en fonction du type de rayonnement. Dans le cas de matériaux cristallins, l'irradiation des matériaux provoque principalement deux phénomènes, qui sont :

- 1. Une désorganisation de la structure cristalline par déplacement des atomes sous l'effet de bombardements particuliers.** Ce phénomène est surtout induit par les radiations alpha ( $\alpha$ ), principal mode de désintégration des actinides mineurs. Une désintégration alpha produit trois événements:

- l'émission d'une particule  $\alpha$  de 4 à 6 MeV, qui dissipe la majeure partie de son énergie sous forme d'ionisation. Quelques centaines de déplacements atomiques (dpa) sont créés en fin de parcours.
  - la production d'un noyau de recul de 0.1 MeV, qui dissipe son énergie par collisions élastiques. Plusieurs milliers de déplacements atomiques sont produits sur quelques dizaines de microns. De par sa masse élevée, le noyau de recul est responsable de 96 % des déplacements atomiques lors d'une émission  $\alpha$ .
  - la production d'un noyau d'hélium par la particule  $\alpha$ , qui capture deux électrons en fin de parcours.
2. **Une augmentation de la température.** Si l'on ne considère le comportement sous irradiation d'un matériau cristallin, l'augmentation de la température est bénéfique, car elle permet de recuire les défauts d'irradiations. On parle "d'autoguérison" des dégâts d'irradiations. Les températures de recuit dépendent du matériau. Par exemple, elle est de 373 K pour l'apatite et de 573 K pour la zirconite  $ZrSiO_4$  et la monazite (La, Ce, Y)  $PO_4$  [72, 73].

Les nombreux déplacements atomiques générés par les désintégrations  $\alpha$  ont une influence très importante sur les propriétés physico-chimiques de la matrice. Une amorphisation partielle ou totale (métamictisation) de la matrice cristalline peut se produire [70]. Les énergies de liaison sont moins importantes et la matrice perd en qualité de confinement. Si la diffusion vers l'extérieur de l'hélium est mauvaise, l'accumulation de poches de gaz peut générer l'apparition de microfissures qui réduisent les propriétés mécaniques et augmenter la surface spécifique du matériau, donc les vitesses de dissolution de celui-ci [5].

#### 1.3.2.6.4. Utilisations

La plupart des éléments de terres rares sont extraits des phosphates de lanthanides naturels. Ils sont très utilisés en métallurgie, pour le polissage et la coloration des verres spéciaux, mais également dans les catalyseurs de raffinage du pétrole. Des industries modernes, utilisant la haute technologie, sont également consommatrices de terres rares. C'est le cas de l'industrie informatique, nucléaire, des alliages spéciaux, de la luminescence, des aimants permanents, etc.

#### 1.4. Synthèse des analogues naturels

Différentes méthodes de synthèse sont actuellement à l'étude pour l'obtention des matériaux de confinement de meilleure résistance. Les plus utilisés passent aussi bien par la voie sèche qu'humide. La différence qui existe entre les deux méthodes est que les procédés d'élaboration par voie sèche, dits également procédés métallurgiques "solid state synthesis", présentent des inconvénients liés à la toxicité des poudres au cours de l'élaboration, et aux déchets des poudres toxiques produites. Ce qui n'est pas le cas dans les méthodes humides qui sont des procédés propres, dits "dust-free processes" [74- 76].

Les méthodes humides ont l'avantage de produire des produits plus homogènes et plus purs.

##### 1.4.1. La synthèse par la méthode métallurgique des poudres

L'élaboration des céramiques par la méthode de compactage à sec des poudres, appelée communément "méthode métallurgique des poudres", est une méthode de synthèse par voie sèche, qui comprend trois étapes: le traitement des poudres, la mise en forme et la densification.

Le traitement des poudres est l'ensemble des opérations (broyages, tamisages, homogénéisations) conduisant à l'agglomération des particules. C'est une étape indispensable. En fonction de la nature des matériaux, l'on cherche à obtenir des poudres fines ou plus ou moins grossières [77].

Le procédé de mise en forme transforme le matériau en un produit cru, de caractéristiques spécifiques, ayant une taille, forme, surface contrôlée, densité et microstructure particulière. Le contrôle de la densité et de la microstructure est nécessaire pour l'obtention de performances du produit final. La méthode de mise en forme la plus importante économiquement est le compactage (pressage) à sec en matrice dans un moule, de part la grande variété de formes qu'il autorise et sa bonne reproductibilité [78]. La matière est généralement additionnée de liants et de plastifiants. L'utilisation de liants (polymères à haut poids moléculaire) et d'ajouts organiques lors de l'élaboration de poudres céramiques assure plusieurs fonctions. Le choix d'un liant doit satisfaire à des conditions directement liées au procédé (l'amélioration de la flexibilité et de la rigidité des granules, une densité et une porosité appropriée, un bon comportement à la mise en forme et au déliantage) [79- 81].

La densification comprend deux étapes: le déliantage et le frittage. L'ensemble constitue le traitement thermique de la matrice, et nécessite une étude préalable d'optimisation.

Le déliantage est l'élimination des ajouts organiques (liants et plastifiants) par traitement thermique à une température légèrement supérieure à leur température de l'évaporation, soit environ 873 K. Ces ajouts doivent disparaître avant la fermeture des pores pour éviter l'emprisonnement de gaz, source de défauts de structure.

Le frittage est le processus selon lequel une poudre compactée soumise à un traitement thermique forme un solide cohérent unique.

Le choix des conditions de frittage (densification) joue un rôle très important sur les caractéristiques du matériau. En effet, les propriétés du produit final dépendent du choix du cycle thermique, de l'atmosphère oxydante ou réductrice et de la pression exercée sur la pièce [82].

La force motrice du frittage est la réduction de l'énergie libre de surface du système, qui est obtenue par la réduction de l'aire des surfaces et des interfaces de compactage [78, 82, 83] selon deux processus :

- **Densification:** c'est-à-dire remplacement des interfaces gaz/solide par des interfaces solide/solide d'énergie libre inférieure.
- **Croissance des grains:** c'est la conversion d'un grand nombre de petites particules en un nombre plus faible de grosses particules.

De nombreuses techniques de frittage se sont développées. Nous pouvons citer :

- Le **frittage naturel:** technique peu coûteuse car il s'agit d'une simple cuisson. Elle permet de produire des matériaux aux formes et aux dimensions très variées.
- Le **frittage "sinter HIP":** la cuisson se fait sous légère pression gazeuse (1-100 bars), ce qui modifie l'équilibre thermodynamique du système. Cette technique se développe surtout pour les cermets et les céramiques non oxydes.
- Le **frittage "HP":** cuisson sous pression mécanique uniaxiale facilitant le frittage par activation des mécanismes de fluage. Il s'effectue entre 1773 et 2173 K et permet d'obtenir des pièces à la fois très denses et à grains fins. Il ne permet de traiter que des pièces de formes simples, et la charge applicable est limitée à 30-50 MPa.
- Le **frittage "HIP":** cuisson isostatique, au cours de laquelle on applique une pression gazeuse de 100 à 200 MPa à une enveloppe étanche mais plastique, à haute température, contenant le matériau.

#### 1.4.2. La synthèse par la méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une technique simple, par voie humide, apparue un peu avant le 20<sup>ème</sup> siècle comme un nouveau procédé de synthèse chimique du verre. Elle permet de

synthétiser des matériaux en suivant un mode opératoire simple, consistant à réaliser une solution stable (i.e. le sol) qui contient des précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimension (i.e. le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [84, 85]. Le gel obtenu, constitué d'hydroxydes polymétalliques est filtré, séché, mis en forme et fritté pour obtenir le produit final.

C'est un procédé qui permet d'obtenir des matériaux homogènes à l'échelle atomique, ayant une grande pureté. Le procédé sol-gel permet d'obtenir des matériaux de tailles granulométriques très fines et une répartition homogène de l'ensemble des éléments. Les poudres obtenues par sol-gel sont très réactives [86- 89].

En général les composés élaborés par voie sol-gel nécessite des températures de frittage plus basse que celles utilisées par exemple dans le procédé par voie sèche [86].

La méthode sol-gel requiert le contrôle de beaucoup de paramètres lors de la synthèse, tels que : la nature des réactifs, leur concentration, la température et le pH de la solution, la vitesse d'addition des réactifs, le temps de maturation du gel, et enfin la nature du milieu, aqueux ou non (éthanolique) [49].

Les avantages de cette méthode de synthèse sont donc la pureté et l'homogénéité des produits par rapport aux méthodes sèches de synthèses, ainsi que la sécurité lors de sa mise en œuvre, car elle ne produit pas de dispersion de poudres (par rapport à la méthode sèche). Ses inconvénients consistent en la lenteur du procédé et les difficultés liées à sa mise en œuvre (montages difficiles à réaliser, précision des débits, températures, etc.).

La synthèse par précipitation en solution aqueuse des phosphates de terres rares peut être réalisée à partir de nombreux précurseurs de lanthanides et de phosphore. Les réactifs de départ peuvent être des nitrates ou oxydes de terres rares, ainsi que des phosphates alcalins tels que  $K_2HPO_4$  ou des phosphates d'ammonium ( $NH_4H_2PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ). Ces synthèses donnent en général des phosphates de terres rares hydratés. Cependant, la forme anhydre peut être obtenue en contrôlant certains paramètres de synthèse. Ainsi, Hikichi *et al.* [60] ont synthétisé la monazite par précipitation à partir de solutions de chlorures de terres rares et d'acide phosphorique, maintenues durant plusieurs jours au-dessus de 323 K, à pH très acide.

### 1.4.3. Les méthodes particulières de synthèse

#### 1.4.3.1. Méthode des sels fondus

Cette méthode repose sur le principe de mettre en solution les réactifs dans un sel fondu, au dessus de son point de fusion. Le mélange réactionnel est recuit au dessus de la température de fusion du sel. La réaction se fait dans un creuset inerte, recouvert d'une feuille de métal noble, afin de limiter l'évaporation du sel.

Après réaction, le sel est récupéré en le dissolvant dans un milieu où il est soluble, afin de le séparer du produit. On peut utiliser à cet effet, une solution de NaCl, dans laquelle est plongée une sonde à ultra-sons, qui accroît le processus de dissolution du sel. Les poudres du produit sont récupérées par filtration et lavées à l'eau puis à l'éthanol [90].

Cette méthode permet de se rapprocher des conditions de synthèse de certaines apatites naturelles. Des phosphates métalliques à structure apatitique ont ainsi été préparés. On a pu ainsi obtenir des cristaux qui sont le plus souvent mélangés à l'excès de réactifs de départ [91].

#### 1.4.3.2. Méthode par flash combustion

C'est un procédé peu développé par rapport aux méthodes de synthèses courantes. La méthode flash combustion décrite par Arul-Dhas [92] se déroule en deux étapes.

A partir de solutions aqueuses contenant des sels métalliques et une solution de phosphate, il se forme un phosphate hydraté de type rhabdophane. Cette technique met en jeu le phénomène d'auto propagation de la réaction (réaction SHS : Self-propagating High temperature Synthesis). Elle consiste à chauffer très rapidement la solution. L'exothermicité de la réaction apporte la chaleur nécessaire à la synthèse. L'ajout de carbonylazide " $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ " à 673 K va ensuite initier la réaction de transformation de la forme rhabdophane en monazite.

La poudre obtenue par cette technique possède une surface spécifique élevée de l'ordre de  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et une densité environ une fois et demi plus faible comparée à la densité théorique calculée de la monazite [92].

Cette méthode présente plusieurs avantages. Elle permet d'obtenir des produits de haute pureté, de grande surface spécifique, bien cristallisés et dans le cas des phosphates de terres rares, directement de forme anhydre comme la monazite ou le xénotime.

Par ailleurs, elle permet d'obtenir la forme monazite à des températures moindres que celles nécessaires aux synthèses en phase solide, tout en éliminant l'étape de broyage [5].

### 1.4.3.3. Méthode de croissance par flux

En anglais, cette méthode est dite "flux growth". C'est la méthode du refroidissement lent et de la nucléation spontanée [93]. Cette méthode est peu différente de la méthode de croissance en solution. La température est plus élevée dans ce cas, et se rapproche du point de fusion du flux (solvant). Ce dernier peut être un métal, un oxyde, un hydroxyde ou un sel. Cependant, des mélanges eutectiques, tels que ceux des diagrammes binaires (PbO-PbF<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>, etc.) ou ternaires, sont préférables car ils ont une température de fusion plus basse, et ont une viscosité relativement faible. Par exemple, la croissance du garnet Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> est réalisée dans le flux PbO-PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [94].

## 1.5. Caractérisation physico-chimique des analogues naturels

### 1.5.1. Caractérisation physique et mécanique

#### 1.5.1.1. Densités

Afin de caractériser le compactage du matériau synthétisé, on mesure la densité du matériau avant et après frittage. On parle alors de densité crue "**d<sub>c</sub>**" et frittée "**d<sub>f</sub>**" du matériau. Ces densités sont mesurées par la méthode géométrique, à partir des valeurs de la masse et du volume de l'échantillon. Ceci est réalisé par la relation (1. 1).

$$d_{c/f} = \frac{m}{V} \quad (1. 1)$$

où : m est la masse de l'échantillon exprimée en kg et V : le volume de l'échantillon (m<sup>3</sup>) [95].

#### 1.5.1.2. Dureté

La dureté d'un matériau est une propriété mécanique fondamentale. L'essai de dureté permet de caractériser la résistance du matériau.

Ainsi, selon la forme du pénétrateur (sphère, pyramide ou cône) on distingue trois types d'essais de dureté, qui sont : l'essai Brinell, Vickers ou Rockwell, respectivement [96].

Le pénétrateur est appliqué progressivement en exerçant une force *F* sur la surface de l'échantillon. Il est maintenu pendant un temps précis. Si le matériau est plastiquement déformable, une empreinte de surface latérale *S* et de profondeur *e* subsiste après retrait de la charge [97].

La dureté "H" s'exprime par le rapport de la force sur la surface projetée de l'empreinte :

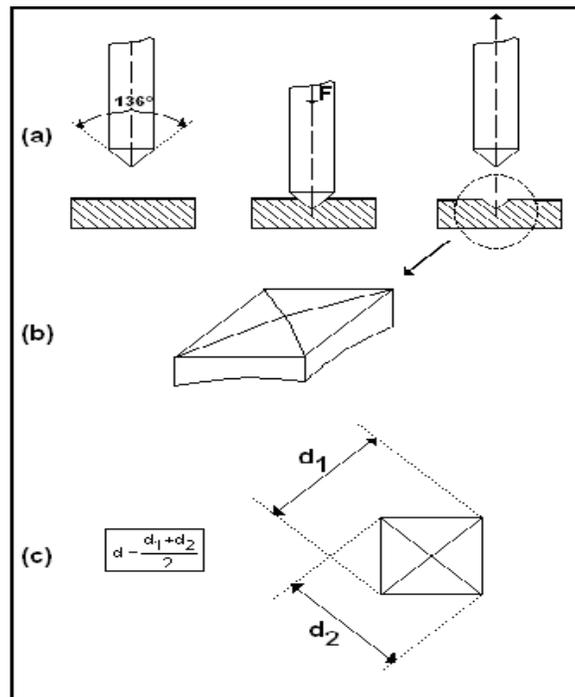
$$H = \frac{F}{s} \quad (1.2)$$

Dans cette étude, l'essai Vickers est effectué tel que défini dans la norme AFNOR A 03-154 [98]. La dureté Vickers HV, qui est le quotient de la charge d'essai  $F$  (en Newtons) par l'aire de l'empreinte de diagonale  $d$ , c'est-à-dire [96] :

$$HV = \frac{2 F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g d^2} \quad (1.3)$$

avec,  $g$  : accélération de la pesanteur (9.8066 N).

Cette dureté est faite avec une pointe pyramidale normalisée en diamant, de base carrée, et d'angle au sommet entre face égal à  $136^\circ$ . On mesure les deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  de l'empreinte carré à l'aide d'un appareil optique (microscope micrométrique grossissant) lié à la machine afin d'obtenir la valeur  $d$  qui est la moyenne de  $d_1$  et  $d_2$  (voir Fig. 1.4). Le degré de dureté, noté  $HV$ , est ensuite lu sur un abaque, en fonction de la charge appliquée.



**Fig. 1.4** : Mesure de la dureté Vickers.

### 1.5.1.3. Surface spécifique

#### 1.5.1.3.1. Définition

La surface spécifique (aire massique) d'une poudre est la surface développée par gramme de produit. Elle est déterminée par la mesure de l'interface solide-gaz, rapportée à l'unité de masse de l'échantillon mesuré ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

Selon la surface prise en compte, il est possible de définir :

- *la surface spécifique d'enveloppe*, mesurée par des méthodes de perméamétrie, caractérisant la surface externe des particules.
- *la surface spécifique totale*, mesurée par des méthodes d'adsorption gazeuse, prenant en compte la totalité de la surface développée (surface des pores, rugosité des particules, etc.).

#### 1.5.1.3.2. La méthode "BET" : Brunauer, Emmett et Teller

C'est une technique mise au point par Brunauer, Emmett et Teller en 1938 [99] et utilisée pour évaluer la surface spécifique d'un constituant (poudre) en 4 ou 8 points par adsorption physique d'un gaz (adsorbat) sur la surface du solide [100] à basse température. Elle se fait par mesure de la quantité de gaz adsorbée, correspondant à une couche monomoléculaire [99, 100].

Le gaz adsorbant peut être l'azote (pour des surfaces de particules supérieures à  $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) ou le krypton (pour des surfaces de particules inférieures à  $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Cette technique utilise un gaz vecteur (l'hélium). Cette méthode reflète la morphologie, et donc la complexité éventuelle, d'une surface donnée [101].

Le BET repose sur les trois hypothèses suivantes [102] :

- l'adsorption se réalise en couches multiples,
- la chaleur moyenne d'adsorption de la première couche fixée est différente de celle des couches supérieures,
- la chaleur moyenne d'adsorption de la seconde couche, et des couches supérieures, correspond à la chaleur de condensation des gaz.

L'équation du Brunauer, Emmett et Teller (BET) est la suivante :

$$\frac{1}{V_a \left( \frac{P_0}{P_v} - 1 \right)} - \frac{C_a - 1}{V_m C_a P_0} + \frac{1}{V_m C_a} \quad (1.4)$$

avec :

$P_v$  : Pression de vapeur partielle du gaz de mesure à l'équilibre avec la surface à 77 K (Pa);

$P_0$  : Pression de saturation du gaz de mesure (Pa) ;

$V_a$  : Volume de gaz adsorbé dans les conditions normales de température et de pression (298,15 K et 1,013.10<sup>5</sup> Pa) (L) ;

$V_m$  : Volume de gaz adsorbé qui, dans les conditions normales de température et de pression, produit une monocouche en surface de l'échantillon de poudre (L) ;

$C_a$  : Constante sans dimension en rapport avec l'enthalpie d'adsorption du gaz en surface de l'échantillon de poudre.

La surface spécifique est calculée selon l'équation suivante :

$$S = \frac{V_m N a}{m 22.4} \quad (1. 5)$$

avec:

$N$  : Nombre d'Avogadro (6,023. 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>) ;

$a$  : Section effective d'une molécule du gaz de mesure (m<sup>2</sup>) (0,162. 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup> pour l'azote et 0,195. 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup> pour le krypton) ;

$m$  : Masse de la prise d'essai (g) ;

22,4 : Volume occupé par le gaz de mesure dans les conditions normales de température et de pression (L).

### 1.5.2. Caractérisation microstructurale

#### 1.5.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse non-destructive, universellement utilisée pour identifier les phases minérales cristallines des matériaux, et ce par comparaison avec un fichier de référence, issu d'une banque de données comportant actuellement 69500 composés. Ces données sont dites fiches J.C.P.D.S pour "Joint Committee for Powder Diffraction Studies" [103- 108].

La DRX ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, minéraux, etc.), et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en

plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées " $h, k, l$ " dans un système de repérage de l'espace.

Le phénomène de diffraction se produit sur les plans cristallins d'un composé solide [107]. Le faisceau monochromatique de rayons X arrive sur la poudre disposée sur un petit support, constitué d'un petit capillaire ou d'une lame mince spéciale.

L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux présents dans le solide, certains vont présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon un angle précis, appelé angle de Bragg (voir Fig. 1.5). Cette théorie a été élaborée par W. L. Bragg.

La relation de Bragg s'écrit :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1.6)$$

avec :

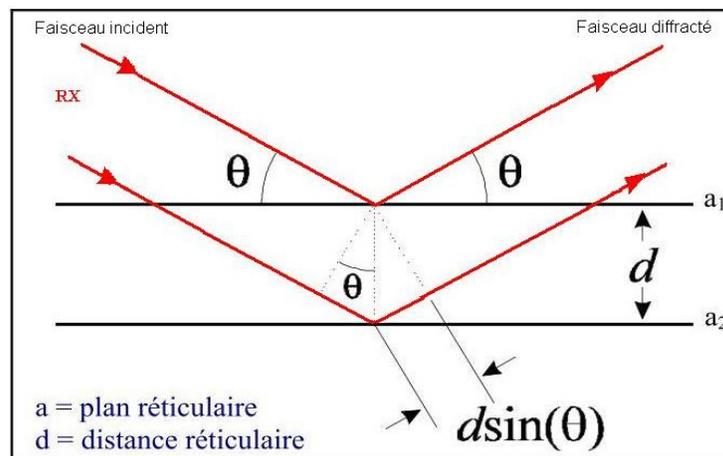
$n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction ;

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé (Å) ;

$d$  : distance réticulaire séparant deux plans cristallins (Å) ;

$\theta$  : angle de Bragg (degré) ;

$hkl$  : indice de Miller désignant la direction considérée dans le cristal.



**Fig. 1.5** : Schéma de principe de la diffraction de Bragg.

### 1.5.2.2. Microscopie électronique à balayage [103, 109]

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et une matrice, cristalline ou non. Une image contrastée, appelée micrographie, est obtenue avec des facteurs de grandissement pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de milliers.

