HAL
open science

Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques. Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs.

Claire Chaïrat

To cite this version:

Claire Chaïrat. Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques. Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs.. Géochimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. NNT : . tel-00011686

HAL Id: tel-00011686

https://theses.hal.science/tel-00011686v1

Submitted on 27 Feb 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER

UFR : SVT

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE TOULOUSE III

Discipline : Géochimie expérimentale

Présentée et soutenue par

Claire CHAÏRAT

Le 24 novembre 2005

Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques.

Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs.

Jury :

Bernd GRAMBOW (rapporteur)
Professeur à l'Ecole des Mines de Nantes

Christophe GUY (invité)
Ingénieur de recherche au Commissariat à l'Energie Atomique

Jean-Louis LACOUT (rapporteur)
Professeur à l'Ecole Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques de Toulouse

Jean-Eric LARTIGUE (invité)
Ingénieur de recherche au Commissariat à l'Energie Atomique

Jean-Marc MONTEL (Président du jury)
Professeur à l'université Paul Sabatier à Toulouse

Eric H. OELKERS (directeur de thèse)
Directeur de recherche CNRS, Toulouse

Jean-Claude PETIT (examinateur)
Directeur des programmes au Commissariat à l'Energie Atomique

Jacques SCHOTT (directeur de thèse)
Directeur de recherche CNRS, Toulouse

Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie
Université Toulouse III
14, avenue Edouard Belin
31400 Toulouse

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie de l'Université Paul Sabatier à Toulouse dans le cadre d'un Contrat de Formation par la Recherche de l'Institut National des Sciences et Techniques du Nucléaire. Les études ont été financées par le Commissariat à l'Energie Atomique.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements à Messieurs Eric Oelkers et Jacques Schott, mes directeurs de thèse, qui m'ont permis de préparer cette thèse dans les meilleures conditions.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Jean-Eric Lartigue, ingénieur de recherche au CEA Valrhô, qui a toujours suivi ce travail avec un grand intérêt, et à Monsieur Christophe Guy, chef du laboratoire des Analyses RadioChimiques du CEA de Cadarache, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire lors mon stage de DEA et m'avoir ainsi permis de réaliser cette thèse.

Je remercie Monsieur Bernd Grambow, professeur à l'Ecole des Mines de Nantes, et Monsieur Jean-Louis Lacout, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques, pour avoir accepté de juger ce travail. Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Claude Petit, Directeur des Programmes au CEA et Monsieur Jean-Marc Montel, professeur à l'université Paul Sabatier à Toulouse pour avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de cette thèse. Je pense en particulier à Oleg Pokrovsky pour sa disponibilité, à Alain Castillo qui s'est toujours montré ingénieux (et extrêmement patient) face à mes nombreux problèmes expérimentaux… à Jean-Claude Harichouri, Jocelyne Escalier, Carole Boucayrand, Maïté Carayon et Stéphanie Levet pour leur aide précieuse. Je remercie également Jannick Ingrin et Gerard Chataigner pour leur assistance en spectroscopie.

Ces trois ans n'auraient pas été les mêmes sans les autres étudiants. Mes remerciements vont tout d'abord à Stephan pour son aide précieuse, à Pablo pour ses encouragements, à Emmanuel pour la disponibilité et la patience dont il a toujours fait preuve, à Adrianne pour sa bonne humeur ainsi qu'à tous ceux qui ont partagé ces moments : Christelle, Fabrice, Pierrick, David L, Manu et Steph, David M, Alex, Xavier, Celia, Najatte, Antho, Fred, Gwen, Matias, Adrian… Mes remerciements s'adressent également à tous les doctorants CEA qui m'ont accompagné durant ces trois ans ; je pense en particulier à Lionel pour sa disponibilité, Olivier, Damien… Je voudrais également remercier Elisabeth pour son aide précieuse dans les mesures de potentiel zêta.

Je tiens tout particulièrement à remercier les personnes qui m'ont donné envie de poursuivre dans la recherche ; je pense en particulier à Madame Fabienne Delage, Monsieur Jean Phalippou et Monsieur Francis Larché.

Je remercie également mes parents qui m'ont soutenu durant ces trois ans. Enfin, je voudrais terminer par un énorme merci à Cyril, pour qui cette thèse n'a pas non plus toujours été un moment facile mais sans qui elle n'aurait pas été possible. Merci pour tant de patience et de soutien, mais aussi pour tout le reste.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE **11**

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE : LES RECHERCHES MENEES SUR LA GESTION DES DECHETS NUCLEAIRES **17**

1. Définition et classification des déchets nucléaires 19
2. La gestion actuelle des déchets radioactifs 20
3. Cas particulier des déchets de haute activité à vie longue 22
   - 3.1. Nature des déchets de haute activité a vie longue 22
     - 3.1.1. Les actinides mineurs 22
     - 3.1.2. Les produits de fission à vie longue 23
   - 3.2. Le conditionnement actuel des déchets de haute activité a vie longue 23
   - 3.3. Perspectives de gestion des déchets de haute activité a vie longue 25
     - 3.3.1. Cadre législatif 25
     - 3.3.2. La séparation – transmutation 25
       - 3.3.2.1. La séparation poussée 25
       - 3.3.2.2. La transmutation 27
     - 3.3.3. Le stockage réversible ou irréversible 28
       - 3.3.3.1. Le concept d'entreposage de longue durée 28
       - 3.3.3.2. Le concept de stockage géologique 28
     - 3.3.4. Le conditionnement spécifique 28
       - 3.3.4.1. Conditionnement de l'iode 29
       - 3.3.4.2. Conditionnement du césium 29
       - 3.3.4.3. Conditionnement du technétium 30
       - 3.3.4.4. Conditionnement des actinides mineurs 30
4. Méthodologie d'étude du comportement à long terme 31
   - 4.1. Etude de l'altération par l'eau de la matrice 32
   - 4.2. Etude du comportement du(des) radionucléide(s) 32

CHAPITRE 2 : CADRE THEORIQUE **33**

1. Cinétique réactionnelle à l'interface solide/liquide 35
   - 1.1. Principaux mécanismes physico-chimiques 35
   - 1.2. Les différents régimes de dissolution 36
     - 1.2.1. Contrôle par la réaction de surface 36
     - 1.2.2. Contrôle par la diffusion 36
     - 1.2.3. Contrôle mixte 36
2. Les réactions de surface 36
   - 2.1. La théorie de l'état transitoire 37
     - 2.1.1. Les réactions élémentaires et la formation du complexe activé 37
     - 2.1.2. Application de la TST à la dissolution des minéraux 41
     - 2.1.3. Expression du produit de solubilité 50
       - 2.1.3.1. Cas de la fluorapatite 50

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.1.3.2. Cas de la britholite au néodyme 51
2.2. La chimie de coordination 53
2.2.1. Origine de la charge superficielle des solides 54
2.2.2. Adsorption protonique à la surface des oxydes et hydroxydes 55
2.2.3. Les modèles de complexation de surface 57
2.2.3.1. Le modèle de la couche diffuse 57
2.2.3.2. Le modèle à capacité constante 57
2.2.3.3. Le modèle de la double couche 58
2.2.3.4. Le modèle de la triple couche 58
2.3. Conclusion : Relations entre cinétique de dissolution et spéciation de surface 60

CHAPITRE 3 : LES APATITES ET LEUR COMPORTEMENT A L'ALTERATION PAR L'EAU 61

1. Les Apatites et leurs applications au conditionnement des déchets nucléaires 63
1.1. Généralités sur les apatites 63
1.1.1. Une souplesse de composition 64
1.1.2. Structure cristallographique 64
1.1.3. Propriétés 67
1.1.3.1. Stabilité en température 67
1.1.3.2. Solubilité 67
1.1.3.3. Stabilité sous rayonnements radiatifs 68
1.2. Les matrices de conditionnement à structure apatitique 69
2. Comportement a l'altération par l'eau des minéraux apatitiques 72
2.1. Spéciation de l'interface apatite – solution 72
2.2. Cinétique de dissolution des minéraux apatitiques 77
2.2.1. Cinétique de dissolution de la fluorapatite 77
2.2.2. Cinétique de dissolution de la britholite au néodyme 79
2.3. Synthèse 80

CHAPITRE 4 : MATERIAUX ET METHODES 83

1. Matériaux 85
1.1. Fluorapatite naturelle 85
1.2. Britholite synthétique 87
2. Méthodes expérimentales 89
2.1. Caractérisation de l'interface solide-solution 89
2.1.1. Caractérisations spectroscopiques 89
2.1.1.1. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée 89
2.1.1.2. Spectroscopie de photoélectrons X 89
2.1.2. Mesures électrocinétiques 90
2.1.2.1. Le potentiel zêta 90
2.1.2.2. Principe de mesures électrocinétiques 90
2.1.2.3. Conditions expérimentales 90

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.1.2.4. Traitement des données 91
2.1.3. Titrages surfaciques 92
2.1.3.1. Conditions expérimentales 92
2.1.3.2. Traitement des données 93
2.2. Mesure de solubilité 95
2.2.1. Dispositif expérimental 95
2.2.2. Déroulement d'une expérience 95
2.2.3. Traitement des données 96
2.2.3.1. Cas de la fluorapatite 96
2.2.3.2. Cas de la britholite 96
2.3. Mesure de vitesses de dissolution 97
2.3.1. Dispositif expérimental 97
2.3.2. Déroulement d'une expérience 99
2.3.3. Calculs des vitesses de dissolution 100
2.4. Techniques d'analyses 100

CHAPITRE 5 : CARACTERISATION DE L'INTERFACE APATITE – SOLUTION 101

1. Caractérisations spectroscopiques 103
2. Electrophorèse 110
2.1. Potentiel zêta de la fluorapatite en fonction du pH et de la force ionique 110
2.2. Effet de la nature de l'électrolyte sur le potentiel zêta 113
2.3. Effet des traitements d'altération sur le potentiel zêta de la fluorapatite 114
3. Titrages acido-basiques de la surface de la fluorapatite 116
3.1. Reproductibilité des titrages acido-basiques 116
3.2. Effet de la force ionique et identification du point de charge nulle 117
3.3. Bilan de la consommation en protons au cours des titrages acido-basiques de la fluorapatite 121
3.3.1. Consommation des protons par dissolution 121
3.3.2. Consommation des protons par échange ionique 123
3.3.3. Consommation des protons par adsorption des sites surfaciques 127
4. Conclusion 130

CHAPITRE 6 : CINETIQUE DE DISSOLUTION DES MINERAUX APATITIQUES 133

1. Introduction 135
2. Résultats expérimentaux 135
2.1. Mesures de solubilité 135
2.1.1. Solubilité de la fluorapatite naturelle 135
2.1.2. Solubilité de la britholite synthétique 143
2.2. Cinétique de dissolution des matériaux a structure apatitique 148
2.2.1. Stœchiométrie de la réaction de dissolution 148
2.2.2. Influence du pH sur la cinétique de dissolution 153

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.2.3. Etat de saturation des solutions d'altération 155
2.2.4. Influence de la présence de Ca, P et F sur la cinétique de dissolution 160
3. Discussion 161
3.1. Composition et propriétés de la surface minérale 162
3.1.1. Hydroxyapatite (HAP) 162
3.1.2. Phosphate octacalcique (OCP) 166
3.1.3. Phosphate dicalcique (DCP) 166
3.1.4. Phosphate tricalcique (TCP) 168
3.1.5. Bilan 169
3.2. Implications pour le mécanisme de dissolution des minéraux apatitiques 169
3.2.1. Mécanisme et cinétique de dissolution de la fluorapatite 169
3.2.1.1. En milieu acide 170
3.2.1.2. En milieu basique 173
3.2.1.3. Etablissement d'une loi cinétique globale décrivant la dissolution de la fluorapatite 178
3.2.2. Application à la cinétique de dissolution de la britholite 180
3.2.2.1. En milieu acide 180
3.2.2.2. En milieu basique 182
3.2.2.3. Expression de la cinétique globale de la dissolution de la britholite 182
4. Conclusion 184

CHAPITRE 7 : IMPLICATIONS DES RESULTATS POUR L'UTILISATION DE LA BRITHOLITE COMME MATERIAU DE CONDITIONNEMENT DES ACTINIDES MINEURS 185

1. Introduction 187
2. Comportement a l'altération par l'eau de la matrice de conditionnement 187
3. Comportement du (des) radionucléide(s) 188
3.1. Comportement du néodyme lors de l'altération de la britholite 188
3.2. Comportement des actinides lors de l'altération de la britholite 191
3.2.1. Comportement de l'américium 191
3.2.2. Comportement du neptunium 192
4. Conclusion 192

CONCLUSION GENERALE 195

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

INTRODUCTION GENERALE

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

A l'heure actuelle en France, la plupart des radionucléides issus du cycle du combustible, excepté l'uranium et le plutonium qui sont séparés à des fins énergétiques, sont incorporés dans des verres borosilicatés de type "R7T7". La capacité de ces verres nucléaires à retenir les radioéléments et en particulier leur résistance à l'altération par une solution aqueuse est étudiée depuis une trentaine d'années. Cependant, en raison des propriétés particulières des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue, des recherches sont menées pour trouver des solutions complémentaires de traitement des déchets nucléaires.

Un premier axe de recherche considère la possibilité de réduire le volume et la nocivité des déchets radioactifs à vie longue (en les séparant et en les transmutant en éléments non radioactifs ou à vie plus courte). La stratégie de *séparation – transmutation* apparaît particulièrement séduisante puisque, dans son principe, elle conduirait à des colis de déchets moins radiotoxiques, contenant moins de radionucléides à vie longue. Cependant certains éléments comme les actinides mineurs (américium, curium et neptunium) ne se prêtent pas à l'heure actuelle à une telle transmutation.

Une autre solution considère la possibilité d'immobiliser le ou les radionucléide(s) séparé(s) dans une matrice de conditionnement qui lui est spécifiquement dédiée. Dans la plupart des cas, ces éléments sont alors incorporés dans la structure cristalline de matériaux de type céramique sous forme de solutions solides. En raison de son adaptation aux propriétés physico-chimiques d'un radioélément ou d'une famille de radioéléments, une matrice spécifique de conditionnement offre des gains de performance par rapport aux conditionnements actuels.

Une matrice de conditionnement spécifique doit permettre d'assurer, *in fine*, un confinement durable des éléments qu'elle contient. Elle doit par ailleurs pouvoir supporter une élévation de température importante au cours des premières années d'entreposage et sa tenue à l'irradiation doit être suffisante pour supporter les émissions radioactives des radionucléides qu'elle contient. Enfin, afin de minimiser le relâchement de radionucléides, la matrice de conditionnement choisie devra également présenter une bonne durabilité chimique.

Plusieurs familles de matériaux répondant à ces spécifications ont pu être identifiées. L'étude des minéraux du site d'Oklo (Gabon) a par exemple montré que certains phosphates de calcium, les apatites ($Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl, OH)_2$), ont incorporé des quantités significatives de radioéléments au cours de réactions nucléaires qui se sont produites il y a deux milliards d'années. La pérennité de ces analogues naturels sur des échelles de temps géologiques étant acquise, il a été décidé d'évaluer la capacité de ces phosphates en tant que matrice de conditionnement spécifique. A cette fin, un analogue non radioactif de cette matrice de conditionnement spécifique des actinides mineurs a été développé. Il se caractérise par l'incorporation d'un atome de néodyme, qui simule la présence d'actinides mineurs, en substitution d'un calcium. L'électroneutralité de la structure est assurée par la substitution d'un groupement phosphate par un groupement silicate. Sa formule générale s'écrit

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

$Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$. Cette structure est appelée britholite, par analogie aux apatites silicatées (en toute rigueur Si/P>1).

L'un des principaux facteurs susceptibles d'affecter la sûreté d'un site de stockage est l'infiltration d'eaux souterraines qui pourrait provoquer la dégradation de la matrice. L'objectif de ce travail est d'étudier la réactivité des minéraux apatitiques à partir de l'étude combinée d'une britholite dopée au néodyme et d'une fluorapatite naturelle. L'évaluation du comportement à long terme de la britholite en condition de stockage ou d'entreposage nécessite en effet l'identification des mécanismes élémentaires gouvernant les interactions solide-solution de ce type de structure. La mise au point de modèles prédictifs efficaces des interactions solide-solution passe par l'acquisition de données cinétiques et thermodynamiques les plus fiables.

Grâce à leurs propriétés de rétention, notamment vis-à-vis des radionucléides, les apatites sont également envisagées comme additif des barrières ouvragées qui seront mises en place dans les sites de stockage de déchets radioactifs (Perrone, 1999), ainsi que pour la dépollution des eaux-usées et des sols contaminés en métaux toxiques (Valsami-Jones et al., 1998). Les apatites étant les constituants principaux des dents et des os, de nombreux modèles ont été développés pour comprendre les mécanismes de formation des caries dentaires et le comportement des implants osseux.

La caractérisation des processus gouvernant l'interaction apatite-solution est également d'un intérêt majeur en science de la Terre. En effet, bien que les minéraux phosphatés ne constituent qu'un faible pourcentage de l'ensemble des minéraux qui forment la croûte terrestre, ils jouent un rôle important dans les processus géochimiques. Pratiquement tout le phosphore en milieu terrestre est dérivé de l'altération des phosphates de calcium des roches de surface dont l'apatite est la variété la plus abondante. Bien que les sols contiennent un grand volume de phosphore, seule une petite partie est accessible aux organismes vivants. Ce phosphore est transformé dans les écosystèmes terrestres et aquatiques en phosphore organique par le métabolisme des êtres vivants. Il est par exemple absorbé par les plantes puis transféré aux animaux lors de leur alimentation, ou transporté dans les océans où une fraction est utilisée par les organismes benthiques et ceux du plancton pour sécréter leur squelette tandis que le reste se dépose au fond des océans sous forme d'organismes morts et est intégrée aux sédiments. Ces derniers sont transformés progressivement en roches sédimentaires et ramenés à la surface par mouvements tectoniques. La disponibilité du phosphore dans les écosystèmes est donc limitée par la vitesse de dissolution des minéraux phosphatés tels que l'apatite (Cole et al., 1977 ; Tiessen et al., 1984 ; Roberts et al., 1985). De plus, la libération du phosphore et son transport par les rivières est la seule source de phosphore importante pour les océans. Ainsi, la compréhension de l'altération de l'apatite sur le contrôle de la libération du phosphore et son transport vers les océans est essentielle pour modéliser les changements climatiques.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Peu d'études à vocation géochimique ont cependant été consacrées à la dissolution des apatites. De plus, aucune d'entre elles n'a permis de proposer un modèle capable de rendre compte de la dissolution de ces minéraux et qui puisse être utilisé pour prédire le comportement à long terme de la britholite en condition de stockage ou d'entreposage.

La démarche adoptée dans ce travail cherche à modéliser la cinétique de dissolution des minéraux apatitiques à partir de la connaissance de leur spéciation surfacique dans différents milieux aqueux. En effet, les études consacrées à la cinétique de dissolution des solides ont clairement montré que les interactions eau-roche sont contrôlées par des réactions se produisant à la surface du solide. Ces réactions peuvent être décrites dans le cadre de la *Théorie de l'Etat Transitoire* dont l'hypothèse de base est que les réactifs doivent franchir une barrière énergétique avant d'être transformés en produits. L'état défini par le maximum d'énergie est appelé *complexe activé.* C'est la décomposition de ce complexe surfacique qui contrôle la vitesse de dissolution du minéral.

De manière générale, c'est la réaction chimique à la surface qui est l'étape limitante du processus de mise en solution. Pour bien comprendre et modéliser la dissolution d'un solide, il est donc indispensable de caractériser les interactions entre la surface et la solution : adsorption des espèces dissoutes, mécanismes chimiques de la solubilisation et désorption des produits. Stumm et son équipe ont développé un modèle de *coordination chimique* à la surface des solides pour expliquer et modéliser la dissolution d'oxydes simples. Cette approche, qui s'appuie sur la titration de la charge de surface des solides et le concept de *double couche*, permet de caractériser la nature et la quantité des ions adsorbés à la surface en fonction du pH, de la température et de la nature du milieu réactionnel. Elle met en évidence l'existence d'espèces chargées ou non qui se forment à la surface du solide, et se prête aussi à une interprétation chimique dans le cadre de la Théorie de l'Etat Transitoire (les espèces adsorbées à la surface peuvent être vues comme des précurseurs du complexe activé).

On peut ainsi quantifier les implications cinétiques de ces différents mécanismes d'adsorption en combinant les concepts de la chimie de coordination avec ceux de la Théorie de l'Etat Transitoire. Ce type de démarche a été appliqué avec succès aux oxydes, hydroxydes (Stumm et al., 1983 ; Pokrovsky et al., 2005); puis a été étendue à la dissolution des silicates (Webb et Walther, 1988 : Guy et Schott, 1989 ; Pokrovsky et Schott, 1999) et des carbonates (Pokrovsky et Schott, 2000 ; Pokrovsky et al., 1999).

Dans cette étude, nous avons cherché à appliquer les principes de la chimie de coordination à la dissolution des phosphates. A cette fin, la spéciation surfacique de la fluorapatite a été précisée à partir de caractérisations spectroscopiques, de mesures électrocinétiques et de titrages acido-basiques. On espère ainsi pouvoir interpréter les données cinétiques acquises sur la fluorapatite et proposer un modèle cinétique global de dissolution des minéraux apatitiques. Enfin, on cherchera à adapter ce modèle à la britholite afin de fournir les outils nécessaires à la prédiction de son comportement à long terme en condition de stockage ou d'entreposage.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Ce manuscrit est organisé autour de sept chapitres. Le premier chapitre situe cette étude dans le contexte des recherches menées sur la gestion des déchets nucléaires. Le second chapitre présente les approches décrites par la Théorie de l'Etat Transitoire et de la Chimie de Coordination. Après avoir brièvement rappelé quelques généralités sur les apatites et les matrices de conditionnement à structure apatitique (chapitre 3), on présente les matériaux et méthodes utilisés dans ce travail (chapitre 4). Le chapitre 5 est consacré à l'étude de l'interface fluorapatite-solution. Les caractérisations spectroscopiques, les mesures électrocinétiques et les titrages acido-basiques, ainsi que leurs interprétations y sont décrites. Le chapitre 6 présente l'étude de la stabilité des matériaux apatitiques en milieux aqueux. Les propriétés de solubilité et la cinétique de dissolution de la fluorapatite et de la britholite y sont présentées. Les différentes observations expérimentales permettent de proposer un schéma mécanistique décrivant les étapes élémentaires du processus de dissolution et d'établir une équation décrivant la cinétique de dissolution de la fluorapatite et de la britholite en fonction des conditions d'altération. Enfin, le chapitre 7 propose de décrire les implications des résultats acquis dans cette étude sur le comportement à long terme de la britholite et le devenir des éléments radioactifs potentiellement retenus dans ce type de structure.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE : LES RECHERCHES MENEES SUR LA GESTION DES DECHETS NUCLEAIRES

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Le premier chapitre de ce manuscrit vise à situer cette étude dans le contexte des recherches menées sur la gestion des déchets nucléaires. Après une brève présentation des déchets nucléaires issus du cycle du combustible, le cas des déchets de haute activité à vie longue est développé. Leur nature particulière, leur conditionnement actuel et les perspectives de gestion de ce type de déchets y sont présentés. A ce titre, les différentes matrices de conditionnement spécifique sont décrites parmi lesquelles la britholite, destinée au conditionnement spécifique des actinides mineurs, fait l'objet de ce travail. Enfin, la méthodologie adoptée dans l'étude du comportement à long terme est présentée.

1. DEFINITION ET CLASSIFICATION DES DECHETS NUCLEAIRES

Selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique, est considérée comme déchet radioactif, «toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue, et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle».

Les critères de classification des déchets nucléaires sont déterminés par un certain nombre de leurs caractéristiques. Celles-ci peuvent être résumées comme suit :

- l'intensité de la radioactivité : elle est caractérisée par l'activité par unité de masse (c'est à dire le nombre de désintégrations radioactives spontanées par seconde à un instant donné) et conditionne l'importance des protections à mettre en place ;
- la durée de vie des radionucléides : elle est caractérisée par la période de décroissance radioactive qui représente le temps nécessaire à une diminution de moitié de l'activité ; elle définit leur durée de nuisance potentielle ;

- les émissions issues des désintégrations radioactives :

- l'émission α se caractérise par la production d'un noyau d'hélium ; elle est associée à des noyaux massifs, de nombre de masse élevé ;

- l'émission β- ou β+ traduit respectivement le départ d'un électron ou d'un positon ;

- l'émission γ est une onde électromagnétique énergétique ; elle traduit le retour à l'état fondamental des noyaux fils.

- l'émission neutronique engendrée par les fissions spontanées ou induites.

Ces caractéristiques permettent un classement des déchets en plusieurs catégories. Le critère retenu comme pertinent par l'autorité de sûreté nucléaire à cet effet est l'activité du déchet (Niel, 1995). Le tableau 1 donne ainsi une représentation de la classification des déchets en fonction de l'activité.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Type de déchet	Activité	Type d'émission	Principales sources	Volume à l'horizon 2020 (France)
Très Faible Activité (TFA)	< 100 Bq/g	β, γ	Démantèlement des installations nucléaires	Entre 10^6 et 2.10^6 m^3
	< 10 Bq/g	α		
Faible Activité (FA)	< 3700 Bq/g	Principalement : β, γ (période<30 ans) + quelques isotopes émetteurs a ou à vie longue d'activité inférieure à 3700 Bq/g au bout de 300 ans	Installations nucléaires : gants, résines,...	500 000 m^3
Moyenne Activité (MA)	> 3700 Bq/g	α, β, γ	Usines du cycle du combustible (fabrication, retraitement), centres de recherche	60 000 m^3
Haute Activité (HA)	Entre 10^{10} et 10^{13} Bq par litre de vitrifiat	α, β, γ	Solutions de produits de fission et d'activation issues du retraitement du combustible usé	5 000 m^3

Tableau 1: Classification des déchets nucléaires (doc. CEA)

2. LA GESTION ACTUELLE DES DECHETS RADIOACTIFS

Selon la Direction de la Sûreté Générale de la Sûreté Nucléaire et de la Radioprotection (DGSNR), «la gestion des déchets radioactifs englobe un ensemble de dispositions et d'opérations destinées à assurer, de la production des déchets à leur élimination, la protection des personnes, notamment vis-à-vis des risques radiologiques, à préserver l'environnement et à limiter les contraintes induites pour les générations futures.»

Dans la stratégie de conditionnement - confinement choisie par la France, quelle que soit la nature du déchet, la première étape, après entreposage intermédiaire éventuel, consiste en la stabilisation du déchet sous une forme qui assure la non-dispersion des radionucléides. Le conditionnement des déchets radioactifs consiste à transformer les déchets ultimes en vrac, en colis de déchets propres à un transport et un entreposage (court ou long), ou à un stockage. Le colis de déchets qui en résulte se compose d'un contenu et d'un conteneur (enveloppe), qui constituent la première barrière de

confinement. Les matériaux des conteneurs sont des métaux, des alliages ou des composites à base de liants hydrauliques (Guillaumont, 2001). Le contenu est constitué de déchets ultimes compactés ou incorporés dans un enrobé, ou bien encore de déchets incorporés dans une matrice de confinement. En toute rigueur, ces matrices sont des matériaux inertes qui digèrent ou incorporent de façon aussi homogène que possible les radionucléides et les éléments qui composent les déchets.

Compte tenu de leurs propriétés particulières, chaque type de déchets nécessite un mode de gestion spécifique (tableau 2).