Les faisceaux d'électrons secondaires ou ceux rétrodiffusés, sont utilisés pour obtenir une image des échantillons peu conducteurs d'électricité, avec une résolution de l'ordre de 0.01 microns.

L'analyse MEB est souvent associée à la spectroscopie d'énergie dispersive (EDX : Energy Dispersive X-ray Analysis). Un spectre de dispersion en énergie d'un échantillon analysé donne une information quantitative sur la composition chimique de cet échantillon.

Les échantillons doivent être métallisés avant l'analyse. Cependant, cette préparation n'est pas nécessaire avec le microscope électronique à balayage, dit environnemental (ESEM : Environmental Scanning Electron Microscopy).

L'analyse MEB donne des informations sur la microstructure d'un échantillon, en particulier sur les reliefs présents, la morphologie des grains et leur agencement.

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB), aujourd'hui automatisée, permet une caractérisation de très nombreuses orientations de l'échantillon (zones explorées de  $10^4 \mu\text{m}^2$  avec un pas de  $0,5 \mu\text{m}$ ), et apporte des informations microstructurales importantes (désorientations inter et intra granulaires, distribution des joints de grains, localisation des sites potentiels de germination et de croissance des cristaux, etc.).

### 1.5.2.3. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (IR) par un matériau. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, qui peut être solide ou liquide.

Elle repose sur le principe suivant : lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement, et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise à partir de la molécule. Le domaine infrarouge (entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [110, 111].

Pour une molécule de composition chimique et de géométrie structurale données, on peut déterminer les modes de vibration actifs dans l'IR grâce à la Théorie des Groupes. Par conséquent, à un matériau donné va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant son identification.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement IR et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

L'analyse par FTIR reposant sur l'absorption sélective de rayonnement IR, il faut s'assurer d'avoir un échantillon de faible épaisseur. Afin d'éviter la saturation en absorption, le matériau à étudier est mélangé avec du bromure de potassium (KBr), et pastillé en fines pastilles cylindriques. Le KBr n'affecte pas le spectre, puisqu'il n'absorbe pas ou très peu dans ce domaine du spectre électromagnétique [100].

Le spectre FTIR se présente soit en absorption soit en transmission. A chaque pic correspond une énergie particulière, et donc un mode de vibration propre à une liaison chimique donnée.

Dans le domaine de la synthèse des matériaux, la spectroscopie infrarouge est utilisée pour déterminer les types de carbonatation des échantillons après frittage, ainsi que la présence de phases secondaires, telles que  $\text{CaCO}_3$  et / ou  $\text{Ca(OH)}_2$ , difficilement détectables par diffraction des rayons X [112].

L'analyse par spectrométrie infrarouge constitue, donc, un complément utile aux analyses structurales.

### 1.5.3. Comportement sous irradiation

Le comportement sous irradiation des analogues naturels est le même que celui décrit pour les phosphates de lanthanides.

En effet, pour l'étude d'un matériau soumis à une irradiation, et pour lequel on prévoit donc des dommages à long terme, causés par cette irradiation, qu'elle soit interne ou externe, les principaux phénomènes à étudier sont : le gonflement ou l'amorphisation.

En effet, les désintégrations  $\alpha$  ont une influence très importante sur les propriétés physico-chimiques des matériaux. Une amorphisation peut se produire. Si la diffusion vers l'extérieur de l'hélium est mauvaise, l'accumulation de poches de gaz génère l'apparition de microfissures qui réduisent les propriétés mécaniques, et augmentent les vitesses de dissolution de celui-ci.

#### 1.5.4. Caractérisation chimique

##### 1.5.4.1. Détermination de la composition chimique par analyse EDX

Les micrographies déterminées par analyse MEB permettent d'observer les distributions de taille des grains et pores des analogues naturels. Associées à l'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray Analysis "EDX"), les informations recueillies permettent de vérifier la composition chimique des analogues naturels synthétisés.

Le couplage du MEB avec un analyseur en dispersion d'énergie des rayons X (EDX) permet l'élaboration de cartographies de répartition des éléments, et donc de déterminer une analyse chimique qualitative et quantitative des échantillons synthétisés.

##### 1.5.4.2. Etude de la durabilité chimique des analogues naturels : Tests de lixiviation

La lixiviation est une percolation lente d'un solvant (eau, acide, eau de mer, etc.) à travers un matériel, accompagnée de la dissolution des matières solides qui y sont contenues [113]. C'est un phénomène qui s'accompagne de l'entraînement des éléments solubles dans une solution [114].

C'est une technique communément utilisée dans le secteur minier pour récupérer des métaux de valeur (argent, or, cuivre, uranium, etc.) à partir de matériaux géologiques. La solution résultante est le lixiviat et sa composition varie suivant la nature du minerai en question.

Dans le domaine des déchets radioactifs, les tests de lixiviation simulent le comportement à long terme des matériaux de confinement, dans le cas d'un accident radiologique dû à une infiltration d'eau à l'intérieur d'un colis de déchets. En fonction de l'origine de l'événement plusieurs tests de lixiviation existent. Certains sont réalisés en mode statique ou dynamique.

Ils peuvent simuler l'infiltration des colis de déchets par une pluie acide, une eau marine, ou une eau souterraine à l'intérieur d'un site de stockage géologique.

Les paramètres expérimentaux des tests peuvent être le temps, le rapport solide/liquide, la température, le pH du lixiviant, etc. Les temps de contact solide/liquide sont choisis de manière à ce que l'équilibre puisse être atteint.

Les résultats des tests de lixiviation sont indispensables pour l'expertise de sûreté radiologique qui précède tout entreposage de déchets radioactifs. Le comportement à la

lixiviation d'un matériau de confinement dépend des propriétés physiques et chimiques de ce matériau, ainsi que de son milieu environnant.

#### *1.5.4.2.1. Les modes de lixiviation*

D'une façon générale, les tests de lixiviation varient en fonction de la nature des matrices renfermant les déchets, qui peuvent être des analogues naturels, des bitumes, etc. Il existe des tests en modes d'extraction statique ou dynamique effectués dans des conditions atmosphériques ou anaérobiques, ceci en fonction des conditions simulées, qui peuvent être très variées.

Les tests de lixiviation mettent en évidence les altérations subies par les matériaux. Une altération physique typique d'une matrice de confinement au contact de l'eau est le gonflement, qui occasionne la formation de canaux et fissures à la surface du matériau, ce qui a pour conséquence l'accroissement de la surface spécifique exposée au milieu extérieur, et donc l'accroissement des quantités de radionucléides relâchés vers l'extérieur [115].

Globalement, on distingue :

##### *a. La lixiviation en mode statique*

C'est le mode d'extraction le plus employé, de par la diversité des renseignements qu'il fournit sur la nature intrinsèque des matériaux [116]. L'ensemble des tests se fait dans des conteneurs à l'abri de la lumière, dans des conteneurs divers, soit dans des conditions atmosphériques ou dans un milieu contrôlé. Les facteurs influençant la lixiviation sont dans ce cas: le rapport solide/liquide, le temps, le pH du milieu, la température et le potentiel rédox pour le cas des conditions anaérobiques. La plupart des mesures sont effectuées après un temps initial de contact qui avoisine une semaine. Ce temps est appelé temps d'équilibre initial. La durée minimale requise pour une interprétation correcte des essais de lixiviation est d'une année, mais elle peut s'étendre jusqu'à cinq années.

##### *b. La lixiviation en mode dynamique*

Ce mode de lixiviation renseigne sur la capacité de dissolution des matériaux. La plupart des essais connus en mode dynamique sont appliqués sur les bitumes. L'extracteur employé est un dispositif soxhlet, une batterie d'extracteurs en batch ou une colonne d'extraction. Les différents montages peuvent être modifiés dans certains cas, soit pour mesurer des surfaces de contact précises ou pour travailler en milieux agressifs [117].

Le principe de ce mode d'extraction consiste en des rinçages successifs de l'échantillon par un volume donné d'eau déminéralisée. C'est le rapport volumique du volume efficace de l'extracteur à celui de l'échantillon, qui détermine le nombre d'extractions. Généralement, le temps total de l'essai n'excède pas deux mois.

Les paramètres expérimentaux sont : le débit d'écoulement, le temps de remplissage, le pH du lixiviat, la température et le potentiel rédox pour les conditions anaérobiques.

#### *1.5.4.2.2. Les méthodes de lixiviation*

Une matrice de stockage peut être en contact de plusieurs milieux tels qu'un fond marin, l'eau chaude d'un réacteur à eau, une piscine de refroidissement de combustibles et une infiltration d'eaux souterraines argileuses ou d'eaux de pluies acides.

Indépendamment du mode lixiviation, il existe plusieurs méthodes de lixiviation des matériaux de confinement, parmi lesquelles les plus importantes sont :

##### *a. La lixiviation dans l'eau*

Au contact de l'eau, l'altération physique d'une matrice de confinement est le gonflement, qui occasionne la formation de canaux et fissures à la surface du matériau, ce qui a pour conséquence l'accroissement de la surface spécifique exposée au milieu extérieur, et donc l'accroissement des quantités de radionucléides relâchés vers l'extérieur [115]. La lixiviation à l'eau peut se faire en milieu neutre, acide ou basique.

##### *b. La lixiviation en milieu marin*

Pendant, de nombreuses années, les déchets radioactifs ont été enfouis dans les fonds marins. Et cette solution bien qu'abandonnée, a eu des répercussions sur l'environnement. De nos jours, les études de sûreté imposent d'étudier la résistance à l'altération des colis de déchets radioactifs. En effet, un incident où les déchets seraient en contact avec une eau marine a une probabilité d'occurrence qui n'est pas nulle, si ce n'est que par une infiltration d'eau marine lors d'un événement exceptionnel, comme un tremblement de terre.

Des essais sur l'agressivité d'un milieu marin vis-à-vis d'un déchet radioactif existent. Ils permettent d'étudier les mécanismes de dégradation des matériaux, et d'identifier des indicateurs sensibles du niveau de performance des matériaux. La plupart de ces tests se font en milieu salin (tel que KCl), généralement dans l'obscurité et à basse température [118].

*c. La lixiviation en milieu argileux*

L'influence d'un milieu argileux sur la durabilité chimique d'un matériau de confinement se traduit par l'accentuation des phénomènes de rétention des radionucléides [119]. En particulier, on observe :

- Un gonflement ou un tassement des matériaux, qui retarde le contact de l'eau avec le conteneur métallique;
- Les argiles peuvent avoir un effet tampon sur les propriétés chimiques de la solution, en la rendant moins corrosive, en créant, par exemple, des conditions réductrices;
- Les argiles peuvent retarder le relâchement des radionucléides en empêchant le mouvement des formes dissoutes ou colloïdales des radionucléides (limitation de l'écoulement de l'eau et réduction de la vitesse de convection) ou par la sorption des radionucléides sur les surfaces réactives.

C'est à partir de ces données empiriques qu'est né le concept du stockage géologique des déchets radioactifs en milieu argileux.

*d. La lixiviation au micro-onde*

Le test de lixiviation au micro-onde simule le cas d'infiltration d'une pluie acide dans un site de stockage de déchets radioactifs. C'est un test de dissolution du matériau dans des conditions agressives (pH très acide) [120].

Il existe de nombreux protocoles expérimentaux, qui sont des procédures de dissolution de matériaux hautement réfractaires. Chaque protocole est spécifique à un équipement donné. Dans notre cas, nous avons utilisé un test DG-CE-01 dans un réacteur Ethos D. Le lixiviat est un mélange d'acides agressifs  $\text{HNO}_3$ - $\text{HCl}$ - $\text{HF}$ , porté à 503 K, avec une énergie de micro-ondes de 1000 W, appliqué en deux étapes de 15 et 20 minutes.

*1.5.4.2.3. Mise en équation du phénomène : Hypothèse du modèle de diffusion*

La plupart des modèles de lixiviation publiés à ce jour considèrent que le transfert de matière pendant la lixiviation suit principalement un mécanisme diffusionnel avec ou sans réaction chimique [121].

Nous présentons, ci-après, une description brève des phénomènes qui peuvent avoir lieu dans un milieu poreux.

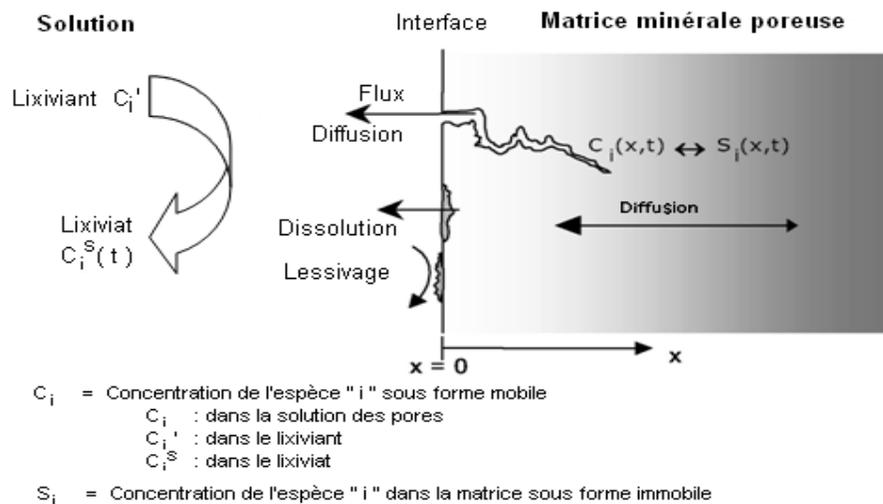
Un milieu poreux dans l'eau peut se trouver sous plusieurs phases. Une phase solide, gazeuse (air dans les pores) et éventuellement liquide (eau des pores). Les espèces chimiques

considérées à la lixiviation sont, initialement, présentes dans la matrice sous forme immobile ou mobile (forme ionique dans l'eau des pores).

Les mécanismes de transfert de matière, qui peuvent avoir lieu pendant les processus de lixiviation et susceptibles d'être modélisés, sont présentés à la figure 6, laquelle représente, en unidimensionnel, les interactions de transport des espèces "i" en fonction de la distance "x" et du temps "t". Les réactions chimiques de transformation entre la phase immobile " $S_i$ " (phase solide) et la phase mobile " $C_i$ " (phase liquide) peuvent être : la précipitation/dissolution, l'adsorption/désorption et l'échange d'ions.

Les mécanismes de transfert des constituants "i" de la matrice vers la solution de lixiviation se répartissent principalement en trois catégories :

- **Dissolution de la surface de la matrice minérale** : la solubilité des espèces de constitution entraîne la dissolution de la surface de la matrice. Ce processus est plus rapide que la diffusion dans les pores de la matrice.
- **Lessivage** : certains matériaux peuvent être couverts par une couche contenant des éléments relativement solubles. Lors d'un premier contact avec une solution de lixiviation, cette couche peut se dissoudre.
- **Diffusion** : lorsque la matrice poreuse est au contact d'une solution, deux phénomènes peuvent se produire :
  1. La diffusion des espèces solubles dans la matrice vers la solution extérieure, du fait des gradients de concentration ;
  2. Une réaction chimique dans la matrice et dans la solution extérieure.



**Fig. 1.6** : Présentation schématique des mécanismes de transfert de la matière [122, 123].

On distingue, donc, deux cas de figures, qui sont : la diffusion avec et sans réaction chimique.

#### a. Diffusion sans réaction chimique

Le gradient de concentration entre l'eau interstitielle de la matrice et la solution de contact crée un transfert d'ions. C'est le phénomène de diffusion.

Un modèle simple et largement utilisé pour décrire le relargage d'espèces solubles mobiles contenues dans les matrices, est le modèle diffusionnel pur (sans réaction chimique). Le transfert diffusif d'une espèce soluble mobile est régi par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1.7)$$

avec :

$D_i$  : coefficient de diffusion effectif ( $m^2/s$ ) ;

$C=C(x, y, z, t)$  : concentration d'une espèce dans la solution interstitielle de la matrice (g/L) ;

$t ; x, y$  et  $z$  : représentent le temps (s) et les coordonnées cartésiennes (m).

Deux principaux types de résolution du modèle sont proposés :

- **Modèle diffusionnel sans épuisement**

- **Démarche de De Groot et Van der Sloot [113]**

Dans le cas du solide semi-fini et monodimensionnel et en considérant la concentration de l'élément  $i$  à lixivier à l'interface solide-liquide nulle après le début de la lixiviation, la solution de l'équation de diffusion s'écrit [124] :

$$C_i(x, t) = C_{0i} \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_i t}} \right) \quad (1.8)$$

où  $C_{0i}$  est la concentration initiale disponible de l'espèce " $i$ " dans la solution interstitielle de la matrice (g/ L) et "**erf**" la fonction erreur définie par une présentation intégrale (voir par exemple, [http :mathworld.wolfram.com/Erf.html](http://mathworld.wolfram.com/Erf.html)).

L'évaluation de  $C_{0i}$  permet alors de déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  ( $D_i$ ).

- **Démarche de Strachan, Barnes et Turcotte [125]**

Cette démarche apporte une solution à l'équation de diffusion de Fick, dans le cas où nous sommes en présence d'éléments très peu solubles (terres rares et actinides vis-à-vis de l'eau, par exemple) confinés dans des matériaux durs et peu poreux, en prenant pour condition aux limites une concentration initiale de soluté nulle dans le lixiviat.

En faisant l'approximation que pour des dissolutions faibles et lentes, en se plaçant à une distance suffisante de la matrice, on élimine les effets de concentration, et donc l'influence des termes des différentielles par rapport à  $x$ ,  $y$ ,  $z$  et  $t$ , on aboutit à une équation donnant la **perte de masse normalisée de l'élément  $i$** , exprimée en  $\text{kg.m}^{-2}$ , qui est :

$$M_i = \frac{C_i V_l}{S_0 F_i} \quad (1.9)$$

avec :

$C_i$  : concentration totale de l'élément "i" lixivié ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;

$V_l$  : volume total de la solution de lixiviation ( $\text{m}^3$ ) ;

$S_0$  : surface initiale de l'échantillon effectivement en contact avec la solution ( $\text{m}^2$ ) ;

$F_i$  : fraction massique de l'élément "i" dans l'échantillon solide.

Le taux de lixiviation de l'élément  $i$ ,  $\tau_i$ , exprime la vitesse d'altération du matériau, suite à la dissolution de l'élément  $i$ . Il est déduit de l'évolution en fonction du temps de la perte de masse élémentaire normalisée de l'élément  $i$ .

$$\tau_i = \frac{\partial M_i}{\partial t} \quad (1.10)$$

Le taux de lixiviation de l'élément  $i$  en fonction du temps moyen de chaque intervalle mesuré à partir du début de la lixiviation est donné par l'expression :

$$\tau_i = \frac{m_i}{F_i S_0 \Delta t} \quad (1.11)$$

avec :

$m_i$  : masse (kg) de l'élément  $i$  lixivié à partir de l'échantillon pendant un intervalle de temps  $\Delta t$  ;

$F_i$  : fraction massique de l'élément  $i$  dans l'échantillon;

$S_0$  : surface initiale de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ).

Le taux de lixiviation est exprimé en ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ), mais dans la plupart des cas le temps est converti en jours pour des raisons de commodités liées à la nature des tests. Le taux de lixiviation est souvent exprimé en ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ).

On constate que dans ce cas de figure, la surface initiale  $S_0$  est considérée constante pendant le test de lixiviation. Cette approximation est en accord avec les hypothèses initiales faites au départ, à savoir que pour un matériau dur, peu poreux et contenant des espèces peu solubles, le taux de gonflement peut être considéré négligeable.

De toutes ces données, on peut facilement déduire le coefficient de diffusion  $D_i$  de l'espèce  $i$ , qui est :

$$D_i = \frac{C_i V_i}{\tau_i \Delta t^2} \quad (1.12)$$

Cette approche de Strachan, Barnes et Turcotte du modèle de diffusion sans réaction chimique est la mieux adaptée à l'étude de la lixiviation en modes statique et dynamique des matrices inertes IMF. Elle a été utilisée avec succès par beaucoup d'auteurs pour étudier la lixiviation de matrices minérales pour le confinement des actinides et d'autres métaux lourds toxiques [117, 126].

- **Modèle diffusionnel avec épuisement**

L'approche unidimensionnelle en milieu semi-infini ne permet pas de prendre en compte l'épuisement au cœur du solide. A cet effet, des modèles tridimensionnels ont été développés par certains auteurs.

Barna [127] a développé un modèle tridimensionnel, à partir de l'épuisement des matrices monolithiques en un seul test. Un logiciel élaboré à partir de ce modèle permet par comparaison des résultats expérimentaux et simulés d'accéder aux paramètres  $C_{0i}$  et  $D_i$  optimaux.

Banba [128] et Andrad et al. [129] ont utilisé ce même modèle en tenant compte de l'effet de surface sur la diffusion. Deux coefficients de diffusion en zones de surface et intérieure ont été considérés. Ceci a permis de corriger les différences rencontrées entre les données expérimentales et simulées.

D'une façon générale, le modèle diffusionnel pur, largement utilisé dans l'interprétation des procédures de lixiviation [130], ne décrit correctement que le transport

d'espèces sans interaction physico-chimique avec la matrice. C'est pour cette raison que des modèles de diffusion avec réaction chimique ont été développés.

**b. Diffusion avec réaction chimique**

Pour les espèces dont la solubilité est sensible au contexte chimique, le relargage dépend des phénomènes physico-chimiques dans la matrice. Dans ce cas, un modèle diffusionnel avec réaction chimique doit être considéré. Deux approches de modélisation sont rencontrées :

- **Modèle à front de solubilisation**

Ce modèle est utilisé dans le cas de relargage d'une espèce peu soluble, sans prendre en compte le couplage avec les autres espèces. Deux zones sont distinctes dans la matrice: une zone où le solide est en équilibre avec l'eau des pores et une zone de dissolution totale. Elles sont séparées par un front de dissolution.

La solution analytique du problème à frontière mobile pour un milieu semi-fini est donnée par l'expression [131] :

$$C_i(x,t) = B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad (1.13)$$

où :  $B_i$  est une constante qui se calcule avec  $C_i(x,t)$  à la saturation,  $S_{0i}$  la concentration initiale de l'espèce sous forme solide en soluté dans la matrice et  $D_i$  son coefficient de diffusion.