<table>
<tr><td>Type de déchet</td><td>Vie courte
période < 30 ans</td><td>Vie longue
période > 30ans</td></tr>
<tr><td>Très Faible Activité (TFA)</td><td colspan="2">Centre de stockage TFA</td></tr>
<tr><td>Faible Activité (FA)</td><td rowspan="2">- Centre de stockage de l'Aube
- Etudes en cours pour les déchets tritiés</td><td>Etudes en cours pour les déchets graphites et les déchets radifères</td></tr>
<tr><td>Moyenne Activité (MA)</td><td rowspan="2"></td></tr>
<tr><td>Haute Activité (HA)</td><td colspan="2">Etudes en cours (loi du 30 décembre 1991)</td></tr>
</table>

Tableau 2 : Mode de gestion des différents types de déchets nucléaires (doc. ANDRA)

Les déchets de haute activité à vie longue (HAVL) sont les déchets à priori les plus dangereux. Ils représentent un niveau élevé de radioactivité ou ont une durée de vie très longue. Ils nécessitent d'être confinés pendant des périodes de temps de l'ordre du million d'années, avant que leur radioactivité ne devienne équivalente à celle que l'on peut trouver dans le milieu naturel. Ce type de déchet ne bénéficie pas, à ce jour, de solution définitive de gestion et sont entreposés, de manière sûre, chez leurs producteurs respectifs. Les déchets HAVL correspondent à deux groupes distincts :

- les déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MAVL) qui regroupent plusieurs familles de déchets issus du retraitement du combustible usé, du fonctionnement d'installations, et du démantèlement des parties les plus actives des installations nucléaires. Ces déchets dégagent peu de chaleur et sont conditionnés dans des matrices diverses (ciment, bitume…) ;

- les déchets de Haute Activité (HA) qui sont des matières non valorisables contenues dans le combustible usé issu des centrales de production d'électricité. Ces déchets ont la particularité de dégager une forte quantité de chaleur pendant plusieurs dizaines d'années. La nature particulière de ces déchets et le traitement qu'ils subissent sont présentés dans la section suivante.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3. CAS PARTICULIER DES DECHETS DE HAUTE ACTIVITE A VIE LONGUE

3.1. NATURE DES DECHETS DE HAUTE ACTIVITE A VIE LONGUE

Les déchets de haute activité à vie longue contiennent des radioéléments, émetteurs de rayonnement alpha, bêta et gamma, de période supérieure à trente ans. Ils sont constitués de solution de produits de fission et d'actinides mineurs, et représentent de loin la principale source de déchets en terme d'activité.

3.1.1. LES ACTINIDES MINEURS

La série de transition des actinides est constituée des quinze éléments de l'actinium (Z=89) au lawrencium (Z=103), de la septième ligne de la classification périodique où ils s'insèrent à partir de la troisième colonne, remplissant progressivement la sous-couche électronique 5f (tableau 3).

Symbole	$_{89}$Ac	$_{90}$Th	$_{91}$Pa	$_{92}$U	$_{93}$Np	$_{94}$Pu	$_{95}$Am
Nom	actinium	thorium	proctatinium	uranium	neptunium	plutonium	americium
$_{96}$Cm	$_{97}$Bk	$_{98}$Cf	$_{99}$Es	$_{100}$Fm	$_{101}$Md	$_{102}$No	$_{103}$Lr
curium	berkélium	californium	einsteinium	fermium	mendélévium	nobélium	lawrencium

Tableau 3 : Série des Actinides.

Les actinides issus du cycle du combustible sont des noyaux lourds formés par captures successives de neutrons à partir des isotopes 235 et 238 de l'uranium. Ils sont classés en deux catégories : les actinides majeurs (uranium et plutonium) et les actinides mineurs (neptunium, américium, curium). Cette distinction est justifiée par les quantités bien plus importantes pour les actinides majeurs. En effet, lors des réactions nucléaires, un neutron peut être capturé sans provoquer de fission. Cette capture est dite fertile si l'absorption du neutron conduit à la production d'un nouveau noyau fissile qui peut donc être réutilisé en tant que combustible. C'est le cas de l'uranium et du plutonium qui, de ce fait, ne sont pas considérés comme déchets. La capture est stérile si le neutron est absorbé par un autre noyau. Ces noyaux ainsi créés, les transuraniens, forment les actinides mineurs (neptunium, américium et curium). Au-delà d'une période de 1000 ans, ils constituent le risque majeur pour l'environnement et la population.

Ces éléments se désintègrent principalement selon une désintégration α. Toutefois, les isotopes pairs du curium sont également émetteurs neutroniques et l'américium présente une émission γ importante ce qui peut occasionner des contraintes particulières pour leur gestion. Les principales caractéristiques des actinides mineurs sont résumées dans le tableau 4.

Radionucléide	^{237}Np	^{241}Am	^{243}Am	^{244}Cm	^{245}Cm	^{246}Cm	Cm A<249
Période (ans)	2.14 10^{6}	432.7	7370	18.1	8500	4760	
Abondance (%)	100	63.2	36.63	91.29	6.25	1.4	1.06
Pth (W/g)	2.08 10^{-5}	0.074		2.62			

Tableau 4 : Caractéristiques principales des actinides mineurs à la sortie du réacteur pour un combustible de référence (Deschanel et al., 2004).

3.1.2. LES PRODUITS DE FISSION A VIE LONGUE

Les produits de fission à vie longue sont des éléments qui possèdent des isotopes de périodes supérieures à 10000 ans. Ils subsisteront au-delà de la phase de décroissance thermique des principaux produits de fission. Ce sont principalement l'iode I^{129}, du césium Cs^{135} et du technétium Tc^{99}.

Ces éléments représentent une toxicité potentielle négligeable au regard de celles des actinides mineurs. Leur importance vient essentiellement de leur mobilité chimique qui pourrait en faire les premiers éléments à migrer dans l'environnement à long terme.

L'iode comprend plusieurs isotopes radioactifs ^{129}I, ^{131}I et un isotope stable ^{127}I. L'isotope ^{131}I est produit en très faible quantité dans les réacteurs et sa période radioactive est courte (8 jours) ; en revanche, ^{129}I possède une très longue période (1.57×10^{7} ans) et une faible puissance spécifique. Actuellement, son mode de gestion est le rejet en mer. Le césium comprend principalement trois isotopes radioactifs ^{135}Cs (période longue 2.3×10^{6} ans), ^{134}Cs et ^{137}Cs (période radioactive relativement courte, respectivement 2.03 et 30.03 ans). L'iode 129 et le césium 135 sont connus pour leur propension à quitter les structures chimiques où l'on cherche à les retenir prisonnier et à se propager dans l'environnement. Enfin, le technétium est un radioélément de la série 4d qui se place entre le molybdène et le ruthénium dans la classification périodique. Il est majoritairement produit en réacteur sous la forme de ^{99}Tc dont la période radioactive est de 2.1×10^{5} ans.

3.2. LE CONDITIONNEMENT ACTUEL DES DECHETS DE HAUTE ACTIVITE A VIE LONGUE

Actuellement, en France, le verre est la seule matrice développée à l'échelle industrielle pour les solutions de produits de fission et d'activation de haute activité. Le verre R7T7 fabriqué dans les ateliers R7 et T7 des usines de La Hague en 1989 et 1992, constitue la solution de référence pour le conditionnement des déchets ultimes issus du cycle du combustible (Gong et al., 1999 ; Vernaz, 2002).

Le principal avantage des verres tient au fait qu'ils sont amorphes. Ce désordre structural leur confère un certain nombre de propriétés remarquables :

- le verre est une matrice quasi universelle : il peut incorporer la plupart des éléments étrangers à sa composition initiale contenus dans des solides de taille nanométrique (oxydes, métaux), en quantités relativement importantes, sans perdre ses propriétés intrinsèques. Il peut donc a priori accepter l'ensemble des éléments contenus dans les calcinats des solutions de produits de fission (oxydes),

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

voire les alliages métalliques de platinoïdes et l'oxyde de zirconium qui constituent les fines du procédé de retraitement ;

- les verres sont faciles à élaborer, par simple fusion-digestion coulée d'un mélange de résidus solides avec de la fritte de verre ;

- le matériau obtenu est massif et homogène, sans joints de grains, ce qui diminue d'autant la surface de contact avec d'éventuels milieux agressifs ;

- l'irradiation de matériaux cristallins conduit en général à une amorphisation ; le verre étant déjà amorphe ne subit pas cette transformation.

Le caractère amorphe des verres présente cependant certains inconvénients :

- la proportion d'éléments étrangers acceptable par un verre est importante, mais pas illimitée ; pour des questions de structure locale et de rhéologie lors de la coulée, la charge en calcinat et en fines reste au total assez faible (6 à 18 % en masse) ;

- le principal défaut des matrices vitreuses est leur sensibilité à l'attaque chimique, d'où l'importance des problèmes liés à l'altération par lixiviation. La sensibilité des verres vis-à-vis de la lixiviation est directement liée à la présence d'alcalins (sodium) dont le départ par diffusion entraîne un affaiblissement du réseau vitreux en coupant les liaisons silicium-oxygène-silicium. Ceci, d'un côté, permet de diminuer la température de fusion et la viscosité du bain fondu avant coulée, mais, d'un autre côté, conduit à augmenter la vitesse de lixiviation.

La composition du verre R7T7 est adaptée à chaque composition des solutions de produits de fission résultant du retraitement d'un combustible dont un exemple est donné dans le tableau suivant :

Oxyde	% (masse)	Oxyde	% (masse)
SiO_2	45,48	MnO_2	0,72
Al_2O_3	4,91	CoO	0,12
B_2O_3	14,02	Ag_2O	0,03
Na_2O	9,86	CdO	0,03
CaO	4,04	SnO_2	0,02
Fe_2O_3	2,91	Sb_2O_3	0,01
NiO	0,74	TeO	0,23
Cr_2O_3	0,51	Cs2O	1,42
P_2O5	0,28	BaO	0,6
ZrO_2	2,65	La_2O_3	0,9
Li_2O	1,98	Ce_2O_3	0,93
ZnO	2,50	Pr_2O_3	0,44
SrO	0,33	Nd_2O_3	1,59
Y_2O_3	0,20	UO_2	0,52
MoO_3	1,70	ThO_2	0,33

Tableau 5 : Composition de la matrice de base du verre R7T7 inactif de référence (Gin et Mestre, 2001)

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3.3. PERSPECTIVES DE GESTION DES DECHETS DE HAUTE ACTIVITE A VIE LONGUE

Du fait des propriétés particulières de ces déchets de haute activité, une politique complémentaire de gestion visant à réduire la quantité et la nocivité des déchets a été mise en place. Elle permettrait de diminuer considérablement les volumes à stocker et leur impact potentiel sur l'environnement. Au plan scientifique, la démonstration a été apportée qu'il est possible, dans le cadre d'un processus dit de *séparation poussée*, d'extraire les éléments les plus radiotoxiques en vue de leur *transmutation* ou de leur conditionnement spécifique.

3.3.1. CADRE LEGISLATIF

Comme toute industrie, l'industrie nucléaire est confrontée à la gestion des déchets qu'elle produit. Les articles L-542.1 et suivants du code de l'environnement définissent le cadre législatif de cette gestion. Ils reprennent les éléments préalablement définis dans la loi du 30 décembre 1991. Trois axes de recherche ont ainsi été définis :

- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans les déchets ;

- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans des formations géologiques profondes ;

- l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée des déchets radioactifs à vie longue et de haute activité.

Les premier et troisième axes sont sous la responsabilité du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) tandis que le pilotage du deuxième axe a été confié à l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (ANDRA).

3.3.2. LA SEPARATION – TRANSMUTATION

3.3.2.1. La séparation poussée

La séparation poussée des radionucléides à vie longue vise à compléter le processus industriel de traitement du combustible usé et à tirer parti de ses potentialités. L'enjeu est de pouvoir extraire non seulement le plutonium et l'uranium comme cela se pratique aujourd'hui à La Hague, mais aussi les actinides mineurs. L'intérêt de cette séparation est d'obtenir au final des colis de déchets qui, au bout de quelques centaines d'années, présentent un inventaire radiotoxique comparable à celui existant dans le minerai d'uranium initial utilisé. Le plutonium est le principal élément contribuant à l'inventaire radiotoxique à très long terme (1000, 10000 ans), suivi par les actinides mineurs et les produits de fission. Le schéma de référence de séparation de ces radionucléides est présenté sur la figure 1.