- **Modèle couplé diffusion / réaction chimique**

Ce modèle repose sur le principe de la conservation de la masse. Lorsqu'une espèce est initialement présente à l'équilibre sous deux formes, immobile "S" et mobile "C", un terme de production/ disparition est rajouté à l'équation de diffusion de Fick [124], qui devient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial S_i}{\partial t} \quad (1.14)$$

ou :

Taux d'accumulation = Transport par diffusion - Terme de réduction / disparition

avec :

$C_i = C_i(x, y, z, t)$  : concentration de l'espèce  $i$  sous forme mobile ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;

$S_i = S_i(x, y, z, t)$  : concentration de l'espèce  $i$  sous forme immobile ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;

$D_i$  : coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Selon la cinétique de réaction, deux cas sont possibles :

- **Réaction chimique instantanée**

Si la réaction de l'espèce  $i$  est rapide par rapport à sa diffusion, l'équilibre local est considéré. C'est le cas par exemple de l'adsorption. L'équilibre est représenté par l'isotherme d'adsorption linéaire  $K_{di} = S_i/C_i$ , et le terme de production/ disparition  $(\partial S_i/\partial t)$  s'écrit :  $K_{di} \cdot \partial C_i/\partial t$

- **Réaction chimique lente**

Si la réaction chimique de l'espèce  $i$  est lente par rapport à la diffusion, les cinétiques de production / disparition de la forme mobile doivent être prises en compte. Une équation cinétique souvent utilisée est :

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = K_i (C_i - C_{isa}) \quad (1.15)$$

avec :

$C_{isa}$  : concentration de l'espèce  $i$  à l'équilibre thermodynamique ( $\text{kg. m}^{-3}$ ) ;

$K_i$  : constante cinétique ( $\text{s}^{-1}$ ).

La résolution de cette équation nécessite la connaissance de la concentration de l'espèce  $i$  à l'équilibre de précipitation / dissolution  $C_{isa}$ . Celle-ci peut être déterminée soit en simplifiant l'état d'équilibre local et en supposant l'électro-neutralité de la solution des pores ; soit en utilisant les courbes expérimentales de la solubilité obtenues en faisant varier le pH d'extraction.

Il existe de nombreuses méthodes de résolution de l'équation (15). Certaines approches tiennent compte ou non des précipitations de phases n'existant pas initialement dans le milieu. Les travaux de Imyim [62] font la synthèse d'un grand nombre d'approches de

résolution de cette équation, que nous n'avons pas développées ici, car elles ne sont pas adaptées au cas des matrices inertes étudiées.

### *c. Lixiviation de la monazite*

Sur la base des données bibliographiques et avec l'aide de spécialistes des déchets nucléaires, nous avons choisi pour cette étude d'appliquer les tests suivants :

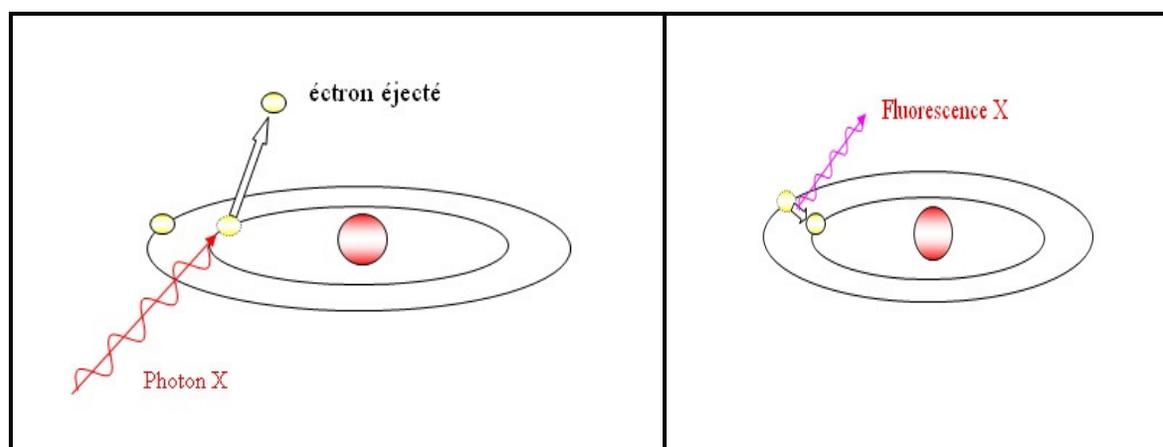
- Un test de lixiviation en mode statique, employé par les laboratoires d'études des actinides mineurs. Il est effectué dans des bouteilles fermées, à l'abri de la lumière et à différents pH : 1, 4 et 7.
- Un test statique en milieu marin simulé.
- Un test de lixiviation statique en milieu argileux.
- Un test dynamique aux micro-ondes.

L'évolution de la concentration en éléments lixiviés, au cours du temps est quantifié et le modèle diffusionnel est appliqué pour l'ensemble des tests, à l'exception du test aux micro-ondes, agressif, qui fait intervenir des phénomènes plus rapides, et donc ne répond pas à ce modèle.

Les eaux de lixiviation sont analysées pour la plupart en spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF). De façon générale, l'évolution de la lixiviation est suivie par rapport au relargage de l'élément simulateur des actinides, qui est le cérium.

#### *1.5.4.2.4. Analyse quantitative des lixiviats : Spectrométrie de fluorescence des rayons X*

La spectrométrie de fluorescence des rayons X à dispersion de longueurs d'ondes (WD-XRF) est une technique d'analyse multi-élémentaire non destructive qui permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide. Son domaine d'investigation, s'étend du Bore (N.at.=5) à l'Uranium (N.at.=92), à des concentrations atteignant quelques ppm à 100% [132]. Elle présente les avantages suivants : une préparation simple des échantillons, la rapidité des analyses, ainsi, qu'une bonne reproductibilité [132].



**Fig. 1.7 :** Représentation schématique du phénomène de fluorescence des rayons X.

Elle est basée sur le principe suivant. L'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau de rayons X (primaires) qui excite chaque atome des différents constituants, ce qui se traduit par un arrachement d'électrons au cœur des atomes (près du noyau). L'atome se retrouve donc ionisé. Un électron d'une couche périphérique va venir combler la place de l'électron éjecté. Cet électron (électron secondaire) va perdre de l'énergie, qui va être émise sous la forme de photon (rayons X), ayant une énergie qui leur est propre, et donc caractéristique. C'est cet effet photoélectrique, qui conduit au phénomène de "fluorescence". La figure 1.7 est une représentation schématique de ce phénomène.

## 1. 6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons brièvement rappelé les différents types existants de déchets nucléaires ainsi que les méthodes spécifiques utilisées pour leurs confinements.

Le rôle particulier joué par les analogues naturels dans la gestion des déchets radioactifs de haute activité à vie longue a été discuté en détails. En effet, le concept d'analogue naturel a été clairement défini. En outre, les diverses sortes d'analogues naturels ont été répertoriées, en détaillant leurs propriétés intrinsèques ainsi que leurs rôles spécifiques en tant que matériaux de confinements adaptés au radionucléide considéré. Parmi tous les analogues naturels, nous avons insisté sur les phosphates de lanthanides et en particulier les monazites à cause de leurs bonnes propriétés spécifiques de durabilité chimique.

Les différentes méthodes de synthèse des analogues naturels ont été présentées dans ce chapitre en insistant sur les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons discuté de l'importance de la caractérisation physico chimique des analogues naturels. Nous avons également décrit, de manière générale, les différentes techniques expérimentales permettant la caractérisation physique (dureté, densité, ...), microstructurale et chimique. Le phénomène de lixiviation a été traité en détails, montrant ainsi l'importance des tests de lixiviation qui sont primordiaux pour l'étude de durabilité chimique des analogues naturels. En effet, dans le domaine des déchets radioactifs, les tests de lixiviation simulent le comportement à long terme des matériaux de confinement dans des conditions particulières (accident radiologique, infiltration des colis de déchets par une pluie acide, une eau marine, ou une eau souterraine à l'intérieur d'un site de stockage géologique).

Dans ce travail, nous avons adopté la méthodologie suivante.

Une matrice de stockage de déchets radioactifs, de type monazite, de formule chimique :  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$  sera synthétisée par voie sol-gel. Cette composition chimique a été choisie après une recherche bibliographique sur les nouveaux matériaux de ce type. L'analyse DRX est nécessaire pour confirmer la réussite de cette synthèse.

Le minéral obtenu doit être caractérisé par ses propriétés physico-chimiques.

La mesure de la densité du matériau et de sa dureté, devront permettre de vérifier sa résistance mécanique à l'altération. L'observation par MEB et l'analyse BET (surface extérieure) permettent d'étudier la porosité du matériau. La caractérisation microstructurale s'effectue par analyses DRX et MEB, tandis que l'EDX permet d'obtenir la composition chimique de la molécule.

Plusieurs tests de lixiviation de matériaux de confinement de déchets radioactifs devront être entrepris. Des tests statiques en milieu neutre, acide, en présence d'argile et en milieu simulateur d'un fond marin, seront appliqués. Un test agressif au micro-onde, simulant un accident radiologique en cas d'infiltration de pluies acides dans un site de stockage, sera également effectué.

Les résultats de cette étude ainsi que tous les détails de l'aspect expérimental de ce travail font justement l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

*Partie 2 :*

*SYNTHESE ET  
CARACTERISATION  
DE LA MONAZITE*

## 2.1. Introduction

Dans cette étude, nous avons entrepris de mettre en œuvre la méthode de synthèse par voie sol-gel, décrite par J.-M. Montel *et al.* (2002) [133], afin de synthétiser une monazite qui est une matrice potentielle pour le conditionnement des actinides mineurs tri et tétravalents, à base d'yttrium et de gadolinium, chargée au cérium. Le cérium (Ce) est un simulateur d'actinides. Le protocole choisi a été cependant modifié pour obtenir une forme compactée du matériau.

Après la synthèse du matériau désiré, différentes caractérisations vont être réalisées afin de confirmer le bon déroulement de la synthèse et d'essayer de voir la compatibilité des multiples voies de caractérisations.

## 2.2. Synthèse de la monazite

Ce chapitre présente en détails le protocole de synthèse par voie sol-gel, de la formation du gel, à celle de la poudre, ainsi que la réalisation des pastilles de  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$  dopées au cérium, et du frittage conduisant au produit final.

### 2.2.1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental de synthèse est schématisé à la figure 2.1. Le dispositif expérimental utilisé est représenté à la figure 2.2.

La procédure comprend la préparation de solutions de réactifs, en pesant chaque produit commercial, de manière à respecter la stœchiométrie de la formule de départ, à savoir 0.1 ; 0.1 ; 0.4 et 0.4 ; respectivement pour les éléments : Yttrium, Plomb, Cérium et Gadolinium. Les quantités de réactifs initiaux sont calculées tel que la masse finale du produit est de 30 g. L'ensemble des manipulations sont réalisées sous hotte chimique.

On dissout chacun des nitrates :  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Acros Organics, 99.9 %),  $Pb(NO_3)_2$  (Merck, 99.5%),  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Acros Organics, 99.5%) et  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich, 99.99%) dans 50 ml d'acide nitrique (Fluka A.G. p.a,  $d=1.40$ , 65%). L'acide o-phosphorique  $H_3PO_4$  (Merck,  $d= 1.71$ , 85%) est dilué dans 50 ml d'eau ultra pure (Aldrich. ACS Reagent). Les solutions obtenues sont maintenues à une température de 4°C pendant 24 h.

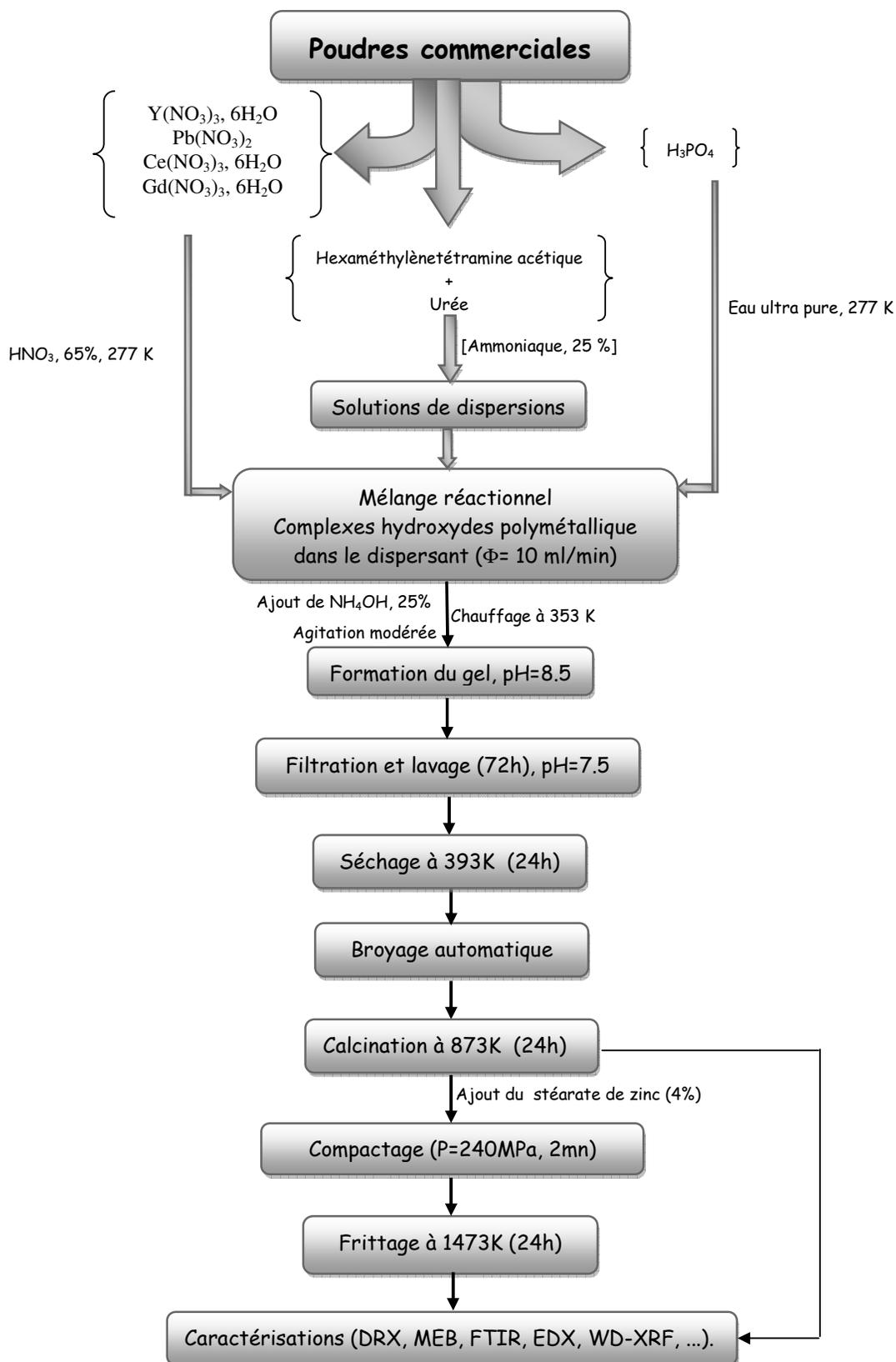
Elles sont ensuite mises séparément dans des ampoules à décanter muni d'embouts d'ouvertures réduites et fixées sur un dispositif vibrant. Ces préparations sont versées goutte à goutte dans un bain agité composé de solutions organiques dispersantes en l'occurrence l'hexaméthylènetétramine acétique HMTA (Fluka, > 99.5%) et l'urée (Sigma, ACS

Reagents). Les dispersants sont préalablement dissous dans de l'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Merck p.a., 25%). Ces deux dernières solutions permettent de favoriser la bonne dispersion des cations métalliques dans le gel.

La gélification est obtenue en augmentant le pH, par addition goutte à goutte de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Le mélange réactionnel devient visqueux et forme des masses poreuses (figure 2.3) de couleur blanche, c'est la formation du gel. Au pH 8, ce dernier est filtré sur un filtre de verre pendant 72 heures. Il est rincé avec de l'eau ultra-pure jusqu'au pH de 7,5. Il est ensuite séché sous air puis dans une étuve modèle Memmert 854 à 393 K afin d'éliminer toute l'eau résiduaire.

Une première calcination à 873 K durant 24 heures est réalisée dans un four à chambre "Carbolite Furnace RHF 1600", afin de faciliter un dégazage des résidus organiques et l'évaporation de l'azote lié. La poudre obtenue est photographiée à la figure 2.4.a.

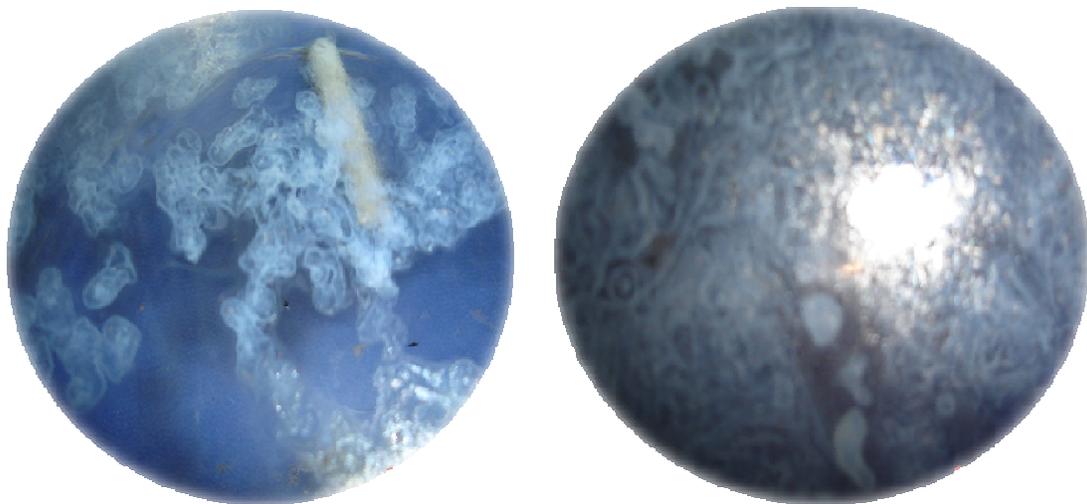
Cette méthode de J.M. Montel *et al.* [133] nous a permis de synthétiser les précurseurs anhydres.



**Fig. 2.1 :** Représentation schématique de la synthèse par la méthode sol-gel de la monazite  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$ .



**Fig. 2.2 :** Schéma type du dispositif réactionnel du sol-gel



**Fig.2.3 :** Formation du gel lors de la synthèse.

Le précurseur ainsi obtenu est réduit en poudre par un broyage dans un mortier en agate automatique de marque Controlab N6 87-60K. Cette étape supplémentaire de broyage/compactage a été introduite au procédé afin d'obtenir un produit compacté.

Avant de réaliser un frittage, la poudre synthétisée est compactée au moyen de 4 % de liant organique, le stéarate de zinc (Sigma Aldrich), en pastilles cylindriques à 240 MPa après optimisation, dans une presse hydraulique uniaxiale, de marque Sodemi RD 20 DE.

Le moule de compactage utilisé est représenté à la figure 2.5.

Les pastilles obtenues sont frittées sous air dans le four à chambre, à 1473 K pendant 24 heures, avec un cycle thermique, tel que les pas de chauffage et de refroidissement sont de : 25 et 15°/ min, respectivement. La figure 2.4.b montre l'aspect d'une pastille de monazite synthétisée.

### *2.2.2. Résultats et discussions*

La réaction par sol-gel a permis d'obtenir un gel blanc uniforme. La mesure de la taille des sphères en début de gélation a donné un diamètre moyen des sphères de 200  $\mu\text{m}$ .

Le frittage à 1473 K a donné un solide dense, qui a été identifié par analyse DRX comme étant une monazite.

Le rendement de la réaction de synthèse est de 77 %. Cette valeur est satisfaisante. Elle montre l'applicabilité du procédé de synthèse utilisée. La perte de masse en rendement lors de la réaction peut être attribuée aux pertes par évaporation en  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$  pendant les traitements thermiques, ainsi qu'aux pertes lors des opérations de lavage/filtration, calcination/broyage, successives et à la formation de la phase secondaire qui est l'oxyde de plomb.

## **2.3. Caractérisation de la monazite synthétisée**

### *2.3.1. Caractérisation physique et mécanique*

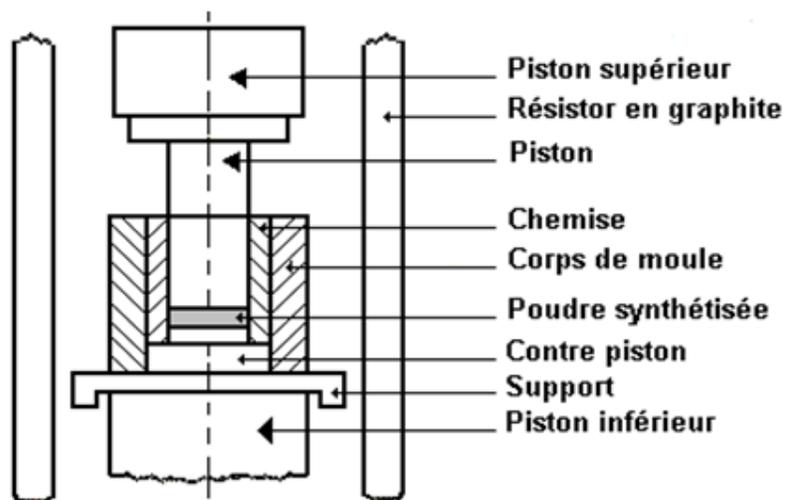
#### *2.3.1.1. Caractérisation morphologique des matériaux*

D'un point de vue morphologique, la poudre avant et après frittage change de couleur de la façon suivante : la poudre séchée après la gélation est blanche, puis devient jaune clair après la première calcination. La pastille de monazite finale est compacte de couleur brun clair.



(a) Poudre calcinée à 873 K

(b) Pastille frittée à 1473 K

**Fig. 2.4 :** Monazite calcinée à 873 K et frittée à 1473 K.**Fig. 2.5 :** Représentation schématique du moule de compactage en pastilles.

### 2.3.1.2. Détermination des densités

#### 2.3.1.2.1. Protocole expérimental

La densité géométrique des pastilles crues  $d_c$  et frittées  $d_f$  sont calculées par la méthode géométrique décrite par la relation (1.1). Cette approche permet de mesurer la propriété macroscopique d'un échantillon solide, qui repose sur le concept classique du rapport de la masse de l'échantillon au volume géométrique de celui-ci.

Compte tenu du fait que nos échantillons présentent une forme cylindrique, la valeur des densités déduites est une valeur précise, représentative de la valeur réelle.

Le volume est obtenu d'après le calcul des dimensions des pastilles, à l'aide d'un pied à coulisse.

#### 2.3.1.2.2. Résultats et discussions

Pour des pastilles de diamètre  $\Phi$  et de hauteur  $h$ , les résultats calculés de la densité crue  $d_c$  et frittée  $d_f$ , de la monazite synthétisée sont donnés au tableau 2.1.

Les valeurs obtenues pour la densité sont représentatives de la monazite (voir tableau 2.1). La densité  $d_c$  est inférieure à celle obtenue par Montel *et al.* (2006) [134], qui ont trouvé une densité crue de  $3500 \text{ kg/m}^3$  pour une pression de compactage de 100 MPa. Ceci peut être expliqué par la composition chimique de la monazite qu'ils ont synthétisée,  $(\text{Ca}_{0,092}\text{Th}_{0,092}\text{Ce}_{0,089}\text{La}_{0,727})\text{PO}_4$ , qui contient des atomes plus lourds, comparés à ceux de la présente composition chimique de la monazite.

Par contre, la densité  $d_f$  est légèrement plus basse que celle trouvée par ces mêmes auteurs, qui observent une croissance de la densité avec la température de frittage (de  $4860$  à  $5110 \text{ kg/m}^3$ , pour des températures allant de  $1623$  à  $1773 \text{ K}$ ).

Si l'on tient compte de la température de frittage que nous avons choisi ( $1473 \text{ K}$ ), qui est inférieure à celle employée par Montel *et al.* (2006) [134] ( $1623 \text{ K}$ ), on peut dire que nos valeurs sont comparables avec celles données par ces auteurs.

**Tableau 2.1** : Densité crue et frittée de la monazite.

Pastilles	Crue	Frittée
$\Phi$ ( $10^{-3} \text{ m}$ )	14.5	11.2
$h$ ( $10^{-3} \text{ m}$ )	15	8.2
$d_{c/f}$ ( $\text{kg/m}^3$ )	2308	4700

### 2.3.1.3. Détermination de la dureté

Afin de caractériser la dureté des métaux on utilise généralement des essais de résistance à la pénétration. L'essai de résistance à la pénétration employé est l'essai Vickers décrit ci-dessous.

#### 2.3.1.3.1. Protocole expérimental

L'essai Vickers, défini dans la norme AFNOR A 03-154 [98] est réalisé, à l'aide d'une machine universelle de dureté de marque Wolpert, à température ambiante sous une charge 30 N pendant 45 s sur une pastille bien polie sur ses deux faces, au moyen de papier de verre.

#### 2.3.1.3.2. Résultats et discussions

La mesure de la dureté a été caractérisée par sa grande reproductibilité. En effet, nous obtenons des valeurs identiques pour au moins trois mesures successives.

La dureté Vickers moyenne D30 obtenue est de 298 HV. Cette valeur montre que le minéral synthétisé présente une dureté élevée. Le matériau synthétisé a donc une bonne résistance mécanique.

La dureté de la monazite est fortement dépendante des cations dopants, présents dans la molécule (lanthanides ou autres métaux : Ca ou Pb).

Hernandez et Martin (2008) [135] ont également prouvé que le rapport P/Cations influence fortement les valeurs de la dureté de la monazite. En effet, pour une monazite monoclinique  $\text{CePO}_4$ , ayant un rapport P/Ce de 1.07, la microdureté est de 173 HV pour une charge de 9,81 N. Cette valeur est inférieure à celle que nous avons trouvée pour la monazite  $(\text{Y}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{Gd}_{0.4})\text{PO}_4$ , qui est de 298 HV pour une charge de 30 N, le rapport P/Lanthanides étant légèrement plus faible. Cette différence peut être attribuée à la présence de dopants de masses atomiques plus élevées, en particulier le Gd, plus lourd que le Ce et le Pb, confère une certaine dureté au minéral synthétisé.

Par contre, Perriere *et al.* (2007) [136] rapportent des valeurs d'indentations (5 GPa) plus élevées, pour des phosphates de lanthanides  $\text{LnPO}_4$  (avec Ln = La à Gd), comparées à notre valeur (autour de 3 GPa). Nous pouvons expliquer cette différence par l'efficacité du procédé de synthèse en phase solide qu'ils ont employé, qui a donné une meilleure microstructure comparée à celle de la monazite synthétisée dans la présente étude.

#### 2.3.1.4. Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T.

##### 2.3.1.4.1. Protocole expérimental

L'expérimental est réalisé à l'aide d'un appareillage Micromeritics ASAP 2010, USA. Pour cet essai, la pastille frittée a été finement broyée. L'échantillon, d'environ 0,5 g, est préalablement calciné pendant 2 heures à 673 K sous air, dans le but d'éliminer l'humidité résiduelle, ainsi que d'éventuelles impuretés adsorbées à la surface de la poudre, qui peuvent fausser les résultats obtenus. La caractérisation est alors effectuée après dégazage de l'échantillon pulvérulent sous vide à 523 K pendant au moins 4 heures. La valeur de la surface spécifique est obtenue à partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption d'un gaz à la température de l'azote liquide (77 K). Le gaz employé pour cette analyse est l'azote.

##### 2.3.1.4.2. Résultats et discussions

La surface spécifique mesurée est relativement basse ( $0.7067 \pm 0.0089 \text{ m}^2/\text{g}$ ) par rapport aux valeurs trouvées par Montel *et al.* (2006) [134] (0.2 à  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ), qui varient en fonction du traitement subi par les poudres de réactifs. Ceci est donné par le caractère peu poreux de la monazite synthétisée.

Le matériau obtenu est très dur et peu poreux, ce qui indique la formation de bonnes pelletes. Il montre aussi la bonne aptitude des poudres au frittage et à la formation d'agglomérats.

#### 2.3.2. Caractérisation microstructurale

##### 2.3.2.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier "FTIR"

###### 2.3.2.1.1. Protocole expérimental

L'appareillage utilisé dans cette étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type NICOLET 380, monté en transmission. La résolution de l'appareil est de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Le domaine spectral étudié s'étend de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Le traitement informatique des spectres est réalisé à l'aide du logiciel OMNIC [137].

Chaque échantillon est broyé dans un mortier en agate en poudre très fine. Les poudres à analyser sont mélangées à raison de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$  de poudre sèche dans  $10^{-1} \text{ g}$  de KBr (Merck,  $M=119.01 \text{ g/mol}$ ) afin d'éviter la saturation en absorption ou en transmission [100, 138]. Les pastilles sont pressées à 160 KPa dans un moule à pastilles de  $13 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  de diamètre. Ces films sont déposés sur de porte échantillon pour analyse.

### 2.3.2.1.2. Résultats et discussions

Afin de pouvoir comparer les différents spectres d'absorption FTIR obtenus, il est nécessaire de procéder à leur normalisation. Cette procédure est conventionnellement utilisée [139- 141]. Pour ce faire, après correction de la ligne de base, chaque spectre est multiplié par un coefficient, ramenant l'absorbance de la bande  $\delta_3\text{PO}_4$  qui apparaît à  $572\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_3$  étant la fréquence de la troisième bande d'absorption caractéristique du groupement phosphate) à l'unité.

Les figures 2.6 et 2.7 présentent les spectres FTIR obtenus après la calcination du produit à 873 K puis son frittage à 1473 K, respectivement. Ces spectres montrent l'ensemble des modes de vibration des groupements phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$ . La superposition des deux spectres FTIR est représentée à la figure 2.8.

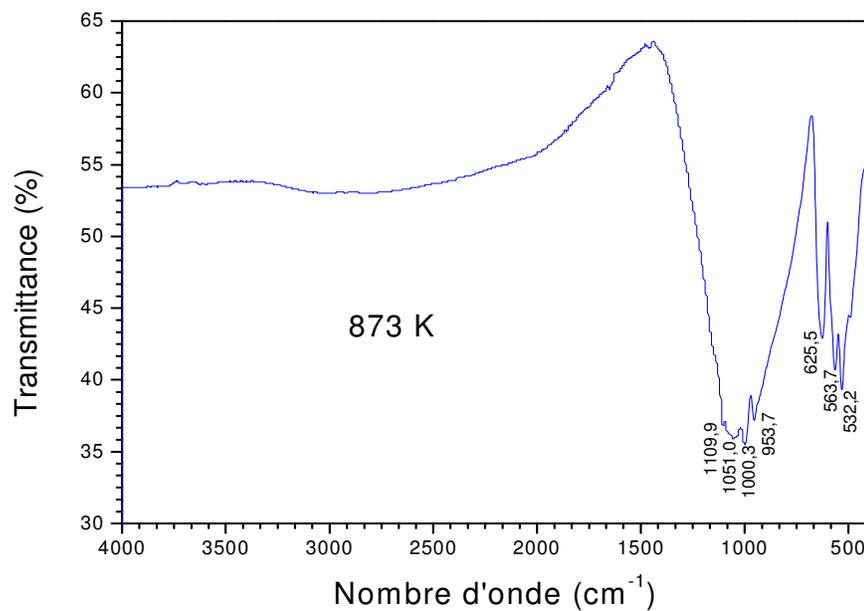
Les nombres d'onde des bandes observées et leurs attributions sont rapportés dans le tableau 2.2. On peut ainsi caractériser le matériau par les modes de vibration qui lui sont propres.

En phase solide, il faut tenir compte de la symétrie du cristal. Le spectre vibrationnel d'un composé cristallin diffère de celui de l'ion libre qu'il comprend sous forme liée [142].

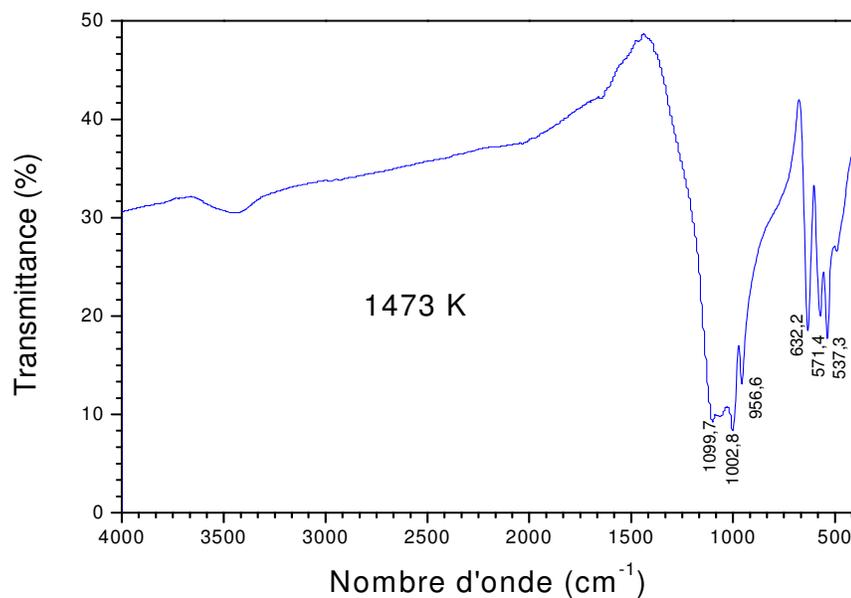
On constate que notre minéral présente les caractéristiques intrinsèques des phosphates métalliques. La monazite analysée par spectrométrie infrarouge se caractérise par des bandes d'absorption relatives aux groupements phosphoriques  $\text{PO}_4^{3-}$  d'où les liaisons P-O, O-P-O et une bande du groupement OH. Cette dernière se présente pour les deux calcinations (873 K et 1473 K). Le produit analysé contient encore des groupements OH provenant de la réaction sol-gel.

Le groupement OH des échantillons calcinés à 873 K et à 1473 K se caractérise respectivement par une bande d'absorption à  $625.5\text{ cm}^{-1}$  et à  $632.2\text{ cm}^{-1}$ .

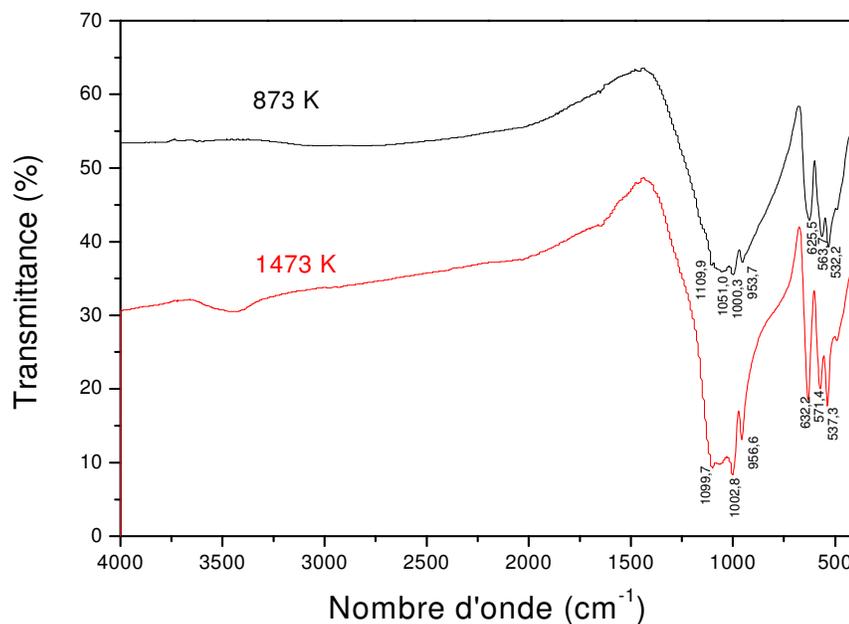
L'effet du champ cristallin est observé par la division de la vibration d'élongation  $\nu_3$ , du groupement phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ , en deux composantes. Le domaine de division s'étend approximativement sur  $50\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes de transmission dans les domaines  $1200-900\text{ cm}^{-1}$  et  $700-450\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux modes  $\delta_1\text{PO}_4$  et  $\delta_3\text{PO}_4$  des groupements phosphate de la monazite. Les bandes d'absorption, apparaissant à  $953.7\text{ cm}^{-1}$  et à  $956.6\text{ cm}^{-1}$ , pour l'échantillon calciné à 873 K et 1473 K respectivement, sont assignées à  $\nu_2\text{PO}_4$ . Ce dernier mode de vibration d'élongation se distingue par un épaulement faible dans le massif de vibration  $\delta_1$ .



**Fig. 2.6 :** Spectre FTIR du produit de synthèse calciné à 873 K.



**Fig. 2.7 :** Spectre FTIR du produit de synthèse fritté à 1473 K.



**Fig. 2.8 :** Spectre FTIR du produit de synthèse après *les traitements thermiques* à 873 K et 1473 K.

Il est nécessaire de remarquer ici que la position des bandes vibrationnelles de transmission peut varier dans un large domaine, et le nombre de ces bandes peut différer selon les cations métalliques présents dans le phosphate. Ces derniers affectent le paramètre de maille du cristal, et affectent par conséquent les énergies de liaisons interatomiques, et donc les bandes vibrationnelles en analyse FTIR. Selon Brandel *et al.* [143], seulement deux modes  $\delta_1$  et  $\delta_3$  sont actifs en infrarouge pour l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ . Il y a donc deux bandes fondamentales, d'énergies  $\delta_1$  et  $\delta_3$ , avec  $\delta_1 > \delta_3$ . Ces deux bandes existent quelque soit les dopants présents dans le phosphate.

**Tableau 2.2 :** Valeurs des nombres d'onde des vibrations de la monazite  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$  et leurs attributions en spectrométrie infrarouge.

Température du traitement thermique	Nombre d'onde $\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Intensité	Attributions
873 K	1101.9-1051.0-1000.5	Fortes, larges	Elongations asymétrique $\nu_1$ (P-O), $PO_4^{3-}$
	953.7	Epaulement	Elongations symétrique $\nu_2$ (P-O), $PO_4^{3-}$
	625.5	Faible	Groupement OH
	563.7- 532.2	Fortes, fines	Déformation asymétrique $\delta_3$ (O-P-O), $PO_4^{3-}$
1473 K	1099.7- 1002.8	Fortes, larges	Elongations asymétrique $\nu_1$ (P-O), $PO_4^{3-}$
	956.6	Epaulement	Elongations symétrique $\nu_2$ (P-O), $PO_4^{3-}$
	632.2	Faible	Groupement OH
	571.4- 537.3	Fortes, fines	Déformation asymétrique $\delta_3$ (O-P-O), $PO_4^{3-}$

### 2.3.2.2. Diffraction des rayons X

#### 2.3.2.2.1. Protocole expérimental

Les échantillons élaborés, sous forme de poudres homogènes ( $\approx 3$  g), déposées sur une lame mince et de porte échantillon, ont été caractérisés par diffraction de rayons X à la température ambiante. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert Pro doté d'un logiciel de traitement des données "X'Pert High Score Software" [144], en utilisant la raie monochromatique Cu-K $\alpha$ 1 du cuivre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), excitée sous une tension de 50 kV et une intensité de 40 mA. Un balayage de 10 à 90° (en  $2\theta$ ) est réalisé avec un pas de 0,015°/s (en  $2\theta$ ) avec un temps de comptage de 1 s par pas. Le temps d'acquisition des spectres est de 5333 seconde.

L'identification des phases a été effectuée par comparaison avec des composés standards répertoriés dans des fiches JCPDS [108]. Ces fiches sont établies et indexées par le Centre International des Données de Diffraction (International Centre of Diffraction Data).

### 2.3.2.2.2. Résultats et discussions

Les diffractogrammes du produit de synthèse calciné à 873 K et à 1473 K sont donnés aux figures 2.9 et 2.10, respectivement. Les fiches JCPDS des standards d'identification sont données en Annexe 1.

Les deux diffractogrammes montrent l'allure des raies de diffraction non évasées à la base, ce qui montre que la microstructure est largement cristallisée. Ceci s'explique par le fait que la surface spécifique de la poudre étant petite, plus la taille des grains est grande plus les raies sont rétrécies. La taille des grains est donc grande, et les raies de diffraction sont ainsi rétrécies.

Le spectre DRX de la calcination à 873 K (figure 2.9) montre que le squelette de la monazite monoclinique commence à se former dès la première calcination à 873 K. La poudre calcinée peut être identifiée par rapport au standard de la fiche JCPDS 32-0386, correspondant au phosphate de gadolinium  $GdPO_4$  [108].

La structure principale de la monazite synthétisée est la structure monoclinique correspondant au standard JCPDS d'un phosphate de terres rares, de type monazite  $SmPO_4$  (JCPDS 01-083-0655), qui est le phosphate de samarium [144]. Ceci signifie que le paramètre de maille de la monazite étudiée  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$  est très proche de celui de  $SmPO_4$ . Le frittage entrepris à 1473 K est donc accompli.

Le rayon ionique équivalent des dopants dans le réseau cristallin est proche de celui du samarium. Et donc, le cristal du minéral étudié diffracte aux mêmes angles que celui de  $SmPO_4$ .

Un produit secondaire a été identifié en fin de synthèse. Il s'agit de l'oxyde de plomb  $Pb_2O_{3,33}$ , correspondant à la fiche JCPDS 01-076-1831 [144]. Ce composé est toutefois minoritaire. L'analyse quantitative de l'intensité relative des pics de diffraction par le logiciel X'Pert High Score montre que le pourcentage de l'oxyde de plomb n'excède pas 6 %.

Malgré les conditions oxydantes de frottage que nous avons utilisées, nous constatons que la phase phosphate est unique, contrairement aux travaux de Bregiroux *et al.* [145]. En effet, ces derniers auteurs rapportent la formation d'une phase secondaire de phosphate de calcium  $Ca_2P_2O_7$  accompagnant la formation du phosphate de plutonium  $(Pu_{1-2x}^{3+}Pu_x^{4+}Ca_x^{2+})PO_4$ .

Nous pouvons conclure sur la réussite de la synthèse de la monazite. Le procédé de synthèse choisi est donc applicable à notre cas précis, où la composition chimique de la monazite choisie est :  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$ .

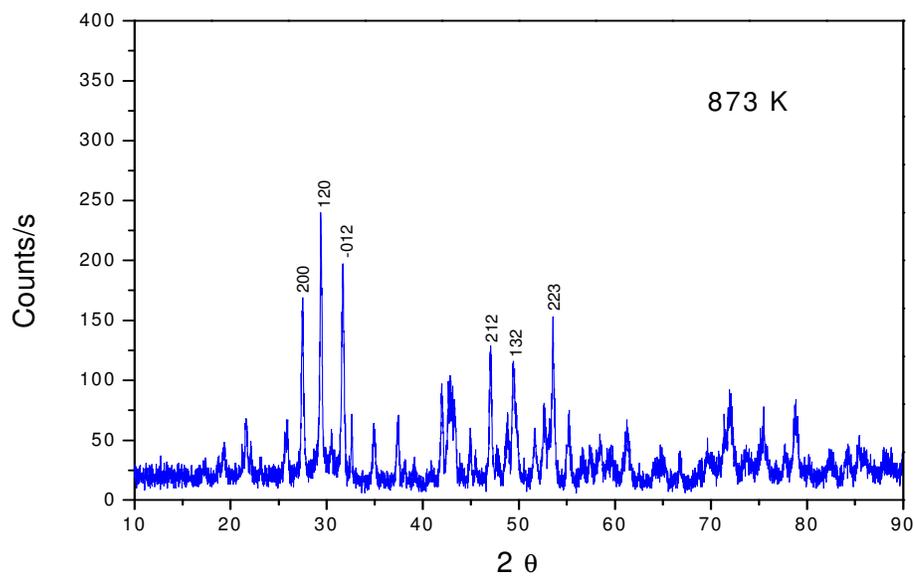


Fig. 2.9 : Diffractogramme de la poudre phosphate de lanthanides calcinée à 873 K.