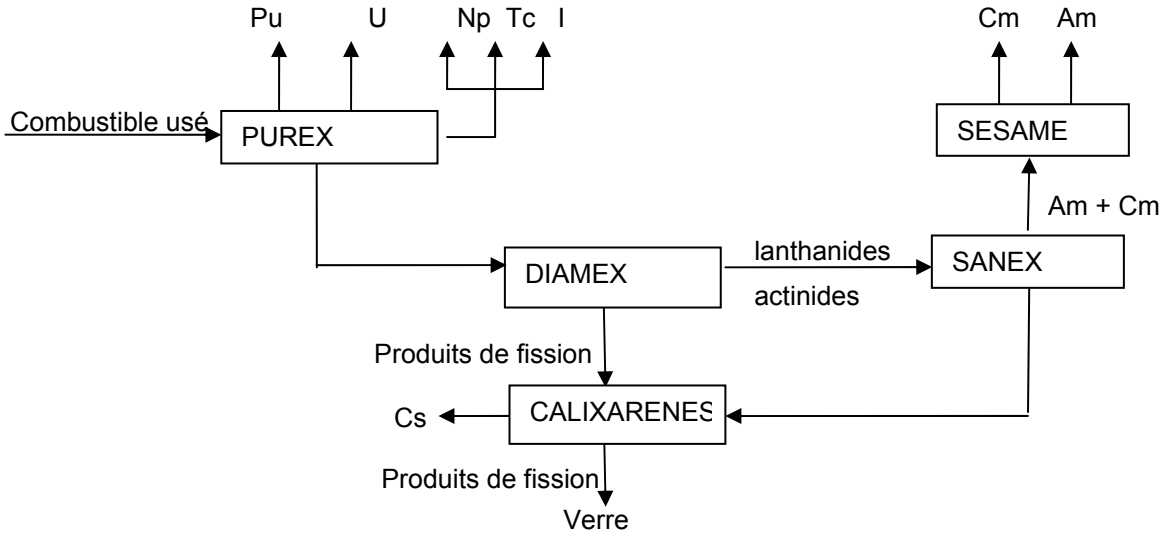


Figure 1 : Schéma de référence pour la séparation des radionucléides à vie longue (doc. CEA)

Il s'appuie sur la maturité industrielle du procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) qui permet déjà la séparation de l'uranium et du plutonium (Boullis, 1997). Le neptunium et le technétium peuvent être séparés par simple modification du procédé PUREX. Des filtres permettent ensuite d'isoler l'iode gazeux par précipitation d'un composé insoluble. Le césium est, quant à lui, extrait sélectivement par le procédé CALIXARENE dans lequel les molécules définissent exactement un espace où seul l'ion césium trouve sa place. L'ajout d'étapes en aval permet ensuite de séparer les autres principaux éléments radiotoxiques. La séparation des actinides mineurs d'une part, et des lanthanides d'autre part, revêt une grande importance et une grande difficulté, leurs propriétés physico-chimiques étant voisines. Elle nécessite la succession de trois étapes :

- leur isolement non sélectif des produits de fission par des molécules de la famille des diamides dans le procédé DIAMEX (DIAMide EXtraction) permet de récupérer d'un côté les produits de fission et, de l'autre, un mélange d'américium, de curium et de lanthanides ;

- l'américium et le curium sont ensuite séparés des lanthanides par le procédé SANEX (Selective ActiNides EXtraction) ;

- enfin, le procédé SESAME (Selective Extraction and Separation of Americium by Means of Electrolysis) permet la séparation de l'américium d'une part et du curium d'autre part (Adnet et al., 1998).

Selon ce scénario, au terme de l'étape de séparation poussée, les différents éléments radiotoxiques ont pu être isolés. Leur gestion ultime vise à réduire leur nocivité en les transmutant en des éléments à vie plus courte ou non-radioactifs, ou en les confinant dans des matrices spécifiques.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3.3.2.2. La transmutation

Le terme transmutation désigne le changement de la nature chimique (de Z) d'un nucléide au cours d'une transformation qui peut être spontanée (désintégration radioactive) ou provoquée sous l'action de projectiles (neutrons, particules chargées) ou de rayonnements électromagnétiques. Les réactions nucléaires induites par un flux de neutrons conduisent à deux processus dominants : la fission et la capture radiative. La fission conduit à des noyaux de masse plus faible, pour la plupart des émetteurs β^- ou γ mais avec, en moyenne, des périodes beaucoup plus courtes que les noyaux lourds initiaux. La transmutation par capture neutronique (suivie en général de décroissance β^-), conduit à des isotopes supérieurs dont les périodes et par conséquent les activités α sont aussi pénalisantes. Le niveau de flux neutronique et le spectre énergétique doivent favoriser la fission par rapport à la capture neutronique. Les déchets ultimes produits par la stratégie séparation – transmutation seraient plus faciles à gérer que les déchets actuels de retraitement. L'innocuité à long terme d'un stockage géologique de colis de ces déchets serait plus facile à montrer. Il pourrait en résulter une acceptation sociale plus facile. Les déchets ultimes seraient des colis de verres nucléaires allégés puisqu'ils contiendraient moins de radionucléides à vie longue que les verres actuels. Il en serait de même pour les autres colis de retraitement. En revanche, la quantité de déchets technologiques augmenterait. La stratégie séparation – transmutation apparaît donc particulièrement séduisante puisque, dans son principe, elle conduirait à une élimination des radionucléides dont la décroissance ne pourrait avoir lieu dans le laps de temps où ils pourraient être maintenus sous surveillance humaine pertinente. En pratique, les difficultés de mise en œuvre des procédés et systèmes innovants concevables sont grandes. La transmutation du césium n'est pas envisageable sans une séparation isotopique préalable qui reste hypothétique à l'heure actuelle, et celle de l'iode n'est techniquement pas pertinente (difficulté d'élaboration de cibles de transmutation). Si la transmutation des actinides mineurs est envisageable d'un strict point de vue de la physique, elle pose plusieurs difficultés :

- On peut envisager un monorecyclage ou un multirecyclage qui consiste à réinjecter à la fin de chaque cycle de transmutation en réacteurs l'ensemble des radionucléides résiduels récupérés. Dans le second cas on a des gains plus élevés en terme de réduction de radiotoxicité, mais, du fait du grand nombre de passage en réacteurs entrecoupés de retraitement, la transmutation des actinides s'étale sur des durées très longues.

- La transmutation des noyaux lourds, comme ceux des actinides, par des neutrons lents ou rapides peut conduire à la formation d'autres noyaux lourds que l'on veut justement détruire. Par exemple, pour les réacteurs dont la performance est éprouvée (REP, REB et RNR), on transmute bien les actinides, mais en raison de la présence d'uranium on les régénère par captures neutroniques successives. Il est bien évident que la destruction des radionucléides séparés n'a de sens que si on utilise des moyens, qui au total, conduisent réellement à une diminution de radiotoxicité, sinon le problème n'est que déplacé.

- Enfin, l'introduction d'actinides dans un réacteur perturbe le bilan neutronique qui permet son fonctionnement. Aussi y a-t-il des limites de chargement et par conséquent des limites aux quantités

qui peuvent être transmutées (Zaetta et al., 1996). L'introduction de curium engendre des perturbations de fonctionnement très importantes ce qui rend son recyclage en réacteur extrêmement difficile.

3.3.3. LE STOCKAGE REVERSIBLE OU IRREVERSIBLE

Toutes les perspectives ouvertes montrent cependant qu'un enfouissement de déchets ultimes, qui résulteraient de la stratégie de séparation - transmutation, est inévitable. Ainsi le stockage géologique définitif réversible, puis à terme non réversible, ou tout simplement stockage selon la terminologie consacrée, est-il d'actualité dans tous les cas de figure.

3.3.3.1. Le concept d'entreposage de longue durée

Le concept d'entreposage de longue durée vise à entreposer, sur un ou plusieurs siècles, des matières radioactives en attente de décision concernant leur sort ; il peut s'agir des éléments séparés en attente de transmutation ou de conditionnement spécifique, des colis de déchets de retraitement, des combustibles irradiés ou usés, voire de l'uranium de retraitement. Cet entreposage est un outil de flexibilité pour la gestion de l'aval du cycle du combustible. De par sa réversibilité, il autorise la reprise des colis pour des exutoires différents. Il permet de plus de bénéficier de la décroissance de la radioactivité et de la température des colis avec le temps.

3.3.3.2. Le concept de stockage géologique

L'exploitation d'un stockage géologique peut s'étendre sur une longue période (plusieurs décennies, voire un siècle). C'est le temps nécessaire à la mise en place des colis de déchets de retraitement et/ou de combustibles irradiés ou usés et des barrières ouvragées de confinement. Le mode de stockage dépend fortement de la nature du déchet. Alors que pour des déchets FA et TFA, un stockage en surface est une solution industrielle éprouvée, pour les déchets HAVL, un stockage en couches géologiques profondes apparaît comme la solution la plus appropriée (Baudoin et al., 1996). Le principe qui guide le stockage en couches géologiques profondes est celui du concept multi-barrières. En effet, la répétition des barrières permet d'assurer la pérennité du confinement par la redondance des obstacles à la dissémination des radionucléides vers la biosphère. On distingue généralement trois barrières :

- le colis de déchet constitué par le déchet stabilisé, le conteneur et le surconteneur ;

- la barrière ouvragée qui peut comporter des barrières de confinement additionnelles entre les colis et la géosphère comme des argiles compactées et dont le rôle est de retarder la migration des radionucléides vers la roche hôte ;

- la barrière géologique, constituée par la roche hôte.

3.3.4. LE CONDITIONNEMENT SPECIFIQUE

Dans le cadre du premier axe de recherche de la loi du 30 décembre 1991, des recherches visant à garantir qu'un mode de conditionnement sera disponible pour chaque catégorie de déchets sont également menées. Le concept de séparation – conditionnement consiste à incorporer les éléments

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

séparés renfermant des radionucléides issus des combustibles usés dans des matrices céramiques (solides cristallins élaborés à haute température).

L'objectif d'une matrice de conditionnement est de garantir le confinement durable des radionucléides. Elle doit donc répondre à un certain nombre de spécificités déterminées, en partie, par les propriétés des isotopes à immobiliser. En particulier, elle doit présenter une bonne résistance aux dégâts d'irradiation. Ceux-ci correspondent aux ruptures de liaisons chimiques et aux déplacements atomiques créés par la production de noyaux fils, de noyaux d'hélium et de rayonnements lors des désintégrations radioactives. En raison du pouvoir thermogène de certains isotopes (^{137}Cs, ^{244}Cm), une matrice de conditionnement doit également pouvoir supporter un échauffement important au cours des premières années du stockage. De plus, en cas de contact avec un vecteur de dissémination des radionucléides vers la biosphère comme l'eau, elle doit présenter une bonne résistance à la lixiviation, c'est-à-dire une grande durabilité chimique.

Comme il s'agit d'incorporer dans une matrice de conditionnement un seul type d'éléments aux propriétés définies, celle-ci peut être faite «sur mesure», et on peut espérer atteindre les performances recherchées. Ces recherches, initiées par le CEA en 1994, et poursuivies aujourd'hui dans le cadre du Groupement De Recherche NOMADE (NOuveaux MAtériaux pour les DEchets) ont permis de proposer différentes matrices pour chacune des catégories de déchets issus de séparation poussée.

3.3.4.1. Conditionnement de l'iode

La matrice envisagée pour son conditionnement appartient à la famille des apatites; elle a pour formule $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$ (Audubert, 1995 ; Audubert et al. 1997). Cette phase est obtenue par réaction en milieu fermé entre un vanado-phosphate de plomb (Robin et al., 1999; Robin, 2000) avec de l'iodure de plomb, puis frittage sous charge.

La vitesse initiale d'altération de l'iodoapatite à 90°C, basée sur le relâchement en iode, à pH 5,7 (25°C), équivaut à $2,5.10^{-3}$ g/(m².j) (Guy et al., 2002). Cette vitesse diminue d'un facteur 20 au bout d'un an ($4,4.10^{-4}$ g/(m².j)). Le relâchement en iode est alors limité par la diffusion à travers une couche résiduelle de phospho-vanadate de plomb.

3.3.4.2. Conditionnement du césium

- L'apatite

La structure apatitique a également été envisagée pour le conditionnement du césium. Campayo, 2003 a repris et optimisé les différents modes de synthèse proposés dans la littérature. Malgré les nombreux procédés et réactifs testés, les matériaux obtenus sont systématiquement polyphasés ; les phases annexes incorporant significativement le césium. Ainsi, à l'apatite s'ajoutent des phases du type $Ca_{10}Cs(PO_4)_7$, $CaCsNd(PO_4)_2$ ou $CaCsNd(PO_4)_2$ dont la faible durabilité est rhédibitoire au conditionnement du césium.

- La hollandite

La hollandite est un composé dérivé de la structure quadratique du rutile (TiO_2). Elle est capable d'insérer du césium dans un réseau de canaux parallèles à l'axe cristallographique c, formé par les

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

enchaînements d'octaèdres [(Ti,Al)O_6]. Le composé choisi est $BaCs_{0.1}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$. Ils est synthétisé par voie alkoxyde et frittage sous charge à 1200°C. Les premiers tests de durabilité chimique confirment une résistance élevée à l'altération par l'eau (vitesse d'altération par l'eau de l'ordre de 10^{-2} g/(m².j) à 100°C).

3.3.4.3. Conditionnement du technétium

- Matrice céramique

Le conditionnement du technétium par voie céramique (titane et phosphate) a été abandonné car les faibles températures de transformation du rhénium, son simulant, constitue un obstacle à la synthèse par voie céramique et oblige à envisager de travailler directement sur le technétium.

- Matrice métallique

L'étude de la tenue à l'altération du technétium métallique a ouvert la possibilité de conditionner cet élément à l'état de métal pur. Par ailleurs, un alliage métallique à base de niobium est en cours d'étude; il constitue la matrice réfractaire la mieux adaptée au conditionnement du technétium avec une vaste solution solide Nb-Tc.

3.3.4.4. Conditionnement des actinides mineurs

Quatre matrices sont envisagées pour le confinement des actinides mineurs : la monazite, la zirconolite, le Phosphate Di-phosphate de Thorium (PDT) et la britholite.

- La monazite

Dans le milieu naturel, la monazite ($LnPO_4$) est l'un des minéraux qui contient le plus d'actinides (couramment 5-13% massiques en ThO_2 et 0,1-2% massiques en UO_2). En dépit des doses ainsi reçues, celle-ci conserve son état cristallin. Un matériau synthétique de composition $Nd_{0,05}Ca_{0,05}Th_{0,05}Gd_{0,10}La_{0,75}PO_4$ où le gadolinium, introduit sous forme $GdPO_4$, joue le rôle de poison neutronique, a donc été proposé comme simulant pour le confinement des actinides mineurs. Le matériau est obtenu par calcination à 700°C d'un gel précipité à partir des nitrates des différents cations, de carbonate de calcium et de $(NH_4)_2HPO_4$. Après broyage, les poudres sont ensuite frittées sous air à 1250°C pendant une nuit. La vitesse de dissolution mesurée sur des monazites naturelles à 70°C et à pH neutre est de 8.10^{-7} g/(m².j) (Oelkers and Poitrasson, 2002).