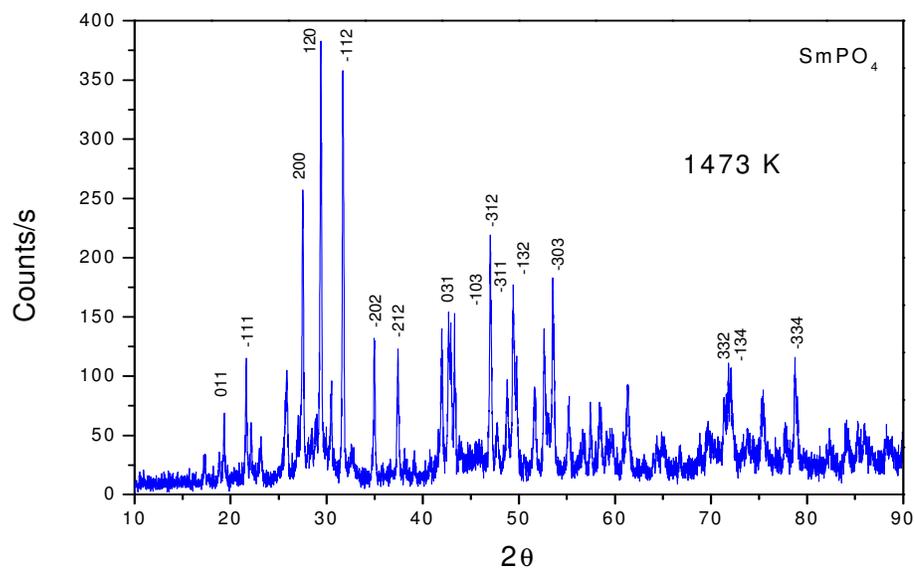


Fig. 2.10 : Diffractogramme de la monazite  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$  synthétisée.

### 2.3.2.3. Microscopie électronique à balayage

#### 2.3.2.3.1. Protocole expérimental

La morphologie et la texture des poudres sont mises en évidence par microscopie électronique à balayage (MEB) au moyen d'un microscope de marque Philips XL 30, muni d'une sonde EDX ESEM FEG. Les observations sont effectuées à la fois sur la poudre calcinée à 873 K, ainsi que sur la pastille finale de monazite, issue du frittage à 1473 K.

#### 2.3.2.3.2. Résultats et discussions

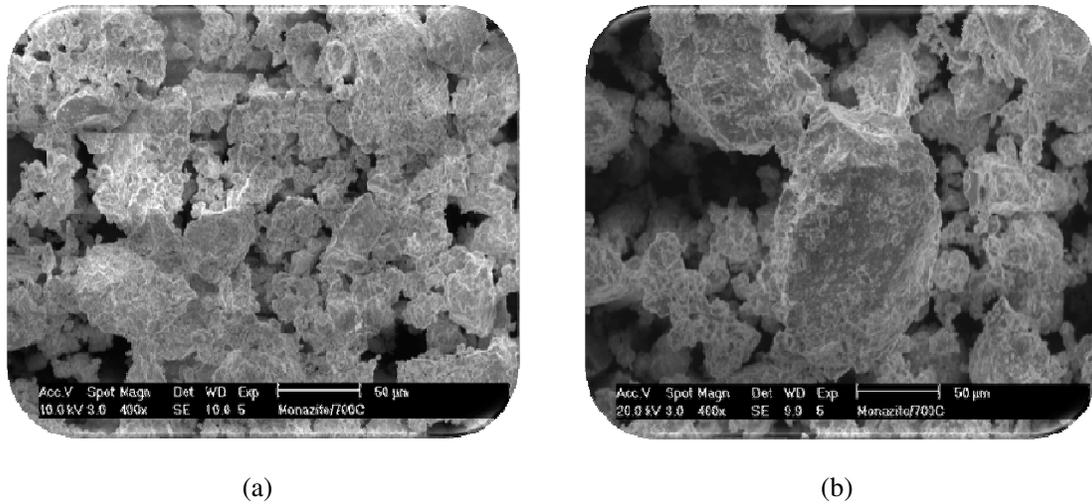
Les micrographies déterminées par analyse MEB nous ont permis d'observer la microstructure, d'étudier la distribution de la taille des grains et pores des échantillons et d'estimer la qualité du frittage. Elles sont représentées aux figures 2.11 et 2.12 respectivement.

Les céramographies de la figure 2.11 montrent qu'après calcination à 873 K, des petites particules sont agglomérées sur des grandes particules, c'est le début du phénomène de densification. Par contre l'aspect compact des échantillons frittés montre une bonne densification par frittage.

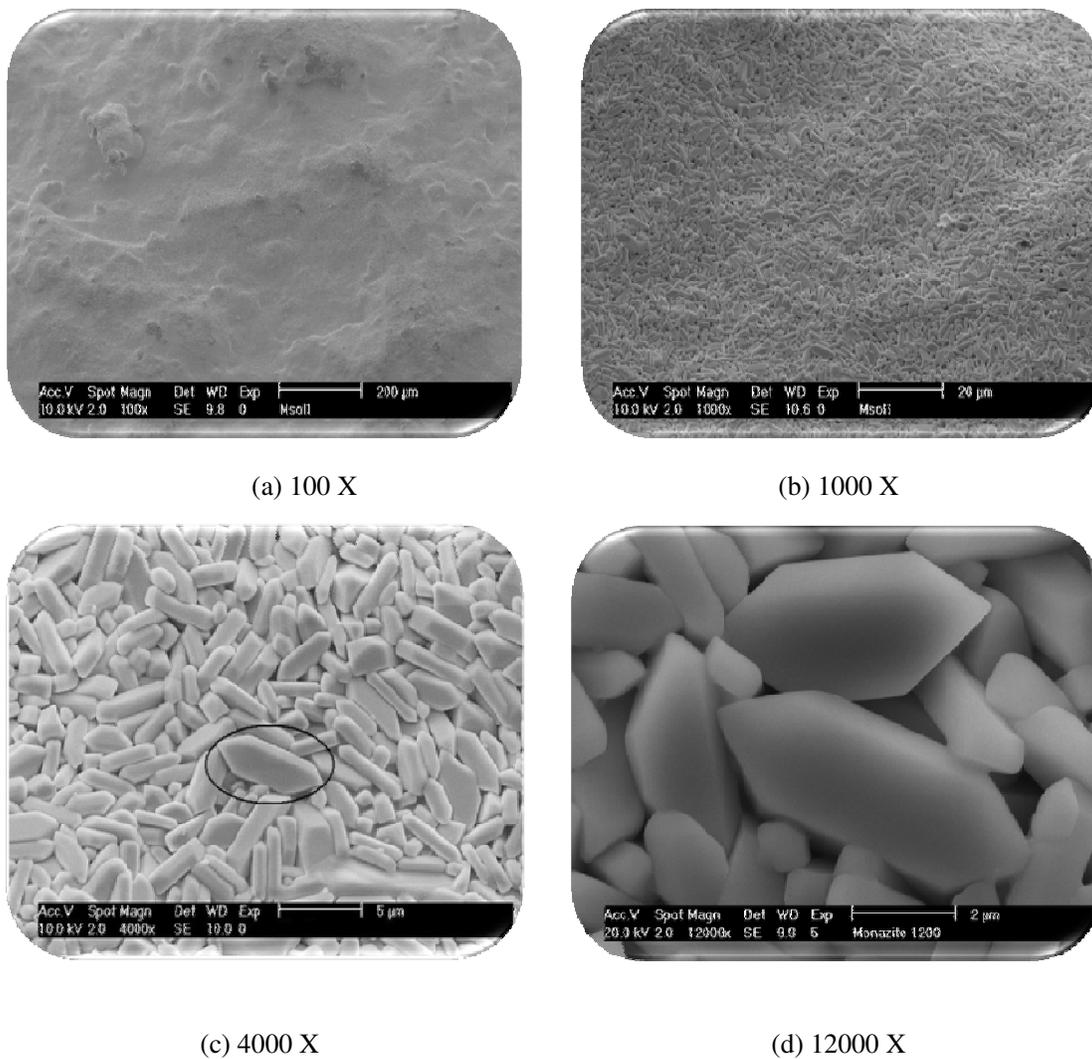
Sur les micrographies de la figure 2.12, les grains marqués montrent une phase monoclinique (grain apparaissant hexagonal encadré à la figure 2.12.c) et une phase secondaire anorthic (grains apparaissant carrés).

La microstructure observée est peu poreuse et la distribution des grains et pores est uniforme. La taille moyenne des grains est de l'ordre de  $4.34 \pm 0.05 \mu\text{m}$ .

L'aspect uniforme des cristaux montre le caractère de la solution solide où les métaux sont bien emprisonnés dans le cristal de la molécule, en particulier le cérium, élément simulant le radionucléide à confiner. Ces résultats sont compatibles avec les résultats obtenus par la technique cristalline DRX et ceux de la littérature [146].



**Fig. 2.11 :** Micrographies de la poudre phosphatée de lanthanide calcinée à 873 K.



**Fig. 2.12 :** Micrographies de la pastille de monazite  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$  synthétisée à différents grossissements.

### 2.3.3. Caractérisation chimique

#### 2.3.3.1. Détermination de la composition chimique du minéral synthétisé par EDX

##### 2.3.3.1.1. Protocole expérimental

L'association du microscope électronique à balayage à l'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray Analysis "EDX") nous a permis de vérifier la composition chimique des matrices frittées. L'analyse quantitative est réalisée en plusieurs zones de la surface du matériau, en prenant des carrés de 1  $\mu\text{m}$  de côté.

Afin d'éviter les chevauchements sur les spectres EDX des pics caractéristiques des éléments analysés, on a choisi différentes raies caractéristiques des émissions des éléments, en utilisant des tensions d'accélération adéquates.

Pour le dosage de l'yttrium, du cérium, du gadolinium, du plomb, du phosphore et de l'oxygène, on utilise des raies suffisamment éloignées l'une de l'autre pour pouvoir distinguer les constituants analysés entre eux. Elles sont représentées dans le tableau 2.3.

**Tableau 2.3 :** Energies caractéristiques des raies d'émission en EDX des atomes de la molécule de monazite [147].

Constituants	Raies	Energies (keV)
Yttrium	$L_{\alpha}$	1.922
Cérium	$L_{\alpha}$	4.839
Gadolinium	$M_{\alpha}$	1.185
Plomb	$M_{\alpha}$	2.342
Phosphore	$K_{\alpha}$	2.013
Oxygène	$K_{\alpha}$	0.525

### 2.3.3.1.2. Résultats et discussions

Un spectre EDX typique de la matrice minérale synthétisée est donné à la figure 2.13. Les résultats de l'analyse élémentaire EDX ont permis la comparaison entre la formule attendue et la formule obtenue expérimentalement de la monazite. Ils sont récapitulés au tableau 2.4.

Les valeurs numériques de la composition finale représentent la valeur moyenne de l'ensemble de six mesures expérimentales. La précision sur les mesures n'excède pas les 3 %.

Les résultats du tableau 2.4 ont été donnés après avoir retiré les 6 at.% de la phase secondaire  $Pb_2O_{3.33}$ . On constate que les valeurs calculées pour la composition stœchiométrique de départ et celles mesurées se rapprochent. Ils confirment les résultats de l'analyse DRX, à savoir la formation d'un phosphate.

Les écarts relatifs par rapport à la composition chimique prévue pour la monazite s'expliquent comme suit : les plus grands écarts sur les mesures sont pour les concentrations les plus faibles. En particulier pour le Pb, le diagramme de phase quaternaire du système (Y, Pb, Ce, Gd) étant inconnu, on constate que ce phosphate se sature en plomb à une teneur de 11 at.%.

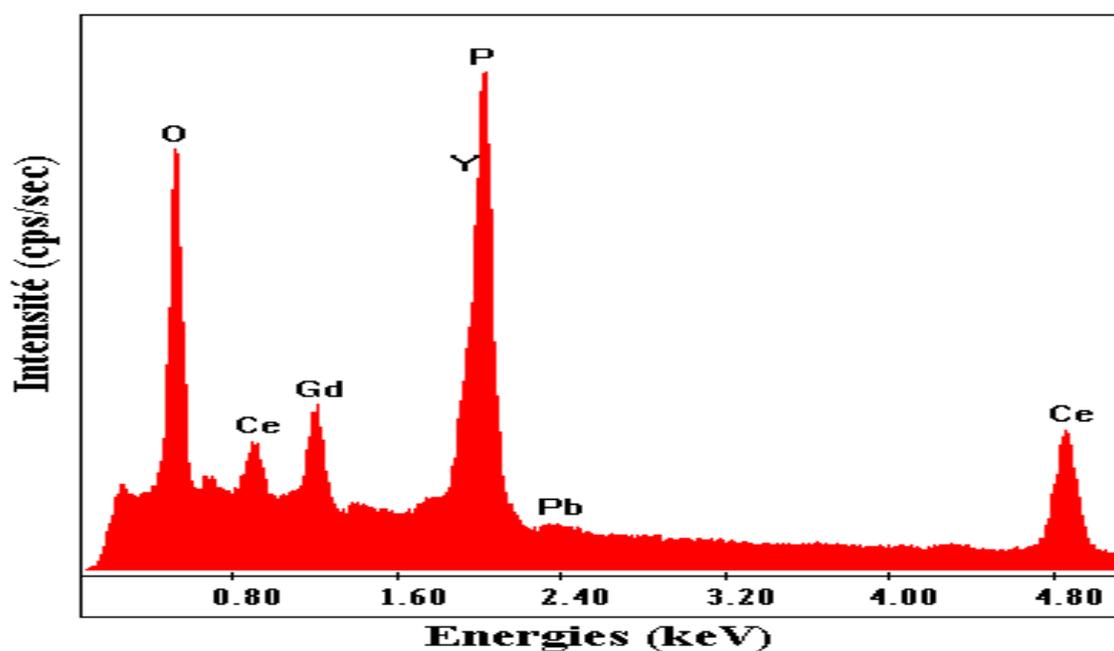


Fig. 2.13 : Spectre EDX de la monazite synthétisée.

**Tableau 2.4** : Analyse EDX de la monazite synthétisée.

Éléments chimique	Y	Pb	Ce	Gd	P	O
Composition calculée (at.%)	10	10	40	40	100	400
Composition mesurée (at.%)	30.08	1.68	34.22	34.08	99.50	412.90
Formule chimique prévue de la monazite	$(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$					
Formule chimique réelle de la monazite	$(Y_{0.3003}Pb_{0.0168}Ce_{0.3422}Gd_{0.3408})P_{0.9950}O_{4.129}$					

Puis, il se forme la phase secondaire  $Pb_2O_{3,33}$ . De plus, le Pb n'est pas un lanthanide. Et donc, son rayon ionique est différent de celui des lanthanides [148]. Il n'est donc apte à former une solution solide avec les lanthanides.

L'écart sur la valeur de la teneur en Pb engendre un écart élevé sur celle de l'Y. Les concentrations atomiques étant relatives, elles influent l'une sur l'autre.

En réalité, ces pourcentages ne sont pas une erreur sur la mesure mais un écart par rapport aux compositions attendues, voulues mais thermodynamiquement impossibles.

La teneur réelle en oxygène est de 4.129 at.%. L'excès stœchiométrique en oxygène est caractéristique des frittages sous air (atmosphère oxydante). En effet, lors du frittage, la migration des atomes dans la molécule engendre des vacances dans le cristal, qui sont comblées par la circulation de l'oxygène de l'air dans la molécule. Certains de ces atomes restent prisonniers de la molécule, ce qui conduit à l'excès en oxygène [116].

La composition que nous avons choisie est celle d'un nouveau matériau. Nous avons donc atteint la limite de solubilité du Pb dans le système (Gd, Y, Ce). Les travaux de la littérature montrent des limites de solubilité du cation bivalent (Ca, Ba ou Pb) inférieures ou égales à 30 % avec d'autres lanthanides [145, 149]. C'est après cette limite que se forment les composés secondaires.

### 2.3.3.2. Etude de la lixiviation de la monazite

La lixiviation met en évidence les altérations subies par le matériau [115]. Les tests de lixiviation sont donc nécessaires et indispensables pour la prédiction à long terme du comportement des déchets stockés.

Dans nos travaux, nous avons entrepris une étude détaillée de la lixiviation de la monazite. En effet, nous avons réalisé quatre types de tests de lixiviation : une lixiviation dans l'eau (milieu acide et neutre), dans un milieu simulant un fond marin, dans un milieu argileux, ainsi qu'un test agressif au micro-onde. A l'exception de ce dernier test, trop rapide, la démarche suivie est celle d'un modèle de lixiviation diffusionnel, décrit par Strachan, Barnes et Turcotte [125].

L'évolution de la teneur en cations des lixiviats est suivie par analyse par WD-XRF des prélèvements d'eau lors de la lixiviation.

Deux objectifs ont motivé cette action : caractériser, aussi rigoureusement que possible, la durabilité d'une matrice et comprendre les mécanismes et la cinétique de son altération.

#### 2.3.3.2.1. Analyse des lixiviats par WD-XRF

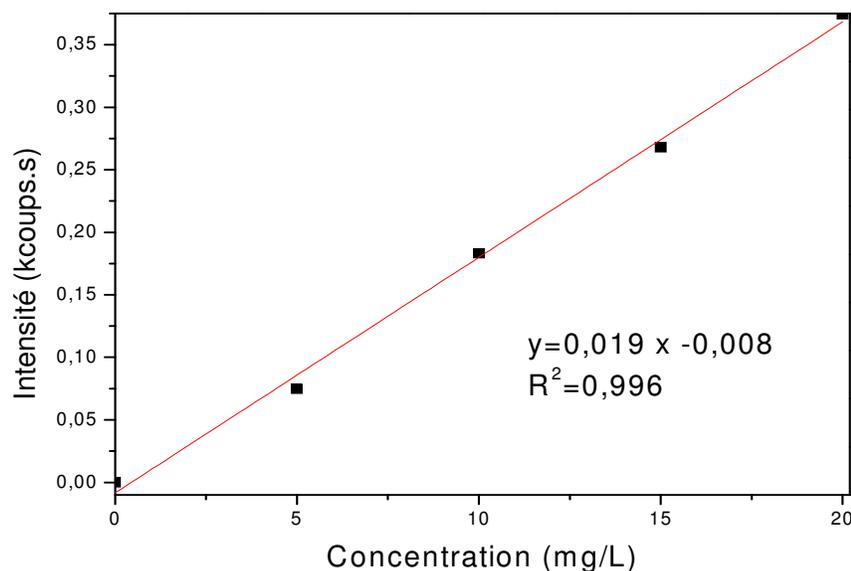
L'analyse des lixiviats est réalisée par WD-XRF à l'aide d'un équipement Philips Magix'Pro, après étalonnage de l'appareil par la solution standard de Ce (Aldrich, 9995 µg/ml). Le système exploite un logiciel "le SuperQ" pour la collection des données, l'interprétation et l'analyse quantitative, et l'IQ+ pour l'analyse semi quantitative.

Les conditions d'analyse sont données au tableau 2.5. La courbe d'étalonnage du cérium est représentée à la figure 2.14.

**Tableau 2.5 :** Conditions analytiques en WD-XRF de Ce.

Eléments	Ce
Energie (keV)	4.84
Raie	L $\alpha$
Cristal analyseur	PX9 <sup>1</sup>
Collimateur (µm)	150
Détecteur	Scintillateur
Puissance (kV)	45
Intensité (mA)	65
Angle °2θ	79.01
Temps de comptage (s)	100

<sup>1</sup> Le cristal PX9 ayant une distance inter-réticulaire de 2d=0.4028nm.



**Fig. 2.14 :** Courbe d'étalonnage en WD-XRF de Ce.

### 2.3.3.2.2. Etude de la durabilité chimique du minéral : Tests de lixiviation

#### a. La lixiviation dans l'eau

##### 1. La lixiviation acide

- *Protocole expérimental*

La lixiviation de la monazite dans l'eau est réalisée conformément au test statique ISO/6961 [150]. Les tests sont réalisés à la température ambiante, soit  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , dans des flacons en verre sombre, fermés, contenant des solutions à différents pH (pH= 1, 4 et 7). Les rapports surfaces/volumes initiaux sont respectivement égaux aux :  $(15.70/80.23 \cdot 10^{-2})$ ;  $(20.79/1.54)$ ;  $(20.66/14.97 \cdot 10^{-1}) \text{ m}^{-1}$ , pour les trois tests effectués. Les solutions acides sont préparées dans de l'acide chlorhydrique HCl (Merk p.a.). La solution neutre est constituée d'eau ultra pure (Aldrich). Le temps initial de test est le temps de mise en contact des solutions avec les pastilles.

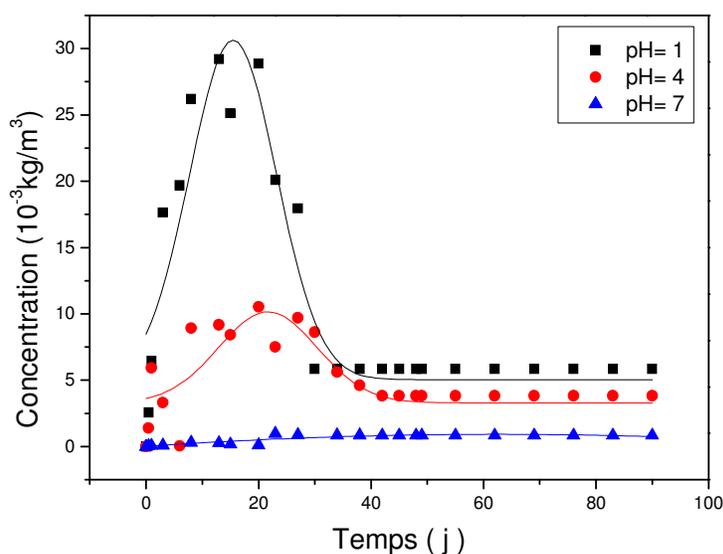
Le dosage du Ce, simulateur d'un actinide (déchet radioactif) est réalisé par spectrométrie de fluorescence de rayons X (WD-XRF). Afin de suivre l'évolution de la concentration de Ce dans les lixiviats, les prélèvements sont réalisés à intervalles de temps réguliers, pendant 3 mois. Des volumes de 0.5 ml prélevés de chaque solution sont analysés sur des films de papier mylar. Pour garder un volume constant dans les flacons, tout volume prélevé est remplacé par de l'eau ultra pure, le pH des lixiviats est sensiblement constant, pendant toute la durée des tests. Le tableau 8 regroupe les caractéristiques géométriques des pastilles utilisées.

**Tableau 2.6 :** Caractéristiques des échantillons de monazite.

Pastille N°	1	2	3
m ( $10^{-3}$ kg)	0.925	1.439	1.093
Hauteur ( $10^{-2}$ m)	0.160	0.315	0.296
Diamètre ( $10^{-2}$ m)	1.130	1.115	1.135
Surface ( $10^{-4}$ m <sup>2</sup> )	2.572	3.055	3.077
% m <sub>Ce</sub> dans la pastille	20.97	20.99	20.95

- *Résultats et discussions*

Les résultats des mesures de la concentration en cérium dans les lixiviats en fonction du temps et du pH sont donnés en Annexe 2. Les courbes de l'évolution de la concentration en fonction du temps et du pH sont représentées à la figure 2.15.



**Fig. 2.15 :** Evolution de la concentration en Ce des lixiviats en fonction du temps et du pH.

D'après l'ensemble de ces expériences, on remarque que la concentration en cérium libérée dans les lixiviats de différents pH est faible, en particulier pour la solution à pH=7.

Pour les milieux de pH 1 et pH 4, l'évolution de la concentration en Ce en fonction du temps montre que la concentration croît en début de lixiviation, pour atteindre une valeur maximale entre le 13<sup>ème</sup> et le 20<sup>ème</sup> jour de lixiviation, puis décroît et se stabilise. Elle est trois fois plus importante dans le lixiviat de pH 1 comparée à celle dans le lixiviat de pH 4.

La concentration en Ce dans le milieu de pH 7 évolue peu pendant toute la durée du test.

La décroissance de la teneur en Ce observée dans les lixiviats indique la formation d'espèces, qui vont former une couche protectrice autour des matrices, empêchant la dispersion de cet élément loin du matériau. Ces espèces, peu solubles, sont des oxyhydroxydes de cérium [151, 152].

La matrice est cependant chimiquement stable, même en milieu fortement agressif. Les quantités maximum de Ce libérées sont faibles dans l'ensemble ( $29,195 \cdot 10^{-3} \text{ kg. m}^{-3}$  à pH 1 ;  $10,538 \cdot 10^{-3} \text{ kg. m}^{-3}$  à pH 4 ;  $0,981 \cdot 10^{-3} \text{ kg. m}^{-3}$  à pH 7).

La stabilité d'une telle matrice même en milieu agressif est due à ces couches d'oxydes de plomb, qui constituent une barrière supplémentaire contre la diffusion de Ce. Ces derniers sont peu solubilisés en milieux acide d'où une faible diffusion de Ce [153].

La perte de masse  $M$  ( $\text{kg. m}^{-2}$ ) ainsi que le taux de lixiviation en Ce  $\tau$  ( $\text{kg. m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ) en fonction du temps sont calculées, respectivement, par les formules mathématiques 1.9 et 1.11. Les résultats sont donnés en Annexe 2, et sont représentés aux figures 2.16 et 2.17.

On constate que la perte de masse en Ce des deux lixiviats de pH 1 et 4 évolue pour atteindre un maximum, puis diminue après pour se stabiliser. La solution à pH 7 est stable tout au long de la période d'essai.

Par contre, le taux de lixiviation des matrices présente une même allure aux différents pH de solution, et obéit à une loi mathématique exponentielle, de la forme :  $\tau_i = A_i \cdot \exp(-t/a_i) + C_i$ . Les relations mathématiques calculées sont données au tableau 2.7.

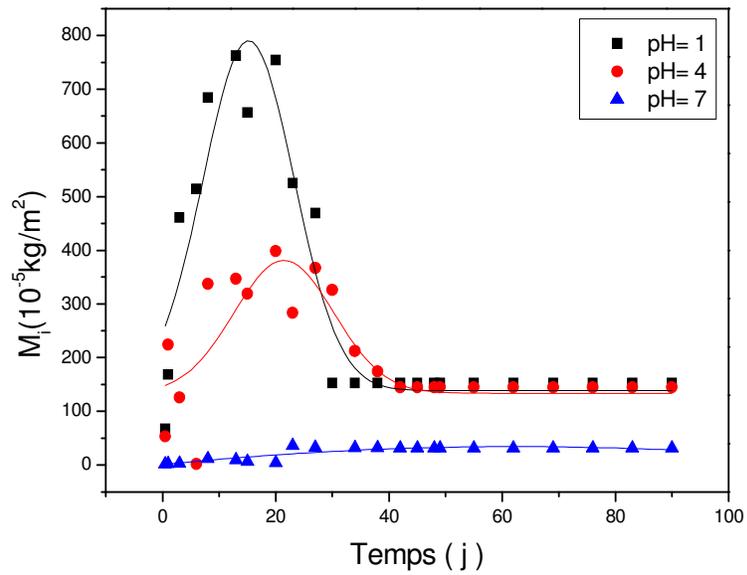


Fig. 2.16 : Evolution de la perte de masse en Ce des lixiviats en fonction du temps et du pH.

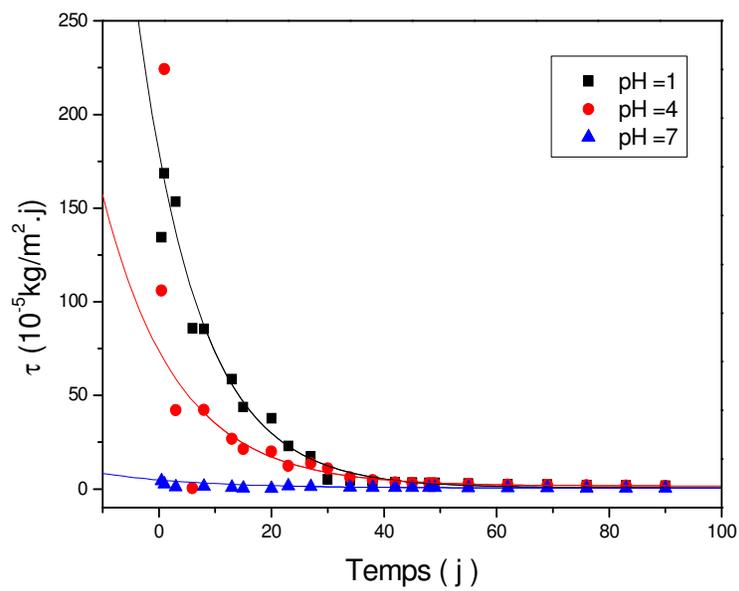


Fig. 2.17 : Evolution du taux de lixiviation en Ce des lixiviats en fonction du temps et du pH.

**Tableau 2.7** : Relations mathématiques de  $\tau$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) à différents pH de lixiviation.

pH	Relation mathématique	$R^2$ (*)
1	$\tau_1 = 179,492 \cdot \exp(-t/10,994) + 0,643$	0.9811
4	$\tau_4 = 72.272 \cdot \exp(-t/13,035) + 1,537$	0.97884
7	$\tau_7 = 4,343 \cdot \exp(-t/17,136) + 0,363$	0.98912

(\*) : Le coefficient  $R^2$  détermine la qualité du fit,  $R^2$  tendant vers 1 étant le cas idéal.

Les coefficients de diffusion en cérium au différents pH de solutions sont calculés à l'aide de la formule (1.12). Ils sont donnés au tableau 2.8.

On constate que ces valeurs calculées sont très faibles (de l'ordre de  $10^{-7} \text{ m}^2/\text{j}$ ). En milieu acides, ils sont légèrement faibles que pour le milieu neutre (avec un facteur de  $10^{-1}$ ).

La lixiviation du Ce dans l'eau est donc un phénomène diffusionnel, même en milieu agressif. Elles confirment la validité du modèle diffusionnel utilisé.

Cependant, dans des conditions neutres de lixiviation, à la température ambiante, nos résultats sont du même ordre de grandeur que ceux donnés par Veilly *et al.* (2008) ( $\approx 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) [120] pour la lixiviation du thorium à partir d'une monazite brabantite.

## 2. La lixiviation en milieu simulant un fond marin

### • Protocole expérimental

La lixiviation dans un milieu salin, simulant un fond marin, est effectuée selon le protocole expérimental décrit par NAKAYAMA *et al.* (2003) [118]. Il est réalisé dans une bouteille en verre sombre scellée, dégazée à l'argon, et couverte de papier d'aluminium, contenant du chlorure de potassium à 0.5 mol/L (KCl, Merck, 99.5%).

La solution de lixiviation de KCl aqueux a été choisie comme milieu typique de force ionique équivalente à celle d'une eau de mer. Le rapport surface de la pastille/volume de lixiviat est égal à  $(1.68/5.34 \cdot 10^{-1}) \text{ m}^{-1}$ .

Ce test statique est effectué à la température ambiante, de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , sur des pastilles de masse moyenne de  $0.943 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$  (% Ce = 20.99), ayant une surface de contact avec les lixiviats de  $1.68 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ .

Le dosage du Ce est effectué par WD-XRF sur films de mylar. Les prélèvements successifs de lixiviats sont effectués à intervalles de temps réguliers, pendant cinq mois. Les quantités de lixiviat prélevées (de 500  $\mu\text{L}$ ) sont remplacées par de l'eau ultrapure.

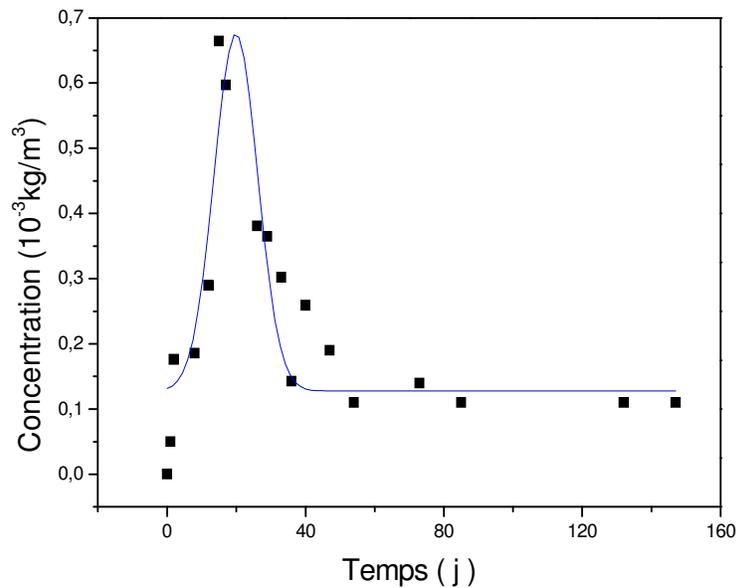
**Tableau 2.8** : Valeurs moyennes du coefficient de diffusion de Ce à différents pH de lixiviation.

pH de la solution	Intervalle $\Delta t$ , j	$D_i$ ( $10^{-7} \text{ m}^2/\text{j}$ )
1	30- 90	6,178
4	38- 90	7,347
7	8- 90	14,382

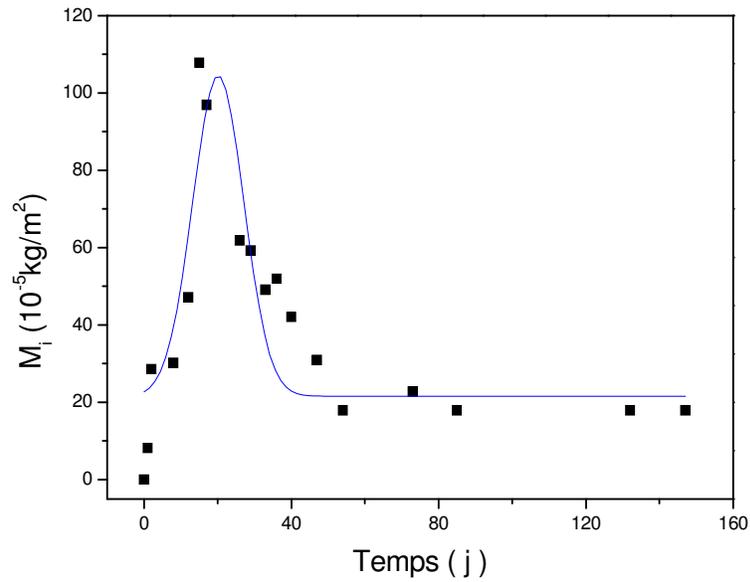
- *Résultats et discussions*

L'évolution de la concentration en Ce dans le lixiviat en fonction du temps est donnée en Annexe 2, et est représentée à la figure 2.18. Elle montre que cet élément est présent dans les lixiviats salins. Ceci peut être expliqué par la grande solubilité des métaux dans un milieu marin.

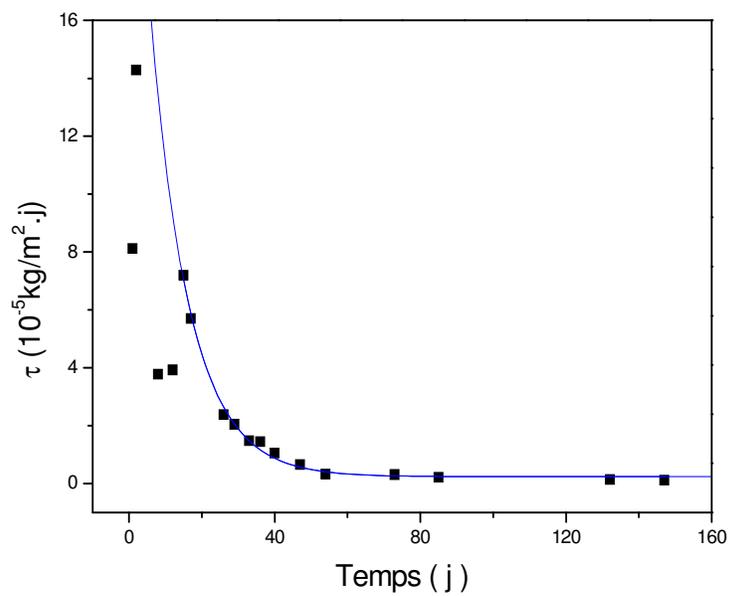
La variation de la perte de masse élémentaire  $M$  ( $\text{kg.m}^{-2}$ ) ainsi du taux de lixiviation  $\tau$  ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) en fonction du temps sont données en Annexe 2, et représentées aux figures 2.19 et 2.20.



**Fig. 2.18** : Evolution de la concentration en Ce en fonction du temps dans le lixiviat de KCl.



**Fig. 2.19 :** Evolution de la perte de masse en Ce en fonction du temps dans le lixiviat de KCl.



**Fig. 2.20 :** Evolution du taux de lixiviation en Ce en fonction du temps dans le lixiviat de KCl.

La perte de masse en Ce augmente au début de la lixiviation pour atteindre un maximum (de  $107,783 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}$ ) et diminue ensuite pour se stabiliser à une valeur faible de  $17,856 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}$ .

Les autres éléments de la matrice ne sont pas représentés dans la solution de KCl, malgré la grande solubilité des métaux vis-à-vis d'un milieu marin. Ils sont donc présents en traces dans le lixiviat. Leur teneur est donc inférieure à la limite de détection de l'équipement WD-XRF ( $< 2 \text{ ppm}$ ).

Comme pour la lixiviation en milieu acide, le taux de lixiviation de Ce obéit à une loi mathématique exponentielle, dont la formule est :  $\tau = 27,942 \cdot \exp(-t/10,598) + 0,237$ . Le coefficient de détermination correspondant est de  $R^2 = 0.995$ , à l'exception de quelques points qui représentent sans doute des erreurs expérimentales.

On constate que les valeurs de  $\tau$  sont très faibles (de l'ordre de  $10^{-6} \text{ kg.m}^2/\text{j}$ ).

Donc, la lixiviation du Ce dans un milieu simulant un fond marin est un phénomène diffusionnel, même en milieu agressif. Elle confirme la validité du modèle diffusionnel utilisé.

Le coefficient de diffusion de Ce est calculé à l'aide de la formule (1.12). La valeur moyenne est égale à  $2,706 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{j}$  pour l'intervalle de temps de l'établissement de l'équilibre de lixiviation, soit de 101 à 147 j.

### 3. La lixiviation dans un milieu argileux

- *Protocole expérimental*

La lixiviation en milieu argileux est réalisée dans des conteneurs en argile [154]. Ces derniers sont fabriqués en utilisant de l'argile pure (Kaolin) de Djebel Debbagh (Guelma). Le minerai a subi un broyage et un tamisage afin d'obtenir une poudre, apte à être utilisée pour la fabrication de la pâte argileuse. Cette dernière a été façonnée en conteneurs cylindriques avec leurs couvercles.

Les conteneurs d'argiles sont calcinés successivement deux fois dans un four Carbolite RHF 1600. La première calcination est réalisée à 1073 K durant une nuit, avec un taux de chauffage de  $10 \text{ }^\circ\text{.min}^{-1}$  et la seconde à 1653 K, pendant 2 h, avec un taux de chauffage de  $5 \text{ }^\circ\text{.min}^{-1}$ .

La lixiviation de la monazite est effectuée à la température ambiante de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , en mode statique, sur des pastilles de masse moyenne de  $1.332 \cdot 10^{-3}\text{kg}$  (%Ce= 20.95), ayant une surface de contact avec les lixiviats de  $2 \cdot 10^{-4}\text{m}^2$ , dans un récipient d'argile, contenant de l'eau bi-distillée. Le rapport surface du minéral/volume initial de lixiviat est égal à  $(20.05/3.65)\text{m}^{-1}$ .

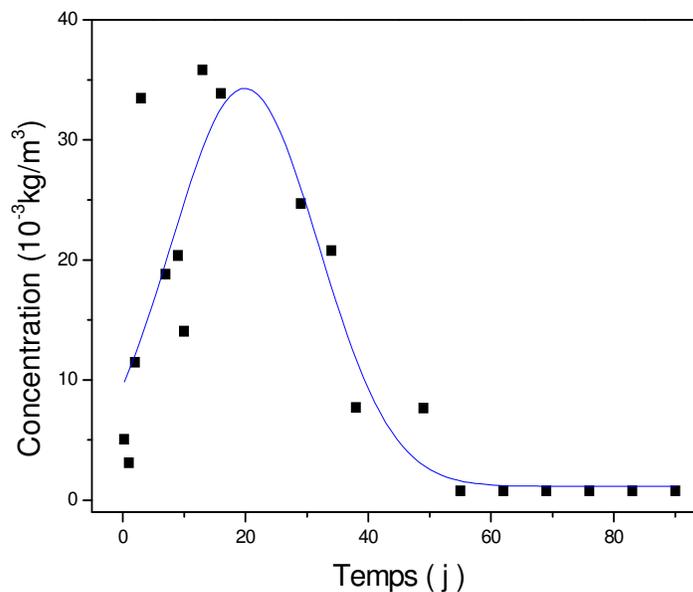
Le dosage du Ce est effectué par WD-XRF sur films de mylar. Les prélèvements successifs de lixiviats sont effectués à intervalles de temps réguliers, pendant trois mois. Les quantités de lixiviat prélevées (de  $500\ \mu\text{L}$ ) sont remplacées par de l'eau ultrapure.

- *Résultats et discussions*

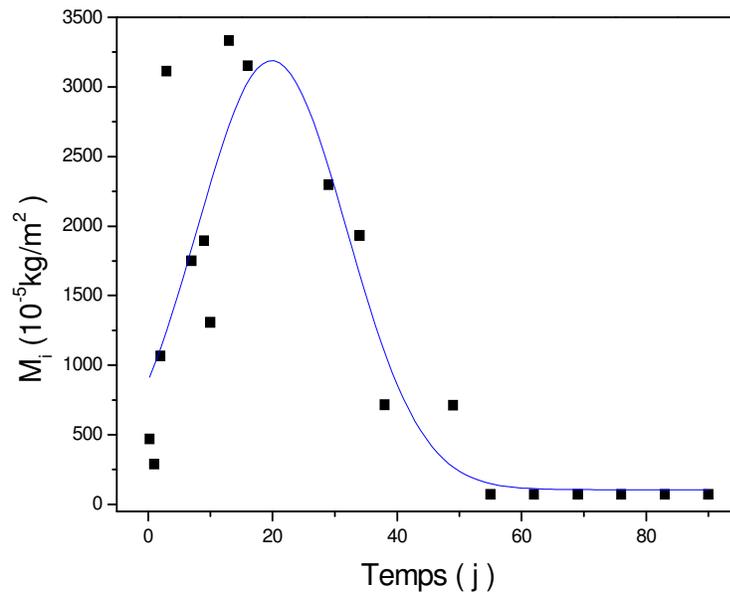
L'évolution de la concentration en cérium dans les lixiviats en fonction du temps est donnée en Annexe 2, et représentée à la figure 2.21.