- La zirconolite

La zirconolite a pour formule générale $CaZr_xTi_{(3-x)}O_7$ ($0,8<x<1,37$). Les sites du calcium et du zirconium peuvent accueillir des lanthanides et des actinides tri ou tétravalents. L'électroneutralité est assurée par la substitution de titane (IV) par des ions Al^{3+}. Un exemple de simulant étudié pour le conditionnement des actinides est décrit par la formule $Ca_{0,8}Nd_{0,2}ZrTi_{1,8}Al_{0,2}O_7$. La zirconolite est l'une des phases constituant le SYNROC (SYNthetic ROCk), matériau polyphasé développé par l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organization). L'étude d'analogues naturels ayant incorporé du thorium et de l'uranium a montré une bonne résistance à l'altération aqueuse malgré une amorphisation de la structure (Lumpkin et al., 2001). La zirconolite peut être obtenue par frittage naturel à 1400°C

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

pendant une durée de 4 à 96 heures (Begg et al., 1998) ou par fusion-recristallisation à 1700-1800°C. La vitesse d'altération initiale à 90°C, basée sur le relâchement en calcium, est de l'ordre de 10^{-2} g/(m².j) puis diminue autour de 10^{-6} g/(m².j).

- Le phosphate di-phosphate de thorium

A la différence des matériaux précédents, le phosphate di-phosphate de thorium (ou PDT), $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$, ne possède pas d'analogue naturel. De nombreuses méthodes de synthèse basées sur des voies humides et sèches sont décrites dans la littérature (Benard, 1996 ; Brandel et al., 1998 ; Dacheux et al., 1998 a ; Dacheux et al., 1998 b). Classiquement, des gels obtenus par voie humide sont séchés à 120°C puis calcinés à 1250°C. Des solutions solides incorporant de l'uranium au degré d'oxydation IV (jusqu'à 47,6% en masse), comme pour $ThU_3P_6O_{23}$, du plutonium ou des actinides mineurs, ont pu ainsi être obtenues avec succès. La vitesse de dissolution, déterminée à partir du relâchement des actinides, varie entre 7.10^{-6} et 5.10^{-5} g/(m².j) pour une température de 90°C et un pH compris entre 2 et 4.

- La Britholite

Le terme 'britholite' désigne une apatite silicatée (en toute rigueur : Si/P > 1). Elle est obtenue à partir de la formule générale des apatites $Ca_{10}(PO)_4F_2$ dans laquelle un groupement PO_4 est remplacé par un groupement SiO_4 tétravalent avec incorporation simultanée d'un élément trivalent (An) sur les sites Ca. La formule de cette matrice de conditionnement des actinides trivalents s'écrit donc $Ca_{(10-x)}\ An_x\ (PO_4)_{(6-x)}\ (SiO_4)_xF_2$. Un analogue inactif de formule $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$ a été mis au point ; il se caractérise par une double substitution Nd/Ca et Si/P et est obtenu par réaction solide-solide puis frittage naturel (Boyer, 1998). Récemment des britholites au thorium synthétisées par Terra, 2005 attestent de la possibilité d'insérer également des éléments tétravalents dans cette structure. Les premières données de dissolution indiquent une vitesse de l'ordre de 0.15g/(m².j) à 90°C (Guy et al., 2002). Ce matériau, qui fait l'objet de la présente étude, sera présenté plus en détail dans le chapitre 3.

4. METHODOLOGIE D'ETUDE DU COMPORTEMENT A LONG TERME

L'objectif des études de comportement à long terme des matrices de conditionnement est de tester leur aptitude à l'entreposage de longue durée et au stockage. La méthodologie actuelle de l'étude du comportement à long terme des matrices de confinement est décrite dans la norme AFNOR X30-407. Cette démarche découle de l'expérience acquise depuis de nombreuses années sur les études du comportement à long terme des déchets vitrifiés.

Pour rendre compte des situations nominales ou dégradées de stockage, trois conditions expérimentales générales ont été définies :

- l'évolution en système fermé ; elle correspond à des conditions nominales de fonctionnement en entreposage ou à la période de confinement pour le stockage en conditions normales ;

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

- l'évolution en système ouvert insaturé ; elle correspond à des conditions dégradées d'un entreposage ou à la période insaturée d'un stockage ;

- l'évolution en système ouvert saturé traduisant des conditions accidentelles pour un entreposage ou après la période de confinement du stockage (scénario normal).

Les études du comportement à long terme à la lixiviation des matrices à structure apatitique présentées dans ce document s'inscrivent dans le cadre de l'évolution en système ouvert saturé en eau. Dans la méthodologie adoptée par le CEA, l'étude de l'altération par l'eau des matrices de conditionnement se découpe en deux temps : étude de l'altération par l'eau de la matrice puis étude du comportement du(es) radionucléide(s) contenu(s).

4.1. ETUDE DE L'ALTERATION PAR L'EAU DE LA MATRICE

L'étude de l'altération par l'eau du matériau étudié doit permettre de comprendre les mécanismes de l'altération par l'eau. L'objectif est de pouvoir construire un modèle cinétique capable de prédire l'évolution de la matrice lorsque celle-ci sera au contact de l'eau. La durée de vie de la matrice peut alors être estimée en intégrant ces cinétiques à une échéance de temps donnée.

Dans un second temps, l'effet potentiel des paramètres d'environnement qui peuvent être physiques (température, pression, débit de circulation des fluides …), chimiques (pH, Eh, composition des fluides), géochimiques (nature des roches environnantes, néoformations minérales …), ou radiochimiques (radiolyse, …) sont pris en compte. Les matériaux constitutifs des barrières ouvragées de voisinage sont en effet susceptibles de modifier la réactivité des matrices de confinement. L'étude du comportement à long terme nécessite donc la définition des conditions physico-chimiques de l'entreposage et du stockage. Enfin, les modifications engendrées par les effets de l'auto-irradiation (création de défauts cristallins, amorphisation des structures, création d'une fracturation et augmentation de la surface réactive), susceptibles d'influer sur la vitesse d'altération, sont prises en compte. Ces effets peuvent être appréhendés par la mise en œuvre de tests de dissolution sur des matériaux vieillis artificiellement par irradiation externe ou dopage.

4.2. ETUDE DU COMPORTEMENT DU(DES) RADIONUCLEIDE(S)

Lors de l'altération d'un matériau, certains éléments ne passent pas en solution mais peuvent rester immobilisés (rétention par sorption, coprécipitation ou précipitation). Pour des métaux lourds tels que les actinides, le flux d'éléments relâchés peut être de plusieurs ordres de grandeur inférieur à celui qui serait déduit de la vitesse d'altération de la matrice. La compréhension des mécanismes responsables de cette rétention et des processus gouvernant le comportement de ces éléments doit permettre, à terme, de passer d'un modèle d'altération global à des modèles adaptés à chaque espèce chimique.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

CHAPITRE 2 : CADRE THEORIQUE

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Les nombreuses études consacrées à la cinétique de dissolution des minéraux ont clairement montré que les interactions minéral/solution sont des réactions contrôlées par les réactions chimiques se produisant à la surface du solide. L'observation de puits de corrosion qui se développent à la surface des solides en est une preuve incontestable (Berner et Schott, 1982 ; Brantley et al., 1986 ; Gautier et al., 2001). Cependant, une bonne connaissance des réactions chimiques se produisant à la surface du minéral ne suffit pas à prédire les vitesses des réactions mises en œuvre dans les processus géochimiques naturels (altération des roches, diagenèse des bassins sédimentaires) ou dans certains processus industriels (stockage de déchets, récupération de pétrole).

Dans ce chapitre, nous rappelons les principales étapes qui interviennent dans les réactions solide/liquide. Dans un deuxième temps, nous décrivons les grandes lignes des deux modèles qui permettent de décrire les réactions de surface : la théorie de l'état transitoire et la chimie de coordination.

1. CINETIQUE REACTIONNELLE A L'INTERFACE SOLIDE/LIQUIDE

1.1. PRINCIPAUX MECANISMES PHYSICO-CHIMIQUES

Trois étapes principales interviennent au cours d'une réaction se déroulant à l'interface solide/liquide :

- le transport en solution des réactifs vers l'interface solide/liquide (par convection, diffusion ou migration) ;

- la réaction à la surface qui inclue les phénomènes d'adsorption des réactifs sur les sites actifs présents à la surface du minéral, la solubilisation des produits de la réaction et leur désorption ;

- le transport en solution des produits de la réaction hors de l'interface solide/liquide.

Dans le cas d'une réaction de dissolution, la mise en solution des éléments constitutifs du minéral est donc le résultat d'une combinaison de processus physiques (diffusion, adsorption) et chimiques (réactions élémentaires constitutives du mécanisme réactionnel) caractéristiques des réactions hétérogènes.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

1.2. LES DIFFERENTS REGIMES DE DISSOLUTION

En fonction des vitesses relatives du transport des espèces dans le milieu réactionnel et de la réaction chimique à la surface, trois régimes peuvent être observés.

1.2.1. CONTROLE PAR LA REACTION DE SURFACE

Lorsque la réaction de surface est beaucoup moins rapide que le transport en solution, c'est elle qui contrôle la dissolution et qui est l'étape limitante du processus. En général, les énergies d'activation du processus global de dissolution reportées dans ces cas sont assez importantes (entre 30 et 80 kJ/mol Schott et Petit, 1987 ; Guy et Schott, 1989).

1.2.2. CONTROLE PAR LA DIFFUSION

Lorsque la cinétique de la réaction de surface est très rapide, la dissolution est contrôlée par la diffusion des espèces dans la solution. Ce type de contrôle met en jeu des énergies d'activation globales pour la dissolution inférieures à 10 kJ/mol environ qui correspond à l'énergie d'activation du processus de diffusion (Berner, 1978 ; Lasaga, 1981).

1.2.3. CONTROLE MIXTE

Lorsque aucun des deux mécanismes n'est prédominant, un régime intermédiaire s'établit. La dissolution est alors contrôlée à la fois par la réaction de surface et par le transport des réactifs. On parle alors de *cinétique mixte* de dissolution.

2. LES REACTIONS DE SURFACE

Si les principales étapes de la dissolution des minéraux sont assez bien connues, en revanche, les mécanismes qui caractérisent chacune d'elles, ainsi que les différents facteurs qui les affectent restent plus difficiles à préciser. La théorie de l'état transitoire (TST), qui fournit un cadre théorique, et l'approche de la chimie de coordination qui permet de caractériser la spéciation surfacique, peuvent être utilisées conjointement pour caractériser les réactions qui contrôlent la dissolution.

La TST, développée par Eyring, 1935 puis appliquée aux interactions solide/solution par Lasaga, 1981 et Aagard & Hegelson, 1982, stipule que dans toute réaction chimique, les réactifs doivent franchir une barrière énergétique appelée complexe activé, avant d'être transformés en produits. Cette théorie, qui fournit un cadre cohérent pour étudier les réactions hétérogènes a été appliquée avec succès à la dissolution de certains minéraux (e.g. Oelkers et al., 1994 ; Pokrovsky et Schott, 1999, 2000).

La chimie de coordination de surface proposée par Stumm (Stumm et al., 1980 ; Stumm et al., 1983) prend pour hypothèse que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration des groupes surfaciques complexés présents à la surface des solides. Associée au concept de double couche, elle permet de caractériser la nature et la quantité des ions adsorbés à la surface en fonction du pH, de la température et de la nature du milieu réactionnel. Elle met en évidence l'existence d'espèces chargées

ou non qui se forment à la surface du solide et permet de relier la cinétique de dissolution à la concentration de ces espèces.

Ces deux théories ont des fondements théoriques très différents et se complètent remarquablement. Elles permettent de caractériser et quantifier les différents paramètres régissant les processus de dissolution. Ce chapitre vise à présenter les bases de ces modèles qui fournissent un cadre cohérent pour l'interprétation des données cinétiques acquises dans ce travail.

2.1. LA THEORIE DE L'ETAT TRANSITOIRE

Dans le cadre de la théorie de l'état transitoire (TST), lors de toute réaction chimique se produisant à la surface d'un solide, les réactifs sont en équilibre avec une espèce de plus haute énergie appelée complexe activé. La vitesse d'adsorption des réactifs à la surface du solide étant grande devant la vitesse de décomposition du ou des complexes activés, cette dernière étape contrôle la cinétique globale. La TST s'attache à caractériser les mécanismes de formation et de décomposition du complexe activé pour mieux quantifier les cinétiques globales des réactions. Elle a tout d'abord été établie pour l'étude des réactions chimiques élémentaires. Cette théorie est basée sur des calculs de mécanique statistique. Nous nous limiterons ici aux résultats essentiels. Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de Lagasa, 1998.

2.1.1. LES REACTIONS ELEMENTAIRES ET LA FORMATION DU COMPLEXE ACTIVE

Dans une réaction chimique élémentaire, les produits sont formés par la collision à l'échelle moléculaire des réactifs. Ceux-ci se trouvent dans un état stable (ou métastable), à un niveau d'énergie libre faible et doivent franchir une barrière de potentiel (Ea) avant d'atteindre un autre puit de potentiel où ils se transforment en produits stables. L'espèce réactionnelle correspondant à l'état énergétique maximal par lequel doivent passer les réactifs est appelé complexe activé. Il ne s'agit pas d'un simple réarrangement d'atomes mais d'un composé intermédiaire entre réactifs et produits, dans lequel de nouvelles liaisons sont créées sans que les liaisons initialement présentes soient rompues. Cette espèce intervient pendant un temps très court dans la réaction ; son état n'est donc que transitoire. Par hypothèse, le complexe activé est en équilibre avec les réactifs et c'est sa décomposition en produits qui est le processus limitant de la réaction.

Notons que le complexe activé correspond à un état transitoire qui ne possède pas de minimum d'énergie libre et ne peut donc pas être défini comme une espèce chimique normale. Toutefois, le complexe activé est traité dans les calculs comme une espèce chimique à part entière, supposée en équilibre avec les réactifs.

La variation d'énergie potentielle au cours de la réaction de l'avancement d'une réaction élémentaire est illustrée figure 2.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

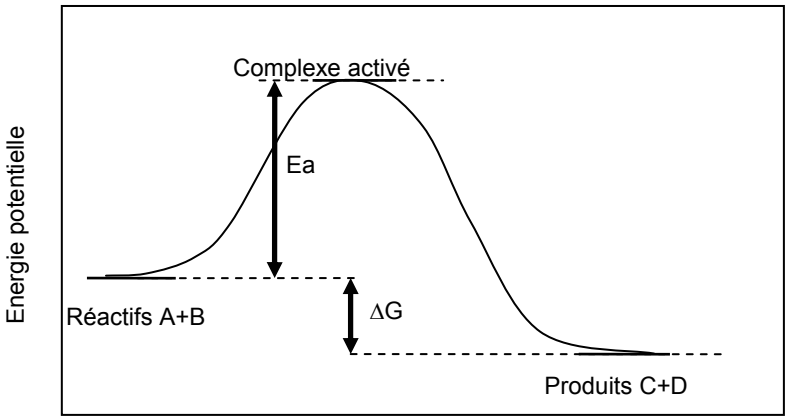


Figure 2 : Variation d'énergie potentielle de la réaction en fonction du degré d'avancement d'une réaction élémentaire A+B $\leftrightarrow$ C+D.

La vitesse r_+ de la réaction élémentaire en sens direct (A+B $\rightarrow$ C+D) se définit alors comme le produit de deux termes :

$$r_+ = \frac{k_B T}{h}[P_+^{\#}] \qquad (1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, T la température absolue en Kelvin et $[P_+^{\#}]$ la concentration du complexe activé.

En posant:

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \qquad (2)$$

où ν représente la fréquence de franchissement de la barrière de potentiel (Lasaga, 1981), la vitesse de dissolution devient :

$$r_+ = \nu[P_+^{\#}] \qquad (3).$$

La loi d'action des masses de la réaction de formation du complexe activé s'écrit :

$$K_+^{\#} = \frac{\gamma_+^{\#}[P_+^{\#}]}{\prod_i a_i^{ni}} \qquad (4)$$

où $\gamma_+^{\#}$ représente le coefficient d'activité du complexe activé, n_i et a_i désignent respectivement le coefficient stœchiométrique et l'activité de l'espèce *i* mise en jeu dans sa réaction de formation, et $K_+^{\#}$ désigne la constante d'équilibre de la réaction de formation du complexe activé à partir des réactifs.

La concentration du complexe activé est donc donnée par :

$$[P_+^{\#}] = \frac{K_+^{\#}}{\gamma_+^{\#}} \times \prod_i a_i^{ni} \qquad (5)$$

En insérant l'expression de $[P^{\#}]$ (eqn. 5) dans l'expression de la vitesse r_+ (eqn. 3), on a :

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

$$r_+ = \nu \frac{K_+^{\#}}{\gamma_+^{\#}} \times \prod_i a_i^{n_i} \qquad (6)$$

La vitesse r_- de la réaction inverse (C+D $\rightarrow$ A+B) s'écrit de manière analogue en supposant que le complexe activé $P_-^{\#}$, à priori différent de $P_+^{\#}$, est en équilibre avec les produits *j* de la réaction:

$$r_- = \nu \frac{K_-^{\#}}{\gamma_-^{\#}} \times \prod_j a_j^{n_j} \qquad (7).$$

où $\gamma_-^{\#}$ représente le coefficient d'activité du complexe activé formé à partir des produits de la réaction, n_j et a_j désignent respectivement le coefficient stœchiométrique et l'activité aqueuse de l'espèce *j* mise en jeu dans sa réaction de formation, et $K_-^{\#}$ désigne la constante d'équilibre de la réaction de formation du complexe activé.

La vitesse nette de la réaction globale, r_{net}, s'écrit donc :

$$r_{net} = r_+ - r_- = r_+\left(1 - \frac{r_-}{r_+}\right) \qquad (8)$$

le rapport $\frac{r_-}{r_+}$ étant donné par :

$$\frac{r_-}{r_+} = \frac{K_-^* \gamma_+^*}{K_+^* \gamma_-^*} \frac{\prod_j a_j^{n_j}}{\prod_i a_i^{n_i}} \qquad (9).$$

On reconnaît dans cette expression le produit d'activités Q ou quotient de la réaction globale :

$$Q = \frac{\prod_j a_j^{n_j}}{\prod_i a_i^{n_i}} \qquad (10)$$

En supposant que le complexe activé est de même nature dans les deux sens, l'expression (9) se simplifie en :

$$\frac{r_-}{r_+} = \frac{Q}{K} \qquad (11)$$

où $K = \frac{K_+^*}{K_-^*}$ est la constante d'équilibre de la réaction globale.

Notons que pour $Q = K$, on a $r_+ = r_-$. Ce résultat est attendu par le principe de microréversibilité qui stipule qu'à l'équilibre, les vitesses de réaction dans les deux sens doivent être identiques pour des réactions élémentaires (Lasaga, 1998).

D'après les équations (8) et (11), la vitesse globale de la réaction est :

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

$$r_{net} = r_+\left(1 - \frac{Q}{K}\right) = r_+ \times \left(1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)\right) \quad (12)$$

avec A l'affinité chimique de la réaction définie par :

$$A = -RTLn\left(\frac{Q}{K}\right) \quad (13).$$

En combinant les équations (6) et (12), il vient :

$$r_{net} = \nu \frac{K_+^{\#}}{\gamma_+^{\#}} \times \prod_i a_i^{ni} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)\right) = k_+ \times \prod_i a_i^{ni} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)\right) \quad (14)$$

où k_+ représente la constante de vitesse de la réaction.

Un cas particulier correspond à celui où les protons et hydroxyles sont les seules espèces susceptibles d'intervenir dans la réaction de formation du complexe activé. L'équation (14) se limite alors à (Murphy et Helgeson, 1987) :

$$r_{net} = k_+\left(a_{H^+}^{n_{H^+}}\right)\left(1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)\right) \quad (15)$$

où a_{H^+} et n_{H^+} sont respectivement l'activité des protons en solution et le nombre de protons nécessaire à la formation du complexe activé.

La théorie de l'état transitoire relie donc explicitement la vitesse de dissolution à l'affinité chimique et fait donc le lien entre thermodynamique et cinétique. Selon cette théorie, la vitesse globale d'une réaction de dissolution dans des conditions proches de l'équilibre doit décroître avec l'affinité chimique. En effet, lorsqu'on s'approche de l'équilibre ($A \rightarrow 0$), en utilisant un développement limité d'ordre 1 on a :

$$\exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \xrightarrow[A \rightarrow 0]{} 1 - \frac{A}{RT} \quad (16),$$

et donc :

$$r_{net} \xrightarrow[A \rightarrow 0]{} r_+\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (17).$$

A l'inverse, loin de l'équilibre, on a :

$$\exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \xrightarrow[A \rightarrow \infty]{} 0 \quad (18)$$

et la vitesse de dissolution devient indépendante de l'affinité chimique selon :

$$r_{net} \xrightarrow[A \rightarrow \infty]{} r_+ \quad (19).$$

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.1.2. APPLICATION DE LA TST A LA DISSOLUTION DES MINERAUX

En général, les réactions de dissolution ne sont pas des réactions élémentaires et en toute rigueur, la TST ne peut donc pas s'y appliquer. Cependant, les travaux de Aagaard et Hegelson sur les minéraux silicatés (Aagard et Hegelson, 1982 ; Hegelson, 1971 ; Hegelson, 1972 ; Hegelson et al., 1984) ont permis d'étendre la TST aux réactions hétérogènes. Leurs travaux ont montré que la TST pouvait s'appliquer aux réactions de dissolution des minéraux si l'on considère qu'elles sont constituées d'une succession de réactions élémentaires dont une seule, loin de l'équilibre, est responsable de la formation d'un complexe activé dont la décomposition en produits contrôle la vitesse de la réaction globale.

La dissolution des oxydes et hydroxydes simples est possible grâce à l'adsorption de protons, d'hydroxyles ou de ligands présents en solution qui polarise et affaiblit la liaison metal-oxygène à la surface du minéral (Furrer et Stumm, 1986 ; Stumm, 1992). Ceci explique que la dissolution des oxydes et hydroxydes simples dépende fortement du pH et de la chimie de la solution. Les mécanismes de dissolution des oxydes complexes diffèrent de ceux des oxydes simples car ils nécessitent la rupture de plusieurs types de liaisons métal-oxygène. Par analogie avec la dissolution des oxydes et hydroxydes simples, la dissolution des oxydes complexes résulte d'une succession de réactions d'échange métal/protons (Oelkers, 2001). Il est également possible que d'autres ions que les protons participent à ces échanges ioniques s'ils sont suffisamment abondants dans le milieu réactionnel, et s'ils présentent des similitudes de taille et de charge avec le cation initialement présent dans le minéral. En absence de tels ions, le proton est l'ion majoritairement mis en jeu dans ces échanges ioniques. Ceci est attribué au très faible rayon ionique des protons par rapport aux autres cations. Le nombre de protons engagés dans une réaction d'échange ionique reste encore discuté à l'heure actuelle, mais la plupart des auteurs suggèrent qu'il est égal à la valence du métal (e.g. Casey et Ludwig, 1996).

De même que les vitesses de dissolution des différents oxydes et hydroxydes simples peuvent être très différentes, les vitesses de rupture des différentes liaisons métal/oxygène présentes dans un oxyde complexe peuvent fortement varier. La réaction d'échange métal/protons la plus lente conduit à la destruction de la structure cristalline et constitue l'étape limitante de la cinétique globale de la dissolution.

Avant la rupture de cette liaison ultime, les différentes réactions d'échange métal/protons, beaucoup plus rapides, peuvent atteindre un équilibre à la surface du minéral. Par analogie avec les oxydes et hydroxydes simples, chacune de ces réactions d'échange peut être composée de différentes étapes (sorption d'un ou plusieurs protons, suivie de la rupture de la liaison métal-oxygène). Cependant, ces échanges n'ont que très peu d'influence sur la cinétique globale de la réaction puisqu'ils sont susceptibles d'accélérer ou d'inhiber des étapes qui ne sont pas limitantes dans le processus global. Le dernier équilibre constituant cette séquence d'échange métal/protons est irréversible et conduit à la destruction de la structure cristalline. Parce qu'il est également le plus lent dans le processus de dissolution, il constitue l'étape cinétiquement limitante de la réaction globale. Dans la plupart des cas, la

rupture de cette dernière liaison métal-oxygène est facilitée par les précédents échanges métal/protons qui libèrent les métaux adjacents.

De nombreuses évidences suggèrent que la séquence d'échanges ioniques qui constitue le processus de dissolution d'un oxyde complexe suit l'ordre prescrit par les vitesses relatives de dissolution des oxydes simples correspondants. Il apparaît ainsi que l'on peut prédire le mécanisme de dissolution d'un oxyde complexe en connaissant sa structure. Les énergies relatives des liaisons chimiques impliquées dans la structure cristallographique de la fluorapatite suggèrent par exemple que la dissolution de celle ci passe par la rupture des liaisons Ca-F, qui sont les moins énergétiques, puis par la rupture des liaisons Ca-P. Les liaisons P-O, qui sont les plus énergétiques et donc les plus difficiles à rompre, n'ont pas besoin d'être cassées pour que de la structure soit détruite.

De la même manière que la vitesse de dissolution des oxydes et hydroxydes simples varie en fonction du pH, la liaison métal-oxygène dont la rupture limite la cinétique du processus global peut être différente en milieu acide et basique. En conséquence, un chemin réactionnel différent peut être suivi selon le pH de la solution d'altération. Ceci a par exemple été observé pour la forstérite dont la dissolution est limitée par la libération des atomes de silicium en milieu acide et par la libération des atomes de magnésium en milieu basique (Pokrovsky et Schott, 1999). On peut par ailleurs noter, qu'en milieu basique, les réactions d'échange métal/protons sont défavorisées.

Les échanges ioniques qui interviennent avant la destruction de la structure, conduisent à une modification de la composition de la surface minérale. Celle-ci est appauvrie en métal et enrichie en protons. Ceci est cohérent avec la non stoechiométrie initiale souvent observée au cours des expériences de dissolution de feldspaths (e.g. Casey et al., 1988 ; 1989a, b ; Nesbitt and Muir, 1988 ; Helmann et al., 1990 ; Gout et al., 1997 ; Hamilton et al., 2000) de pyroxènes (e.g. Luce et al., 1972 ; Schott et al., 1981 ; Berner et Schott, 1982 ; Petit et al., 1987 ; Schott et Petit, 1987 ; Brantley et Chen, 1995 ; Chen et Brantley, 1998), de wollastonite (Murphy et Helgeson, 1989 ; Casey et al., 1993), ou de verres basaltiques (e.g. Guy et Schott, 1989 ; Crovisier et al., 1990) et l'appauvrissement relatif des surfaces minérales en métal observé par spectroscopie (e.g. Pokrovsky et Schott, 1999 ; Dorozhkin, 1997 a,b,c). La destruction de la couche de surface formée à la surface des oxydes complexes, via une ultime réaction d'échange métal/protons, est l'étape limitante du processus. Dans le cadre de la théorie de l'état transitoire, la couche superficielle constitue donc le complexe activé de la réaction de dissolution. Une des principales difficultés dans l'application de la théorie de l'état transitoire à la dissolution des minéraux est d'identifier la concentration du complexe activé à la surface du minéral. On estime qu'elle est proportionnelle à la concentration de son précurseur (de même formule chimique que le complexe activé mais d'énergie plus faible) qui est en équilibre avec lui. En écrivant la loi d'action des masses de la réaction de formation du précurseur du complexe activé, on peut déduire une équation dérivée de l'expression de la vitesse de dissolution de la théorie de l'état transitoire.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

La formule générale d'un oxyde complexe peut s'écrire :

$$\sum_{i=1}^{m}\left(M_{i\,n_i}\right)O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)} \tag{20}$$

où z_i et n_i représentent respectivement la charge du métal M_i et son coefficient stoechiométrique dans le précurseur du complexe activé.