L'évolution de la concentration en Ce en fonction du temps montre que celle-ci croît en début de lixiviation pour atteindre une valeur maximale entre le 13<sup>ème</sup> et le 16<sup>ème</sup> jours de lixiviation ( $35,833 \cdot 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), puis décroît et se stabilise à une valeur faible de  $0,77 \cdot 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

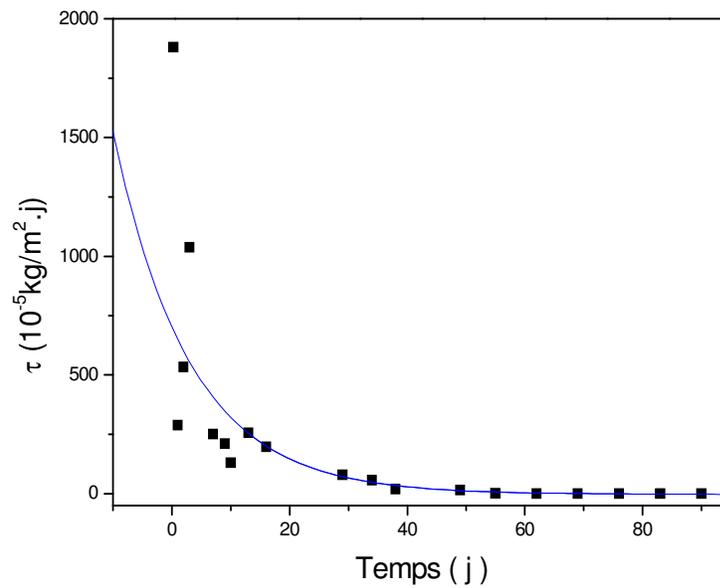
La perte de masse de Ce  $M$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ) ainsi que le taux de lixiviation  $\tau$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) en fonction du temps sont, respectivement, représentés aux figures 2.22 et 2.23.



**Fig. 2.21** : Evolution de la concentration en Ce en fonction du temps dans un milieu argileux.



**Fig. 2.22** : Evolution de la perte de masse en Ce en fonction du temps dans un milieu argileux.



**Fig. 2.23** : Evolution du taux de lixiviation en Ce en fonction du temps dans un milieu argileux.

On constate que la perte de masse en Ce en fonction du temps montre que celle-ci croît en début de lixiviation pour atteindre une valeur maximale entre le 13<sup>ème</sup> et le 16<sup>ème</sup> jours de lixiviation ( $3332,27 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}$ ), puis décroît et se stabilise à une valeur faible de  $71,606 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}$ .

La perte de masse en cérium à l'équilibre est plus élevée dans l'argile, comparée à celle dans l'eau pure ( $31,412 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}$ ). On constate que la lixiviation en milieu argileux n'améliore pas la durabilité chimique de la matrice. Le kaolin utilisé n'est donc pas recommandé comme milieu de stockage des déchets radioactifs.

Le taux de lixiviation de Ce obéit à une loi mathématique exponentielle, dont la formule est :  $\tau = 704,187 \cdot \exp(-t/12,912) - 2,793$ . Le coefficient de détermination correspondant est de  $R^2 = 0,993$ .

Le coefficient de diffusion de Ce est calculé à l'aide de la formule (1.12). La valeur moyenne est égale à  $5,564 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{j}$  pour l'intervalle de temps de l'établissement de l'équilibre de lixiviation, soit de 55 à 90 j.

#### *b. La lixiviation au micro-onde*

- *Protocole expérimental*

La lixiviation au micro-onde est un essai de dissolution dans des conditions agressives. Il est réalisé dans un réacteur à micro-ondes Ethos D, en employant la note de digestion: DGCE-01 (cité en annexe 3) pour les matériaux céramiques/ réfractaires.

C'est un test d'agressivité extrême sur la céramique réfractaire. L'échantillon de monazite (0,1 g) est immergé dans un mélange d'acides forts de composition :  $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}$  (4/4/1) à 1000 W, et 503 K, pendant 15 et 20 minutes.

La proportion de minéral détruite a été déterminée en pesant le filtrat résultant de l'échantillon après séchage. La quantité de matériau détruit est déterminée par la différence de masse, avant et après attaque par le mélange d'acide.

Le lixiviat final est analysé par WD-XRF, afin de déterminer les quantités de métaux dissoutes (P, Pb, Y, Gd et Ce), résultant de la destruction de l'échantillon.

- *Résultats et discussions*

L'analyse du lixiviat final par WD-XRF a conduit aux résultats donnés dans le tableau 2.9.

**Tableau 2.9** : Données de la lixiviation au micro-onde de la monazite.

Fraction massique de la pastille dissoute (%)	3,5
Pourcentage de Ce total dissous dans le lixiviat (%)	8,122
Pourcentage de Gd total dissous dans le lixiviat (%)	Traces*
Pourcentage de Y total dissous dans le lixiviat (%)	Traces
Pourcentage de Pb total dissous dans le lixiviat (%)	7,604
Pourcentage de PO <sub>4</sub> total dissous dans le lixiviat (%)	84,229

\*: les traces sont les quantités d'éléments non détectables par WD-XRF (< 2 ppm).

La fraction massique de monazite dissoute est de 3,5 %. L'analyse WD-XRF montre que le Gd et l'Y ne sont pas solubles dans le lixiviat. La solubilité de ce et Pb est donc plus grande, relativement à celle de ces deux métaux. Le métal le plus soluble est le P.

La solubilisation de la matrice sous acides forts est partielle. On peut en déduire que la monazite synthétisée est chimiquement très stable.

## 2. 4. Conclusion

La matrice monazite dopée au cérium a été synthétisée. Cette céramique de composition chimique  $(Y_{0,1}Pb_{0,1}Ce_{0,4}Gd_{0,4})PO_4$  présente une densité frittée de 4700 kg/m<sup>3</sup>. Malgré la température de frittage légèrement inférieure à celle utilisée dans la littérature, la pastille étudiée a donné de bonnes propriétés physiques, telles que la dureté et la chaleur spécifique.

Les tests de lixiviation en modes statique des différents milieux ont montré que le phénomène régissant la lixiviation des céramiques est la diffusion élémentaire. Les quantités de Ce extractibles sont toutefois plus faibles pour le milieu neutre que pour les milieux acides.

Les coefficients de diffusion sont comparables et varient selon la nature de la solution de lixiviation utilisée : faible dans le KCl de l'ordre de 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/j, élevés dans les milieux : argileux, pH 1, pH 4 et pH 7 (10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>/j).

Les quantités de Ce extraites diminuent avec l'augmentation du pH. Elles sont plus grandes en milieu acide qu'en milieu neutre. Le milieu argileux reflète le milieu acide en teneurs de Ce dans les lixiviats. Ceci est dû à la tendance des métaux à se solubiliser plus rapidement en ces milieux (acide et argileux) [31].

Pour l'ensemble des matrices lixiviées, les pourcentages de Ce extractibles sont, respectivement, inférieures à  $0,981 \cdot 10^{-4} \%$ ,  $10,538 \cdot 10^{-4} \%$ ,  $29,195 \cdot 10^{-4} \%$ ,  $0,664 \cdot 10^{-4} \%$  et  $35,833 \cdot 10^{-4} \%$  du cérium total, en milieu neutre, en milieu de pH 4, en milieu de pH 1, dans du KCl et dans de l'argile.

Pour conclure, le taux de cérium lixivié reste faible devant la teneur initiale en cet élément, et cela quel que soit le milieu étudié (KCl, neutre, moyennement acide, ou acide, milieu argileux).

Les résultats de lixiviation sont indispensables pour l'expertise de sûreté radiologique qui précède tout entreposage. Le comportement à la lixiviation dépend des propriétés physiques et chimiques du matériau, ainsi que de son milieu environnant.

# *CONCLUSION GENERALE*

Ce travail, réalisé au sein du Département des Techniques Spectroscopiques d'Analyse (D.T.S.A) du Centre de Recherche Nucléaire, s'inscrit dans le cadre général de la gestion des déchets radioactifs.

Les déchets nucléaires sont classés, selon leur niveau d'activité et leur durée de vie en différentes catégories. Chaque type de déchet nécessite des méthodes de gestion particulières. Nous nous sommes intéressés, dans ce travail, aux déchets de haute activité et à vie longue "HAVL". Ces derniers, qui proviennent pour l'essentiel de l'industrie électronucléaire, rassemblent, dans un volume réduit, la plus grande partie de la radioactivité des déchets (plus de 90% de la radioactivité de tous les déchets). Dans ce contexte, la gestion à long terme de ce type de déchets apparaît comme un facteur essentiel pour l'industrie nucléaire.

Plusieurs méthodes existent pour la gestion des déchets de haute activité et à vie longue. Néanmoins, indépendamment de la solution retenue, il est nécessaire d'incorporer les déchets à l'intérieur de structures étanches (matériaux de confinement) afin de les isoler de la biosphère.

A l'heure actuelle, il existe un certain nombre de matrices synthétiques, dites analogues naturels, qui ont été proposées et utilisées pour le confinement des radio-isotopes de haute activité et à vie longue, comme les actinides (Np, Am, Cm, etc.) et les isotopes radioactifs des lanthanides. Parmi les analogues naturels connus, la monazite, qui fait partie de la famille des phosphates de lanthanides, présente des qualités spécifiques qui en font un bon candidat comme matrice pour le conditionnement spécifique des actinides mineurs.

Dans ce cadre, au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé une matrice de conditionnement de radionucléides séparés, de type monazite, ayant la formule chimique :  $(Y_{0.1}Pb_{0.1}Ce_{0.4}Gd_{0.4})PO_4$ , cette composition chimique ayant été choisie après une recherche bibliographique sur les nouveaux matériaux de ce type.

Le cérium a été utilisé comme simulateur de déchet radioactif de haute activité.

La monazite a été synthétisée par voie humide en utilisant la méthode sol-gel. En effet, les procédés d'élaboration par voie humide ne présentent pas les inconvénients des méthodes par voie sèche, qui sont liés à la toxicité des poudres au cours de l'élaboration et aux déchets des poudres toxiques produites. La méthode adoptée de synthèse a ainsi permis d'effectuer la synthèse et la caractérisation physico-chimique complète du minéral, sans s'exposer à un

risque inutile de radiotoxicité lors des manipulations. En outre, parmi les méthodes dites par voie humide, le procédé sol-gel permet d'obtenir des matériaux de tailles granulométriques très fines et une répartition homogène de l'ensemble des éléments. De plus, *et pour la première fois*, la monazite a été obtenue, sous forme compacte (sous forme de pastille). Ce résultat a été atteint grâce à l'introduction, dans le procédé de synthèse par la méthode sol-gel, d'une étape supplémentaire de re-broyage/compactage/calcination.

Dans le domaine des déchets radioactifs, les matériaux de confinement peuvent être éventuellement exposés à des facteurs extérieurs potentiellement agressifs d'un point de vue physique et/ou chimique. Par conséquent, une matrice de confinement doit impérativement posséder de bonnes propriétés de stabilité physico-chimique, même dans des conditions extrêmes. La seconde étape de ce travail a, ainsi, consisté dans la caractérisation physico chimique de la matrice synthétisée.

Les propriétés physiques et mécaniques du minéral sont satisfaisantes. En effet, la détermination de la densité du matériau et de sa dureté a permis de vérifier sa résistance mécanique à l'altération : le minéral synthétisé est dense et très dur. En outre, l'observation au microscope électronique à balayage et l'analyse de surface du matériau nous révèle le caractère peu poreux de la monazite synthétisée.

La caractérisation microstructurale de la matrice synthétisée a permis de retrouver sa structure cristallographique et moléculaire, qui est monoclinique. L'identification des différentes phases cristallines, présentes dans le minéral, prouve la réussite du procédé de synthèse. L'analyse par FTIR a confirmé la structure moléculaire des phosphates. La composition chimique de la molécule a été confirmée par analyse X à dispersion d'énergie.

Une étude détaillée de lixiviation du minéral a été entreprise. Les tests de lixiviation simulent le comportement à long terme des matériaux de confinement dans des conditions particulières (accident radiologique, infiltration des colis de déchets par une pluie acide, ...). Pour cela, différentes situations critiques ont été simulées.

Dans ce travail, nous avons analysé le comportement du matériau dans différents contextes géologiques. Les cas d'infiltration d'eau neutre, en présence ou non d'un milieu argileux, le cas d'infiltration d'eau de mer dans un colis de stockage de déchets, ainsi que le cas de contamination sévère par une attaque de pluie acide ont été envisagés. Les résultats ont

prouvé que la monazite étudiée est chimiquement très stable. Dans tous les cas, les quantités de cérium relarguées n'excèdent pas 3.5 % du cérium total, contenu dans la matrice solide.

La perméabilité du matériau solidifié est très faible, même en milieu de lixiviation acide. Les valeurs du coefficient de diffusion du cérium ( $\sim 10^{-7} \text{ m}^2/\text{j}$ ) confirment que la lixiviation s'effectue selon le principe du mécanisme diffusionnel.

Notons également que la lixiviation en milieu argileux n'améliore pas la durabilité chimique de la matrice en milieu aqueux. Le kaolin utilisé n'est pas recommandé comme milieu de stockage des déchets radioactifs. Par ailleurs, nous avons observé que la matrice est chimiquement plus stable en milieu neutre comparativement au milieu acide.

En conclusion finale, les résultats de cette étude permettent de valider le procédé de synthèse employé et d'affirmer que la monazite synthétisée, présentant de bonnes propriétés de durabilité physico-chimique, est donc un bon candidat pour le stockage des actinides.

Comme perspective, il serait utile de reproduire la synthèse en chargeant la matrice avec les radio-isotopes toxiques, et de reproduire ainsi les tests de simulation radiologiques (lixiviation) à une échelle réelle.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1]. SFEN. Le stockage des déchets radioactifs à vie longue : Premiers commentaires. *Cahier d'acteur sur le débat : Gestion des Déchets Nucléaires*. [www.debatpublic-dechets-radioactifs.org/docs/pdf/cahiers-d-acteurs/sfendefimp.pdf](http://www.debatpublic-dechets-radioactifs.org/docs/pdf/cahiers-d-acteurs/sfendefimp.pdf). Consulté en 2009.
- [2]. Bessekhoud, Y. Propriétés photocatalytiques de TiO<sub>2</sub> nanocristallins dopés par des cations (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques/TiO<sub>2</sub>. 2003, *Thèse De Doctorat DE L'Université De Metz (France)*; Spécialité: Chimie- Physique.
- [3]. Les déchets radioactifs. <http://www.cea.fr/jeunes/themes>. Consulté en 2009.
- [4]. Fillet, C., Advocat, T., Audubert, F. and Guy, C. Des matrices sur mesure pour les radionucléides à vie longue. 2002, *CLEFS CEA* (**46**), 64-67.
- [5]. Bregiroux, D. Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite Application au conditionnement des actinides mineurs. 2005, *Thèse De Doctorat de l'Université de Limoges* ED n°258. N° 59; Spécialité: Sciences des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface.
- [6]. Soulet, S. Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure Apatitique. 2000, *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris-Sud Orsay*. N°. d'ordre: 6324.
- [7]. (WO-002886) Method for encapsulating radioactive waste using phosphosilicated apatites as the confining matrix (1995).
- [8]. Moncouyoux, J.P., Nabot, J.P. 2002, *Clefs CEA*, **46**, 56.
- [9]. Tamain, C. Etude des effets d'irradiation sur le Phosphate Diphosphate de Thorium ( $\beta$ -PDT); conséquences sur la durabilité chimique. 2005, *Thèse de Doctorat en sciences de l'Université Paris-Sud Orsay*. N°. d'ordre: 8152.
- [10]. Advocat, T. et Guy, C. Rapport sur la faisabilité scientifique des matrices nouvelles de conditionnement des radionucléides à vie longue. 2001, *Rapport Technique CEA DEN/DDIN/DPRGD*.
- [11]. Deschanel, X. Evaluation de la faisabilité technique des nouvelles matrices de conditionnement des radionucléides à vie longue. 2004, *Rapport Technique CEA DDIN/REDNOC/MATCO*.

- [12]. Les terres rares. <http://sigminesfrance.brgm.fr/telechargement/substances/TR.pdf>. Consulté en 2009.
- [13]. Campayo, L. Incorporation du césium dans les phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés. 2003, *Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges*. Ecole Doctorale Sciences Technologie Santé. N°. d'ordre : 11-03.
- [14]. CEA. ISSN 0429-3460. 1996, *Rapport scientifique*. Direction du Cycle du Combustible.
- [15]. IAEA. Safety principles and technical criteria for the underground disposal of high level radioactive wastes. 1989, *Safety Series*, **99**, Vienna.
- [16]. Boullis, B. Les radionucléides à vie longue triés à volonté. 2002, *Clefs CEA*. **46** 18-23.
- [17]. Jacquet – Francillon, N. Les verres dans les stockages. 1997, *Rapport CEA*.
- [18]. CEA. Recherches sur les déchets nucléaires : résultats et perspectives. 2001, *Recherche sur les déchets nucléaires*.
- [19]. Courtois, C. Les recherches pour la gestion des déchets radioactifs. Un processus de progrès continu, *Clefs CEA*, (Hiver 2005-2006). Déchets radioactifs, des solutions en progrès continu, n° 53, p.4-8.
- [20]. CNRS-[info351a1](http://www.cnrs.fr/Cnrspresse/Archives/n351a3.htm). [www.cnrs.fr/Cnrspresse/Archives/n351a3.htm](http://www.cnrs.fr/Cnrspresse/Archives/n351a3.htm)
- [21]. INSU. "Cycle forage". [www.insu.cnrs.fr/static/st/prospectives/2002-2006/pst-dechets.pdf](http://www.insu.cnrs.fr/static/st/prospectives/2002-2006/pst-dechets.pdf). Consulté en 2009.
- [22]. Byrappa, K. Preparative methods and growth of rare earth phosphates. 1986, *Prog. Crystal Growth and Charact.* **13** : 163-196.
- [23]. Rousselle, J. Etude de la formation du phosphate diphosphate de thorium (PDT) en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides. 2004, *Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI*, UFR Scientifique d'Orsay.
- [24]. Guy, C., Audubert, F., Lartigue, J.E., Latrille., Advocat, T., Fillet, C. C.R. New conditionnings for separated long-lived radionuclides. 2002, *Acad. Sci. Paris Physique*, **3**, 827-837.

- [25]. Gatehouse, B.M., Grey, I.E., Hill, R.J. 1981, *Acta Crystallo.* B37, 306; cité dans Rousselle, J. 2004, Etude de la formation du phosphate diphosphate de thorium (PDT) en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides. *Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI*, UFR Scientifique d'Orsay.
- [26]. White, T.J. 1984, "*American Mineralogist*". **69**, 1156; cité dans Rousselle, J. 2004, Etude de la formation du phosphate diphosphate de thorium (PDT) en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides. *Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI*, UFR Scientifique d'Orsay.
- [27]. Bayliss, P., Mazzi, F., Munno, R., White, T.J. Mineral nomenclature: zirconolite. 1989, *J. Mineralogical magazine*, **53**, 565.
- [28]. Begg, B.D., Vance, E.R., Concradson, S.D. The incorporation of plutonium and neptunium in zirconolite and perovskite. 1989, *Journal of Alloys and Compounds*, 271, p.221-226.
- [29]. Fillet, C. *et al.* Titanate-based ceramics for separated long-lived radionuclides. 2004, *C. R. Chimie*, **7**, 1165- 1172.
- [30]. Schwer, H., Kaldis, E., Karpinski, J., Rossel, J. The Effect of Ca Doping on the Structures of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  and  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$  Single Crystals. 1994, *J. Solid State Chem.* V.**111** (1), **96-103** (1994).
- [31]. Rossel, H.J. Zirconolite—a fluorite-related superstructure. 1980, *Nature*. V.**283**, 282-283.
- [32]. Coelho, A.A., Cheary, R.W., Smith, K.L. Analysis and Structural Determination of Nd-Substituted Zirconolite-4M. 1997, *J. Solid State Chem.* V.**129**, 346-359.
- [33]. Smith, K.L., Lumpkin G.R. Defects and Processes in the Solide State : Geoscience Applications. Boland J.N et FitzGerald J.D. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 401 (1993).
- [34]. Deschanel, X., Audubert, F., Bart, F., Angeli, F. Leturcq, Vinet, B., Lartigue, J.E. Gosset, D, Glorieux, B., Montel, J-M., Dacheux, N., Drevet, B., Advocat, T., Jegou, C., Coutures, J.P. Evaluation de la faisabilité technique des nouvelles matrices de conditionnement des radionucléides à vie longue. 2004, *Rapport Technique interne CEA*, DTCD/5.

- [35]. Boyer, L., Savariault, J.-M., Carpena, J. and Lacout, J.-L. A neodymium-substituted britholite compound. 1998, *Acta Crystallographica*, **C54**, 1057-1059.
- [36]. Terra, O. Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées: britholite, monazite/brabantite et Phosphate - Diphosphate de Thorium (b-PDT). 2005, *Thèse, Université d'Orsay- Paris XI*.
- [37]. Weissman, J.G., Nikischer, A.J. Encyclopedia of Minerals CD-ROM. 1990, 2<sup>nd</sup> Ed. Of *Excalibur Mineral Company*, Herwig Pelckmans, Los Angeles.
- [38]. Gu, J., Chao, G.Y., Tang, S. Un nouveau minéral – la fluorbritholite-(Ce). 1971, *Amer. Mineral.* 56, 1855-1866 ; version traduite pour le Journal de l'Université de Technologie Wuhan 9 (3), 9-14 (1994).
- [39]. Burakov, B.E. Development of fluorapatite as a waste form. 2004, *Rapport final du Khlopin Radium Institut*, Réf. 280204 UNVL-KRI-KIRSI, Ed. V.G. Khlopin Radium Institut, Saint-Petersburg.
- [40]. Bros, R. Cardena, J., Sere, V., Beltritti, A. Occurrence of Pu and fissiogenic REE in hydrothermal apatites from the fossil nuclear reactor 16 at Oklo (Gabon), *Radiochim.* 1996, *Act.* 74, 277-282.
- [41]. Guillemot, H. Une centrale nucléaire de deux milliards d'années au secours de nos déchets radioactifs. 1992, *Science et Vie*. **897** 46-53.
- [42]. Utsunomiya, S., Yudintev, S., Wang, L.M and Ewing, R.C. Ion-beam and electron-beam irradiation of synthetic britholite. 2003, *J. Nucl. Mater.* 322, 180-188.
- [43]. Subramanian, M.A. Aravamudan, G., Subba Rao, G.V. Oxide pyrochlores—A review. 1983, *Prog. Solid State Chem.* 15 (2) 55–143.
- [44]. [http://www.cea.fr/var/cea/storage/static/fr/energie/dossier\\_loi1991/DATAS/axe3/chapitreC/centre\\_c2-5a.html](http://www.cea.fr/var/cea/storage/static/fr/energie/dossier_loi1991/DATAS/axe3/chapitreC/centre_c2-5a.html)
- [45]. Cauranta, D., Aubin-Chevaldonneta, V., Gouriera, D., Charpentierb, T., Esnoufc, S., Advocatd, T. Modifications structurales et défauts ponctuels paramagnétiques induits par irradiation électronique externe de la hollandite  $Ba_{1.16}Al_{2.32}Ti_{5.68}O_{16}$ . (Novembre 2006), *Matériaux– Dijon*, France.
- [46]. *Commission Nationale D'Evaluation. Rapport d'évaluation N°10* (Juin 2004).