La réaction d'échange entre les protons et les cations M_k qui opère lors de la dissolution de l'oxyde complexe s'écrit :

$$\sum_{i=1}^{m}\left(M_{i\,n_i}\right)O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)} + n_k z_k H^+ \leftrightarrow n_k M_k^{z_k+} + \sum_{i=1,i\neq k}^{m}\left(M_{i\,n_i}\right)H_{n_k z_k}O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)} \tag{21}$$

où $\sum_{i=1,i\neq k}^{m}\left(M_{i\,n_i}\right)H_{n_k z_k}O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)}$ désigne la formule chimique de l'oxyde complexe après remplacement du métal M_k par des protons de la solution.

La loi d'action des masses de la réaction (21) s'écrit :

$$K_k = \left(\frac{a_{M_k^{z_k+}}}{a_{H^+}^{z_k}}\right)^{n_k} \times \frac{\left[\sum_{i=1,i\neq k}^{m}\left(M_{i\,n_i}\right)H_{n_k z_k}O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)}\right]}{\left[\sum_{i=1}^{m}\left(M_{i\,n_i}\right)O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)}\right]} \tag{22},$$

où a_i réfère à l'activité aqueuse de l'espèce *i*, $[j]$ la fraction molaire de l'espèce surfacique *j* ; K_k désigne la constante d'équilibre de la réaction d'échange $M_k^{z_k+}/H^+$.

La conservation des sites métalliques s'écrit :

$$\left[\sum_{i=1,i\neq k}^{m}\left(M_{i\,n_i}\right)H_{n_k z_k}O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)}\right] + \left[\sum_{i=1}^{m}\left(M_{i\,n_i}\right)O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)}\right] = 1 \tag{23},$$

et qui peut être combinée à l'équation (22) pour conduire à :

$$\left[\sum_{i=1,i\neq k}^{m}\left(M_{i\,n_i}\right)H_{n_k z_k}O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)}\right] = K_k \frac{\left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k+}}}\right)^{n_k}}{\left(1 + K_k\left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k+}}}\right)^{n_k}\right)} \tag{24}.$$

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Le degré avec lequel le dénominateur $\left(1+K_k\left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k+}}}\right)^{n_k}\right)$ excède l'unité, contrôle la vitesse à laquelle le métal M_k est libéré. Lorsque :

$$K_k\left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k+}}}\right)^{n_k} >> 1 ,$$

la surface est dépourvue en M_k et une couche superficielle se développe à la surface du minéral. L'épaisseur de cette couche superficielle est contrôlée par les vitesses relatives de l'échange ionique $M_k^{z_k+}/H^+$ et de la vitesse de dissolution.

Le rapport $\left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k+}}}\right)^{n_k}$ augmente lorsque le pH diminue et la concentration aqueuse en métal augmente.

La formation de la couche superficielle qui résulte de l'échange $M_k^{z_k+}/H^+$ est donc favorisée en milieu acide comme cela est souvent observé expérimentalement (Schott et al., 1981, Petit et al., 1987, Hellmann et al., 1990).

En supposant que l'étape limitante du processus global de dissolution consiste en la libération du métal M_l par échange ionique $M_l^{z_l+}/H^+$, et que tous les échanges ioniques $M_i^{z_i+}/H^+$ sont thermodynamiquement indépendants, la concentration du précurseur du complexe activé $\left[P^{\#}\right]$, dont la décomposition est l'étape limitante du processus s'écrit :

$$\left[P^{\#}\right]=\prod_{i=1}^{l}K_i\frac{\left(\frac{a_{H^+}^{z_i}}{a_{M_i^{z_i+}}}\right)^{n_i}}{\left(1+K_i\left(\frac{a_{H^+}^{z_i}}{a_{M_i^{z_i+}}}\right)^{n_i}\right)} \qquad (25).$$

Le précurseur du complexe activé de la dissolution d'un oxyde complexe est donc constitué de la surface minérale partiellement libérée des métaux initialement présents.

La vitesse de dissolution de l'oxyde complexe considéré s'écrit donc :

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

$$r_+ = k_+ \times \prod_{i=1}^{l} K_i \frac{\left(\frac{a_{H^+}^{z_i}}{a_{M_i^{z_i^+}}}\right)^{n_i}}{\left(1 + K_i \left(\frac{a_{H^+}^{z_i}}{a_{M_i^{z_i^+}}}\right)^{n_i}\right)} \qquad (26).$$

Supposons que la concentration aqueuse de tous les métaux autre que M_k est constante. L'équation (26) se réduit alors à :

$$r_+ = k_k^{'} \times K_k \frac{\left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k^+}}}\right)^{n_k}}{\left(1 + K_k \left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k^+}}}\right)^{n_k}\right)} \qquad (27),$$

avec $k_k^{'} = k_+ \times \prod_{i=1, i \neq k} K_i \frac{\left(\frac{a_{H^+}^{z_i}}{a_{M_i^{z_i^+}}}\right)^{n_i}}{\left(1 + K_k \left(\frac{a_{H^+}^{z_i}}{a_{M_i^{z_i^+}}}\right)^{n_i}\right)}$ (28).

En milieu très acide,

$a_{H^+}^{z_k} >> 1$

on a :

$$K_k \left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k^+}}}\right)^{n_k} >> 1$$

dans ce cas :

$$\frac{K_k \left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k^+}}}\right)^{n_k}}{\left(1 + K_k \left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k^+}}}\right)^{n_k}\right)} \rightarrow 1$$

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

d'où :

$r_+ \rightarrow k_k^{'}$.

Ceci indique que l'étude de la vitesse de dissolution en milieu fortement acide permet d'estimer la valeur de la constante de vitesse $k_k^{'}$.

A l'opposé, lorsque :

$$K_k \left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k^+}}} \right)^{n_k} << 1$$

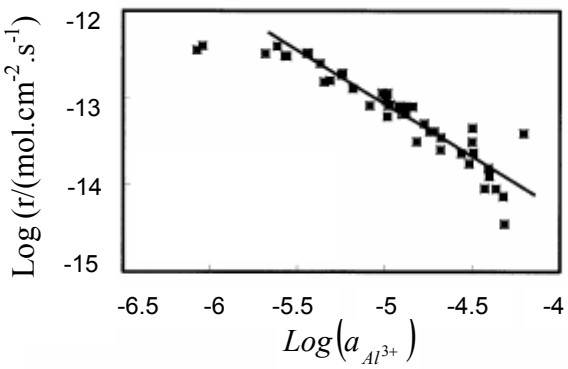
comme c'est notamment le cas en milieu neutre et alcalin,

$$1 + K_k \left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k^+}}} \right)^{n_k} \rightarrow 1$$

et l'expression de la vitesse de dissolution tend vers :

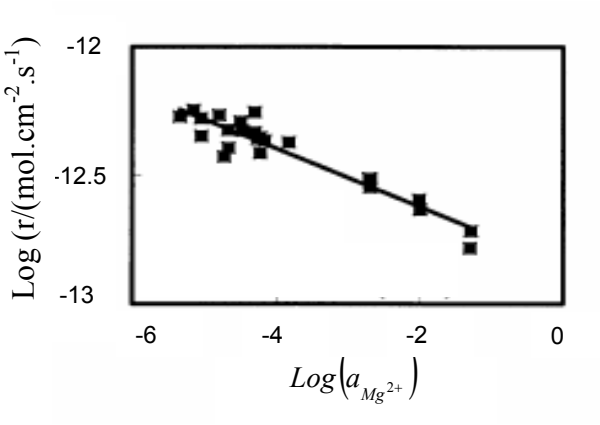
$$r_+ \rightarrow k_k^{'} \times K_k \left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k^+}}} \right)^{n_k}$$

La vitesse de dissolution dépend alors du pH et de la concentration aqueuse en M_k. Le logarithme de la vitesse de dissolution diminue linéairement avec le logarithme de l'activité aqueuse du métal M_k notée $a_{M_k^{z_k+}}$. Ceci est observé pour de nombreux minéraux tels que la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) (Devidal et al., 1997), la muscovite ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$) (Oelkers et al., 2000), de l'enstatite ($MgSiO_3$) (Oelkers et Schott, 2001) dont les vitesses de dissolution sont des fonctions linéaires du logarithme de l'activité aqueuse en métal (figure 3).

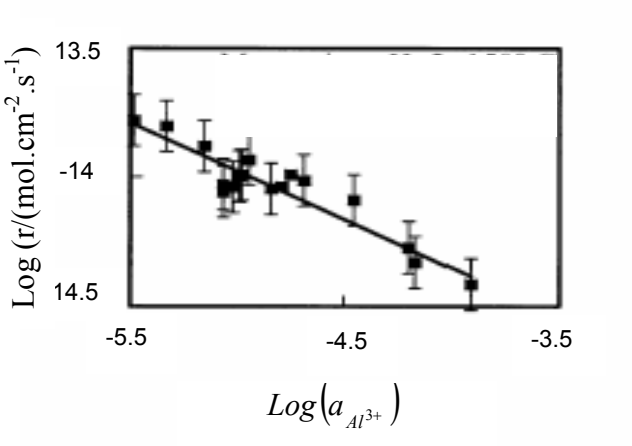


A- Kaolinite pH=2, 150°C, Devidal et al., 1997

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006



B- Enstatite, pH=2, 70°C, Oelkers et Schott, 2001



C- Muscovite, pH=2, 150°C, Oelkers et al., 2000

Figure 3 : Influence de l'activité aqueuse en métal sur la vitesse de dissolution de certains oxydes complexes (d'après Oelkers, 2001).

En revanche, si la constante K_k associée à l'échange $M_k^{z_k+}/H^+$ est très grande, la réaction peut être considérée comme totale et irréversible. Dans ce cas, on a :

$$r_+ = k_k^{'} \frac{K_k \left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k+}}} \right)^{n_k}}{\left(1 + K_k \left(\frac{a_{H^+}^{z_k}}{a_{M_k^{z_k+}}} \right)^{n_k} \right)} \rightarrow k_k^{'} .$$

La vitesse de dissolution est alors indépendante de l'activité aqueuse en métal. Ceci a notamment été observé pour la forstérite (Mg_2SiO_4). Bien que le magnésium soit libéré préférentiellement de la structure grâce à un échange métal/protons et que la surface minérale résultante soit appauvrie en

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

métal et enrichie en protons, la vitesse de dissolution est indépendante de la spéciation aqueuse du magnésium (Pokrovsky et Schott, 1999).

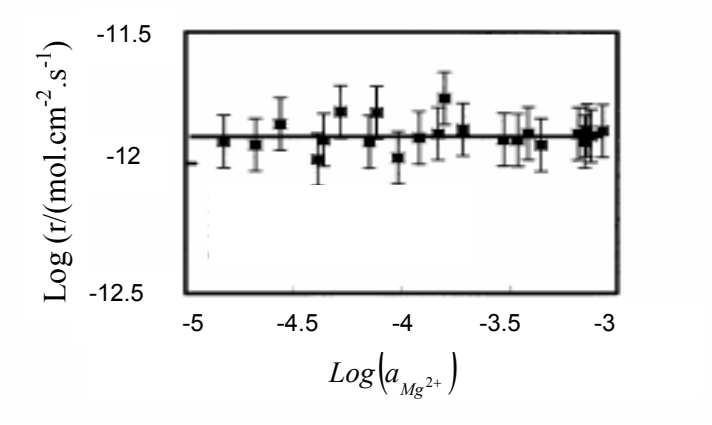


Figure 4 : Evolution de la vitesse de dissolution de la forstérite en fonction de l'activité aqueuse en magnésium (Oelkers et al., 2001).

Dans le cas des oxydes complexes, la compréhension de la cinétique de dissolution nécessite donc la connaissance des propriétés thermodynamiques de la couche de surface résultante des réactions d'échange ionique métal/protons, qui peuvent différer de celles du minéral initial.

En effet, la réaction de dissolution d'un oxyde complexe de formule générale $\sum_{i=1}^{m}\left(M_{i\,n_i}\right)O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)}$, s'écrit :

$$\sum_{i=1}^{m}\left(M_{i\,n_i}\right)O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)} + \sum_{i=1}^{m}\left(n_i z_i\right)H^+ \leftrightarrow \sum_{i=1}^{m} n_i M_i^{z_i+} + \sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)H_2O \qquad (29),$$

En prenant l'hypothèse que l'activité des solides est unitaire, la loi d'action des masses de la dissolution s'écrit :

$$K = \prod_{i=1}^{m}\left(\frac{a_{M_i^{z_i+}}}{a_{H^+}^{z_i}}\right)^{n_i} \qquad (30)$$

Le quotient de la réaction globale Q s'écrit :

$$Q = \prod_{i=1}^{m}\left(\frac{a_{M_i^{z_i+}}}{a_{H^+}^{z_i}}\right)^{n_i} \qquad (31).$$

L'affinité chimique de la réaction de dissolution A est donnée par :

$$A = -RTLn\left(\frac{Q}{K}\right) \qquad (32).$$

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

La dissolution d'un oxyde complexe constitué de m métaux, est initiée par une ou plusieurs réaction(s) d'échange métal/protons conduisant au départ des métaux M_i. La couche superficielle résultante de ces réactions d'échange successives atteint un équilibre métastable et constitue le précurseur du complexe activé. En supposant qu'elle ne comporte plus que le métal M_q, sa réaction de formation s'écrit :

$$\sum_{i=1}^{m}\left(M_{i\,n_i}\right)O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)}+\left(\sum_{i=1,i\neq k}^{m}\left(n_i z_i\right)H^+\right)_{aqueux}\leftrightarrow\left(\sum_{i=1,i\neq q}n_i M_i^{z_i+}\right)_{aqueux}+\left(M_q\right)_{n_q}\sum_{i=1,i\neq q}^{m}H_{n_i z_i}O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)} \quad (33).$$

Dans une seconde étape, la libération du métal M_q via l'échange $M_q^{z_q+}/H^+$ conduit à la destruction irréversible du précurseur du complexe activé et donc à la destruction de la structure cristalline selon :

$$\left(M_q\right)_{n_q}\sum_{i=1,i\neq q}^{m}H_{n_i z_i}O_{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{n_i z_i}{2}\right)}+n_q z_q H^+\rightarrow n_q M_q^{z_q+}+\sum_{i=1}^{m}H_2O \quad (34).$$

Dans le même formalisme que précédemment, la loi d'action des masses de la destruction du complexe activé est donnée par :

$$K^*=\left(\frac{a_{M_q^{z_q+}}}{a_{H^+}^{z_q}}\right)^{n_q} \quad (35).$$

Le quotient de la réaction (34) Q^* est définit par :

$$Q^*=\left(\frac{a_{M_q^{z_q+}}}{a_{H^+}^{z_q}}\right)^{n_q} \quad (36),$$

et l'affinité chimique correspondant à la destruction du complexe activé s'écrit :

$$A^*=-RTLn\left(\frac{Q^*}{K^*}\right) \quad (37).$$

L'atteinte de l'équilibre de la solution vis-à-vis de la couche de surface ($A^*=0$) diffère donc de l'atteinte de l'équilibre vis-à-vis du solide initial ($A=0$).