- [47]. Sabathier, C. Effets de l'irradiation dans une Perovskite: utilisation de cette matrice pour un conditionnement des actinides. 2003, *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université de PARIS XI ORSAY*.
- [48]. Milligan, W.O., Mullica, D.F. Perkins, H.O, Beall, G.W, Boatner, L.A. The structures of three lanthanide orthophosphates. 1983, *Inorganica Chimica Acta* **70**: 133-136.
- [49]. Sandrine, L. Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage de phosphates de terres rares cériques ou yttriques. 2003, *Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences. Université de Limoges*.
- [50]. Parrish, R.R. U–Pb dating of monazite and its application to geological problems. 1990, *Can. J. Earth Sci.* V.**27**, 1431–1450.
- [51]. Montel, J.-M., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, C., Provost, A. Electron microprobe dating of monazite. 1996, *Chemical Geology* **131**: 37-53.
- [52]. NI, Y., Hughes, J-M. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. 1995, *American Mineralogist*, V. **80**, pages 21-26.
- [53]. Pellant, C. Roches et minéraux. 1994, *Paris, Editions Bordas*. 256 pages.
- [54]. Akers, W.T., Grove, M., Mark Harrison, T., Ryerson, F.J. The instability of rhabdophane and its unimportance in monazite paragenesis. 1993, *Chemical Geology*, **110**, 169-176.
- [55]. Podor, R. and Cuney, M. Experimental study of Th-bearing LaPO<sub>4</sub> (780°C, 200 MPa): Implications for monazite and actinide orthophosphate stability. 1997, *Am. Mineral* **82**, 765.
- [56]. Cheng, T.W. Technical note: the point of zero charge of monazite and xenotime. 2000, *Minerals Engineering* **13** (1): 105-109.
- [57]. Pascal, P. Monazite. Nouveau traité de chimie minérale. 1956, *Paris, Editions Masson et C<sup>ie</sup>*. VII: 108-117.
- [58]. Begun. G.M. *et al.* Raman spectra of the rare earth orthophosphates. 1981, *Journal of Raman Spectroscopy*, **11**(4), 273-278.
- [59]. Donaldson. J.D. *et al.* The hydrated phosphates of dysprosium and holmium. 1967, *J.Inorg.Nucl. Chem.*, **29**, 1239-1242.

- [60]. Hikichi, Y., Hukuo, K. *et al.* Synthesis of rare-earth orthophosphates. 1978, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **51** (12): 3645-3646.
- [61]. Mooney, R.C.L. Crystal structure of a Series of Rare Earth Phosphates. 1948, *J. Chem. Phys.* 16, 1003.
- [62]. Imyim, A. Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques. 2000, *Thèse de Doctorat de l'I.N.S.A*, Réf: ISAL 0091, Lyon.
- [63]. King, R.B. Encyclopedia of inorganic chemistry. 1994, *7 Editions John Wiley & Sons*, Chichester, John Wiley and Sons.
- [64]. Firsching, F.H. and Brune, S.N. Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates. 1991, *J.Chem.Eng.Data* **36**: 93-95 (1991).
- [65]. Poitrasson, F. *et al.* Experimental determination of synthetic NdPO<sub>4</sub> monazite end-member solubility in water from 21°C to 300°C: Implications for rare earth element mobility in crustal fluids. 2004, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(10), 2207-2221.
- [66]. Cetiner, Z.S., Wood, S.A., Gammons, C.H. The aqueous geochemistry of the rare earth elements. Part XIV. The solubility of rare earth element phosphates from 23 to 150°C. 2005, *Chemical Geology*, 217, 147-169.
- [67]. Trocellier, P. Immobilization of radionuclides in single-phase crystalline waste forms: a review on their intrinsic properties and term behaviour. 2000, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 25, 321-337.
- [68]. Hikichi, Y. et Ota, T. Sintering and properties of monazite-type RPO<sub>4</sub> (R=La, Ce, Nd or Sm). 1996, *Phosphorus Research Bulletin*, 6, 175-178.
- [69]. [http://webmineral.com/data/Monazite-\(La\).shtml](http://webmineral.com/data/Monazite-(La).shtml).
- [70]. Ewing, R.C. et Haaker, R. F. The metamict state: implications for radiation damage in crystalline waste forms. 1980, *Nuclear and Chemical Waste Management*, **1**, 51-57.
- [71]. Weber, W.J. *et al.* Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. 1998, *Journal of Materials Research*, **13**(6), 1434-1484.
- [72]. Carpena, J. Traces de fission et géologie. 1990, *Clefs CEA*, **19**, 34-41.

- [73]. Karioris, F.G. *et al.* Heavy ion bombardment of monoclinic ThSiO<sub>4</sub>, ThO<sub>2</sub> and monazite. 1981, *Radiation Effects Letters*, **58(1-2)**, 1-3.
- [74]. McDeavitt, S.M., Downar, T.J and Solomon, A.A. Cermet fuel for the thorium fuel cycle. 2002, *Ann. Meet. Amer. Nucl. Soc.*, Hollywood. FL.
- [75]. Vatulin, A.V., Stetsky, Y.A, Trifonov, Y.I., Khotyashov, G.I. Composite materials and systems as alternative inert matrix fuel to dispose civil or weapon grade plutonium in light water reactors. 2001, *Progress in Nuclear Energy*, **38**, 321-326.
- [76]. Matzke, H.J., Rondinella, V.V, Wiss, T. Materials research on inert matrices: a screening study. 1999, *Journal of Nuclear Materials*, **274**, 47-53.
- [77]. Dorre, E. and Hubner, H. Alumina: Processing, properties, and applications. 1984, Ed. *Springer-Verlag*, New York, in Abdizadeh, H. Elaboration et caractérisation de composites duplex : Composites laminaires tri-couches à base d'alumine. 1997, *Thèse de Doctorat de l'I.N.S.A.*, Réf. 97.ISAL.0076, Lyon.
- [78]. Abdizadeh, H. Elaboration et caractérisation de composites duplex Composites laminaires tri-couches à base d'alumine. 1997, *Thèse de Doctorat de l'I.N.S.A.*, Réf. 97.ISAL.0076, Lyon (1997).
- [79]. Harvey, J.W. and Johnson, D.W.Jr. Binder systems in ferrite. 1990, *Amer. Ceram. Soc. Bul.* 59 (6), 637-639.
- [80]. Gurac, N.R. Properties and uses of synthetic emulsion polymers as binders in advanced ceramics processing. 1987, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 66 (10), 1495-1497.
- [81]. Nies, C.W. and Messing, G.L. Effects of glass-transition temperature of polyethylen glycol-plasticized polyvinyl alcohol on granule compaction. 1984, *J. Amer. Ceram. Soc.* 67 (4), 301-304.
- [82]. Gerard-Hirne, J. Le frittage. Introduction à l'étude du frittage. 1968, *Ed. de l'Institut de Céramique Française, Paris*.
- [83]. Novion, C.H. and Lesueur, D. L'état métallique. Propriétés atomiques. 1997, *Techniques de l'Ingénieur, Métallurgie M35*, Paris.
- [84]. Mackenzie, J.D. Sol-gel research – achievements since 1981 and prospects for the future. 2003, *J. Sol-gel Sci. Technol.* 26.

- [85]. Brinker, J., Scherer, G.W. Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing. 1990, *Academic Press*.
- [86]. Livage, J., Henry, M., Sanchez, C. 1988, *Progress in Solid State Chemistry*", 18, 259-341.
- [87]. HU, Y. Preparation of stabilized  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) films by the sol-gel method. 1996, *J. Mater. Sci.* 31 (16), 4255.
- [88]. Amami, J. Synthèses et caractérisation spectroscopique par sondes structurales de terres rares luminescentes ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) des nanopoudres et des monocristaux pour l'optique: perovskite  $\text{BaTiO}_3$  multiphasée et grenat monophasé  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ". 2006, *Doctorat de l'Université Claude Bernard- LYON 1*.
- [89]. Aarik, J., Aidla, A., Kiisler, A.-A., Uustare, T., Sammelselg, V. Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of  $\text{HfO}_2$  thin films. 1999, *Thin Solid Films*. V. 340, n°1-2, pp. 110-116.
- [90]. Bernis, P., Chaudouet, P., Weiss, F., Sdnateur, J.P. et Joubert, J.C. Synthèse dans les sels fondus de cristallites d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  et d' $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sous forme de plaquettes bien individualisées et orientation sous champ magnétique. 1991, *J. Phys. III* 1- 1711-1721, V.11.
- [91]. Fukuda, T., Chani, V.I. Advances in materials research. Shaped crystals: growth by micro-pulling-down technique. 2007, *Ed. Springer* 8ed.
- [92]. Arul-Dhas, N. Synthesis of  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{LaPO}_4$  and  $\text{KTiOPO}_4$  by flash combustion. 1993, *Russian Journal of Applied Chemistry* **202**:137-141.
- [93]. Shvanskii, E., Armand, P., Balitsky, D., Philippot, E., Papet, P. Flux growth of gallium orthophosphate crystals. 2006, *Annale de Chimie - Science des Matériaux*, VOL 31/1- pp.97-102.
- [94]. Leblanc, M. Classical Methods of Elaboration. 2007, *Cours de Chimie Générale, inorganique et chimie du solide*, p.13 Ed. Univ de Maine, Lemans.
- [95]. Densité. Wolkipédia, l'encyclopédie libre. [fr.wikipedia.org/wiki/Masse\\_volumique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Masse_volumique).
- [96]. François, D. Traité Matériaux métalliques. *Techniques de l'Ingénieur*; M 123.
- [97]. [www.mesures.com/archives/FICHE%2013.pdf](http://www.mesures.com/archives/FICHE%2013.pdf). Les mesures de dureté. *Mesures*. Définitions et unités. Fiche N°13.

- [98]. AFNOR A 03-154. NF A 03-154 : *Produits Sidérurgiques. Essais de dureté Vickers de l'acier (HV 5 à HV 100)*. 1983.
- [99]. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. The use of low temperature Van der Waals adsorption isotherm in determining surface area. 1938, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-317.
- [100]. Bouyer, E. Etude de la préparation de poudres et de dépôts à partir de suspension par plasma inductif : Le cas de l'hydroxyapatite phosphocalcique. 1997, *Thèse de Doctorat de l'Université de Sherbrooke (Québec)*.
- [101]. Lowell, S, Shields, J.E. Powder surface area and porosity. 1991, *Third edition, ed. Chapman & Hall*, 250 p.
- [102]. Guyot, J.C., Mathis, C., Traisnel, M. Galénica. 6., Verain, A. Poudres et formes unitaires obtenues par division ou agglutination (formes orales solides, I). Paris (France): 1984, *Lavoisier*, 371 p.
- [103]. Mathon, M.H. Caractérisation des textures par diffraction neutronique. 2008, *Collection SFN 9 49-64*.
- [104]. Rüfenacht, A. Diffraction des rayons X. 2000, *Université de Neuchâtel, Institut de physique*. [www.unine.ch/phys/enseignement/.../TPA\\_intro\\_exp15.pdf](http://www.unine.ch/phys/enseignement/.../TPA_intro_exp15.pdf)
- [105]. Boulle, A., Masson, O., Guinebretière, R., Dauterive, A. Two-dimensional XRD profile modelling in imperfect epitaxial layers, in "Diffraction analysis of the microstructure of materials". 2004, *E. J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds), Springer Verlag* 68, 505.
- [106]. Rouessac, F. and Rouessac, A. Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes. 1995, *Ed. Masson*, Paris.
- [107]. Louër, D. La diffraction des rayons X par les poudres cent ans après Röntgen. 1996, *JOURNAL DE PHYSIQUE IV*. Colloque C4 ; 57-69, supplément au Journal de Physique III, V. 6.
- [108]. JCPDS, PCPDwin, Diffraction data CD-ROM. 2000, *Ed. of the International Centre of Diffraction Data*, Newtown Square P.A.
- [109]. Benoit, D. Pratique du microscope électronique à balayage. 1985, *Ed. ANRT*, Paris.
- [110]. Lafon, J.P. Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées. 2004, *Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges*.

- [111]. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).  
[www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf](http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf)
- [112]. Chantraine, F. Contribution à la résolution des problèmes posés par la présence de tensioactif au sein de compacts détergents. 2006, *Thèse De Doctorat De L'Université De Limoges*.
- [113]. IRSN. Campagne d'investigations complémentaires sur l'ancien site minier de Saint Pierre (Cantal). 2007, *Rapport ; Volet 2 de l'expertise relative à l'état radiologique du site. DEI/ SARG*, 025.
- [114]. Lespagnol, G. Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. 2003, *Thèse de Doctorat de l'Université Jean Monnet*.
- [115]. Nakayama, S., Akimoto, T., Ida, Y. and Nagano, T. Leaching tests of simulated COGEMA bituminized waste form. 2000, *Int. Conf. Sc. Res. Back-End Fuel Cycle 21<sup>st</sup> Century-Atalante*, P5-01, Limoges.
- [116]. Rondinella, V.V., Betti, M., Bocci, F., Hiernaut, T. and Cobos, J. IC-ICP-MS applied to the separation and the determination of traces of plutonium and uranium in aqueous leachates and acid rinse solutions of UO<sub>2</sub> doped with <sup>238</sup>Pu. 2000, *Microchem. J.* 67, 301-304.
- [117]. Mitamura, H. and Banba, T. Effects of crystalline phases on leaching of a devitrified simulated high –level waste glass. 1986, *Nucl. Chem. Waste Manag.* 6, 223-231.
- [118]. Nakayama, S., Iida, Y., Nagano, T. and Akimoto, T. Leaching Behavior of a Simulated Bituminized Radioactive Waste Form under Deep Geological Conditions. 2003, *Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY*, Vol. 40, No. 4, p. 227-237.
- [119]. ANDRA. 2001, *Dossier Argile, Synthesis Report, Part B, Supporting Scientific and Technical Data*, 332 pages.
- [120]. Veilly, E., Du Fou de Kerdaniel, E., Roques, J., Dacheux, N., Clavier, N. Comparative Behavior of Britholites and Monazite/Brabantite Solid Solutions during Leaching Tests: A Combined Experimental and DFT Approach. 2008, *Inorg. Chem.* 47, 10971.

- [121]. Moszkowicz, P., Sanchez, F., Barna, R. and Mehu, J. Polluants leaching behaviour from solidified wastes: a selection of adapted various models. 1998, *Ed. Talanta, Oxford*, V. 46, p375-383.
- [122]. Cote, P., Bridle, T.R. and Benedek, A. An approach for evaluating long-term leachability from measurement of intrinsic waste properties. 1986, *Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal*, Six Volumes, Ed. Lorenzen, D., Conway, R.A., Jackson, L.P., Hamza, A., Perket, C.L. and Lacy, W.J. Philadelphia, p63-78.
- [123]. De Groot, G.J. and Van der Sloot, H.A. Determination of leaching characteristics of waste materials in relation to environmental product certification. 1990, *ASTM Symposium on Solidification/Stabilization of Radioactive and Hazardous Wastes*, Williamsburg, Virginia.
- [124]. Crank, J. The mathematics of diffusion. 1975, *2nd Ed. Clarendon Press, Oxford*, 414p.
- [125]. Strachan, D.M., Barnes, B.O. and Turcotte, R.P. Standards leach tests for nuclear waste materials. 1981, *In Sc. Bas. Nucl. Waste Manag.* 3, J.G. Moore, Ed. Plenum Press, New York.
- [126]. Stone, J.A. An overview of factors affecting the leachability of nuclear waste forms. 1981, *Nucl. Chem. Waste Manag.* 2, 113-121.
- [127]. Barna, R. Etude de la diffusion des polluants dans les déchets solidifiés par liants hydrauliques. 1994, *Thèse de Doctorat de l'I.N.S.A.*, Lyon, 210 p.
- [128]. Banba, T., Murakami, T. and Kimura, H. The leaching behaviour of a glass waste form – Part III: The mathematical leaching model. 1987, *Nuclear. Technology.* V. 76, p. 84-90.
- [129]. Andrade, C., Diez, J.M. and Alonso, C. Mathematical modelling of a concrete surface “Skin Effect” on diffusion in chloride contaminated media. 1997, *Advn. Cement-Based Mater.* V. 6, p. 39-44.
- [130]. Billard, H., Bouchelaghem, A., Come, B., *et al.* Modélisation du comportement à long terme des déchets industriels ultimes stabilisés confinés dans un stockage. 1995, *Proceedings of the International Congress on Wastes Solidification-Stabilisation Processes*. Ed. Société Alpine de Publications, Nancy, p. 466-475.
- [131]. Crank, J. Free and moving boundary problems. 1984, *Ed. Oxford University Press*, New York, 425 p.

- [132]. Van Grieken, R.E. and Markowicz, A.A. Methods and Techniques Practical Spectroscopy. 1993, *Handbook of X-ray spectrometry*. Séries. V. **14** (1993).
- [133]. Montel, J.-M., Devidal, J.-L., Avignant, D. X-ray diffraction study of brabantite–monazite solid solutions. 2002, *Chemical Geology* (191), 89– 104.
- [134]. Montel, J.-M., Glorieux, B., Seydoux-Guillaume, A.-M., Wirth, R. Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramic for nuclear waste storage. 2006, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67- 2489–2500.
- [135]. Hernandez, T. and Martin, P. Effect of the phosphorous/cerium ratio in the properties of sintered Ce-monazite. 2008, *J. Alloys Compounds*. 466, 568.
- [136]. Perrière, L., Bregiroux, D., Naitali, B., Audubert, F., Champion, E., Smith, D.S., Bernache-Assollant, D. Microstructural dependence of the thermal and mechanical properties of monazite  $\text{LnPO}_4$  (Ln = La to Gd). 2007, *Journal of the European Ceramic Society* 27, 3207–3213.
- [137]. Logiciel OMNIC; Thermo- Election- Corporation; version 7.3 (1992-2006).
- [138]. Tongjit, K., Luca, M., Filomena, S., Paolo, F., Stefano, E., Plinio, I. Hafnia sol-gel films synthesized from  $\text{HfCl}_4$ : Changes of structure and properties with the firing temperature. 2007, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Volume 42, Number 1, pp. 89-93(5).
- [139]. Rey, C, Collins, B. *et al.* The carbonate environment in bone mineral: A resolution enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study. 1989, *Calcified Tissue International* 45: 157- 164.
- [140]. Hina, A. Etude de la réactivité, en milieu aqueux, d'apatites phosphocalciques d'intérêt biologique. 1996, *Institut National Polytechnique Toulouse*.
- [141]. Sonju Clasen, A.B. and Ruyter, I.E. Quantitative determination of Type A and Type B carbonate in human deciduous and permanent enamel by means of Fourier transform infrared spectrometry. 1997, *Advanced Dental Research* 11 (4): 523 - 527.
- [142]. Hezel, A. and Ross, S.D. Forbidden transitions in the infra-red spectra of tetrahedral anions-III. Spectra-structure correlation in perchlorates, sulphates and phosphates of the formula  $\text{MXO}_4$ . 1966, *Spectrochimica Acta* 22: 1949-1961.

- [143]. Brandel, V., Iroulart, G. *et al.* Gel et xérogel de phosphate de thorium. 1990, *New Journal of Chemistry* 14: 113-120.
- [144]. X'Pert High Score, PCPDF win, Diffraction data CD-ROM. 2004, *International Center for Diffraction Data, Newtown Square.*
- [145]. Bregiroux, D., Belin, R., Valenza, P., Audubert, F., Bernache-Assollant., D. Plutonium and americium monazite materials: solid state synthesis and X-ray diffraction study. 2007, *Journal of Nuclear Materials* 366, 52- 57.
- [146]. Ushakov, S.V., Helean, K.B., Navrotsky, A., Boatner, L.A. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. 2001, *J. Mater. Res* 16, 2623.
- [147]. EDAX EPIC TABLES- Energy and wavelength tables for elemental X-ray emission and absorption. 1978, *EDAX INTERNATIONAL, INC.*
- [148]. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. 1976, *Acta Crystal. A.* 32, 751-767.
- [149]. Campayo, L., Audubert, F., Lartigue, J-E., Botuha, S., Bernache-Assollant, D. Study of a phosphate-based material with rhabdophane structure for cesium immobilization: Synthesis, sintering and leaching behavior. 2008, *Journal of Nuclear Materials* 374, 101–108.
- [150]. ISO/6961. Long Term Leach Testing of Solidified Radioactive Waste Forms. 1982, *International Standard Organization, Geneva.*
- [151]. Kamel, N, Aït-Amar, H., Taouinet, M., Benazzouz, C., Kamel, Z., Fodil-Cherif, H., Telmoune, S., Slimani, R., Zahri, A., Sahel, D. Comparative study of simulated zirconia inert matrix fuel stabilized with yttrium, lanthanum or praseodymium: synthesis and leaching tests. 2006, *Prog. Nucl. Energy* 48, 70.
- [152]. Finch, R.J., Cooper, M.A., Hawthorne, C.F. The crystal structure of schoepite,  $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$ . 1996, *Canad. Miner* 34, 1071–1088.
- [153]. Navarro, A. Gestion et traitement des déchets, Traité analyse et caractérisation. A8660. 1993, *Technique de l'ingénieur C9*, Paris.
- [154]. Riotte, H. Gestion des Déchets. Programmes Techniques. 2000, *Rapport annuel AEN*, p : 18-19.