Notons que la constante de la réaction d'hydrolyse d'un oxyde complexe est donnée par (Oelkers, 2001) :

$$K=K^*\prod_{i=1}^{m}K_i \quad (38).$$

La vitesse de dissolution r_{net} est contrôlée par la destruction du complexe activé qui constitue l'étape limitante du processus et s'exprime donc, à partir de l'équation (12) :

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

$$r_{net} = r_{+}\left(1 - \frac{Q^{*}}{K^{*}}\right) = r_{+} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{A^{*}}{RT}\right)\right) \quad (39)$$

avec R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

L'équation (39) permet de décrire la vitesse de dissolution d'un oxyde complexe dans un large domaine de conditions d'affinité chimique. Elle indique en particulier que la dissolution globale d'un oxyde complexe sera ralentie, puis stoppée, lorsque la couche de surface, indépendamment de la composition de l'oxyde initial, sera à l'équilibre avec les constituants de la solution.

L'application de la TST à la dissolution d'un oxyde complexe exige donc de connaître la constante K^{*} associée à la réaction de formation du précurseur du complexe activé. Cependant, si un oxyde complexe ne subit pas de réaction d'échange ionique conduisant à la formation d'une couche de surface (ou si tous les échanges s'opèrent à des vitesses similaires), le précurseur du complexe activé présente la même stoechiométrie que le minéral initial ; on a alors :

$K = K^{*}$ et $Q = Q^{*}$; la vitesse de dissolution r_{net} s'exprime alors comme celle d'un oxyde simple :

$$r_{net} = r_{+} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)\right) \quad (40).$$

Où A représente l'affinité chimique de la réaction d'hydrolyse de l'oxyde complexe.

Voyons, dans ce cas, comment s'expriment les constantes de réaction d'hydrolyse (ou produits de solubilité) des minéraux apatitiques étudiés dans la cadre de ce travail.

2.1.3. EXPRESSION DU PRODUIT DE SOLUBILITE

2.1.3.1. Cas de la fluorapatite

Si l'on écrit la réaction de décomposition de la fluorapatite selon l'équation :

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 = 10\ Ca^{++} + 6\ PO_4^{3-} + 2\ F^{-} \quad (41)$$

L'affinité chimique de la réaction (41) s'écrit :

$$A = -RTLn\left(\frac{a_{Ca^{2+}}^{10}\, a_{PO_4^{3-}}^{6}\, a_{F^{-}}^{2}}{K_{FAp}}\right) \quad (42)$$

avec K_{FAP} le produit de solubilité de la fluorapatite, égal au produit des activités ioniques en condition de saturation, c'est à dire lorsque les espèces en solution sont à l'équilibre vis-à-vis du minéral :

$$K_{FAP} = a_{\mathrm{Ca}^{2+}}^{10}\, a_{\mathrm{PO_4}^{3-}}^{6}\, a_{\mathrm{F}^{-}}^{2} \quad (43).$$

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.1.3.2. Cas de la britholite au néodyme

Dans le cas de la britholite au néodyme, la réaction d'hydrolyse s'écrit :

$$Ca_9Nd(PO_4)_5SiO_4F_2 + 4\ H^+ = 9\ Ca^{2+} + Nd^{3+} + 5\ PO_4^{3-} + SiO_{2(aq)} + 2\ F^- + 2\ H_2O \quad (44)$$

L'affinité chimique de la réaction (44) est donnée par :

$$A = -RTLn\left(\frac{a_{Ca2+}^{9} a_{Nd^{3+}} a_{PO_4^{3-}}^{5} a_{SiO_{2(aq)}} a_{F-}^{2}}{K_{BRIHTO} a_{H^+}^{4}}\right) \quad (45)$$

avec K_{BRIHTO} le produit de solubilité de la britholite au néodyme. La détermination de celui-ci revêt une plus grande difficulté puisqu'elle fait intervenir la thermodynamique des solutions solides. En effet la britholite au néodyme est une solution solide du système $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ – $Ca_4Nd_6(SiO_4)_6F_2$ qui en constituent les pôles purs. L'étude de cette solution solide dans la littérature se restreint à l'étude de certaines compositions particulières (Boyer, 1998 ; Higuchi et al., 1999 ; Nakayama et al., 1999 ; Masubuchi et al., 2003 ; Higuchi et al., 2004). Le comportement de cette solution solide (idéale ou non idéale, régulière ou irrégulière) et ses propriétés thermodynamiques sont encore méconnus. La détermination de l'état de saturation des solutions vis-à-vis de cette phase et l'application de la TST à la Nd-britholite nécessite cependant une estimation de son produit de solubilité.

<u>a) Produit de solubilité partiel</u>

Les conventions généralement adoptées lors de l'établissement de la loi d'action de masses conduisent à considérer les phases pures comme état de référence. Dans ces conditions, une solution solide est un système à plusieurs constituants et il convient de formuler autant d'équations d'équilibre qu'elle contient de constituants. Cette représentation, qui fait apparaître «les produits de solubilité partiels», a été utilisée par Garrels et Christ, 1965 ; Lippman, 1977 et Gresens, 1981.

Si l'on considère une solution solide à deux pôles telle que $(A_xB_{1-x})C$, la loi d'action des masses appliquée à la dissolution de ses constituants AC et BC permet d'exprimer les produits de solubilité partiels caractéristiques des équilibres suivants :

$$AC_{(solution\ solide)} = A^+ + C^- \quad (46)$$

$$BC_{(solution\ solide)} = B^+ + C^- \quad (47)$$

$$K_{AC} = \frac{a_{A^+} a_{C^-}}{a_{AC(ss)}} \quad (48) \text{ et}$$

$$K_{BC} = \frac{a_{B^+} a_{C^-}}{a_{BC(ss)}} \quad (49).$$

Dans ce système de référence, il n'existe qu'un seul couple de valeur (a_{A^+} ; a_{B^-}) qui satisfait les équations (48 et 49), c'est-à-dire qui soit en équilibre avec la solution solide considérée ;

réciproquement, une solution solide donnée ne peut être en équilibre qu'avec un seul couple (a_{A^+} ; a_{B^-}) en solution.

A chacun des équilibres (46) et (47), on peut associer la condition d'égalité des potentiels chimiques d'un constituant dans les phases aqueuse et solide à l'équilibre :

$$\mu_{A^+} + \mu_{C^-} = \mu_{AC_{(ss)}} \qquad (50)$$

$$\mu_{B^+} + \mu_{C^-} = \mu_{BC_{(ss)}} \qquad (51).$$

<u>b) Produit de solubilité total</u>

On peut aussi, d'après Thorstenson et Plummer, 1977, considérer la solution solide comme un système à un seul constituant. En effet, la précipitation des autres constituants de la solution solide étant cinétiquement très lente, on peut considérer que l'on atteint directement un équilibre métastable vis à vis de la composition étudiée. Dans ce cas, l'état de référence est alors la solution solide elle-même ; le « produit de solubilité total» de la solution solide s'écrit à partir de l'équation d'équilibre :

$(A_xB_{1-x})C = X\,A^+ + (1-X)\,B^+ + C^-$ (52)

avec

$$K(X) = \frac{\left(a_{A^+}\right)^X \left(a_{B^+}\right)^{1-X} a_{C^-}}{a_{(A_X B_{(1-X)} C}} = \left(a_{A^+}\right)^X \cdot \left(a_{B^+}\right)^{1-X} \cdot a_{C^-} \qquad (53)$$

puisque dans ce cas, $a_{\left(A_X B_{(1-X)} C\right)} = 1$.

Il existe une infinité de solution de couples de valeurs $\left(a_{A^+} ; a_{B^+}\right)$ qui satisfont l'équation (53). A l'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques s'écrit :

$$X\mu_{A^+} + (1-X)\mu_B + \mu_{C^-} = \mu_{(A_X B_{1-x})C} \qquad (54).$$

Cette relation peut être obtenue en faisant la somme des équations (50) et (51) multipliées respectivement par X et (1-X) :

$$X\mu_{A^+} + X\mu_{C^-} + (1-X)\mu_{B^+} + (1-X)\mu_{C^-} = X\mu_{AC_{(ss)}} + (1-X)\mu_{BC_{(ss)}} \qquad (55).$$

Ainsi il apparaît que les deux formulations «produits de solubilité partiels» et «produit de solubilité total» sont équivalentes lorsque l'équilibre thermodynamique est vérifié (Dandurand et Schott, 1980), les équations (50) et (51) ne constituant qu'une solution particulière de l'équation (54). Ceci s'explique par le fait que l'équation (54), contrairement aux équations (50) et (51), n'implique pas à elle seule que l'équilibre (52) soit représentatif d'un équilibre thermodynamique stable.

Pour que l'équation (54) implique un état d'équilibre vrai, il faut lui adjoindre une condition particulière, par exemple sur le rapport des activités a_{A^+} / a_{B^+} dont la valeur est reliée au rapport $X/(1-X)$. Cette condition est obtenue en faisant le rapport des équations (48) et (49) :

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

$$\frac{a_{A^+}}{a_{B^+}} = \frac{K_{AC}}{K_{BC}} \cdot \frac{a_{AC_{(ss)}}}{a_{BC_{(ss)}}} = \frac{K_{AC}}{K_{BC}} \cdot \frac{X\lambda_{AC}}{(1-X)\lambda_{BC}} \quad (56)$$

avec λ_i le coefficient d'activité de l'espèce i, qui dans le cas d'une solution symétrique, se définit par :

$$Ln(\lambda_{AC}) = W(1-X)^2 \quad (57)$$

et

$$Ln(\lambda_{BC}) = WX^2 \quad (58)$$

où $W = \frac{A_0}{RT}$ (59)

avec R la constante des gaz parfait, T la température absolue et A_0 une constante.

Pour la britholite, nous avons choisi d'exprimer son « produit de solubilité total » qui s'écrit :

$$K_{BRITHO} = \frac{a^9_{Ca^{2+}} a_{Nd^{3+}} a^5_{PO_4^{3-}} a_{SiO_2\,(aq)} a^2_{F^-}}{a^4_{H^+}} \quad (60).$$

Dans le cadre de la TST, la cinétique de dissolution est modélisée à partir de la concentration du (ou des) complexe(s) activé(s) qui contrôle(nt) la dissolution. L'application de cette théorie exige donc de connaître la composition et la stabilité du complexe activé ou de son précurseur. De telles informations peuvent être déduites de la comparaison entre les données cinétiques de dissolution d'un minéral et celles donnant sa spéciation de surface. En effet, Furrer et Stumm, 1986 et Wieland et al., 1988 ont démontré que la vitesse de dissolution d'un minéral peut être reliée à la concentration en ligand ou en complexes protonés présents à la surface des minéraux.

2.2. LA CHIMIE DE COORDINATION

Stumm et al., 1983 ont développé le modèle de chimie de coordination pour décrire la cinétique de dissolution des oxydes simples. Ce modèle a été étendu aux silicates par Webb et Walther, 1988 et Guy et Schott, 1989 puis aux carbonates par Pokrovsky et Schott, 2000. Cette approche repose sur l'observation que d'un point de vue chimique, la dissolution et la recristallisation des phases solides sont caractérisées par un changement de coordinence des réactifs. Parmi les modèles développés pour rendre compte des phénomènes observés aux interfaces solide/solution, les modèles de complexation de surface apparaissent les plus à même pour décrire les processus gouvernant les réactions de dissolution. Ces modèles reposent sur une description à l'échelle moléculaire des interactions solide/solution et décrivent précisément la répartition des ions à l'interface. Ils postulent l'existence de sites réactionnels en nombre fini et bien localisés sur la surface du solide, susceptibles de pouvoir fixer ou libérer des protons, permettant ainsi des échanges de protons (ou d'ions) entre surface et solution. Ces échanges conduisent à une modification de la charge superficielle du solide qui est compensée par les ions présents en solution. L'existence de charges positives ou négatives modifie donc la répartition des ions en solution et conduit ainsi à la création d'une différence de potentiel entre

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

surface et solution. Dans le cadre de la chimie de coordination, la compréhension des mécanismes de dissolution exige de connaître la chimie de la région interfaciale séparant le solide et la solution. Celle-ci peut être déduite de titrages de la surface des solides interprétés dans le cadre des concepts thermodynamiques de la double couche. On peut ainsi caractériser la charge de surface, mais aussi la nature et la concentration des ions adsorbés à la surface en fonction du pH, de la température et de la chimie du milieu réactionnel. Elle se prête aussi à une interprétation thermodynamique dans le cadre de la théorie de l'état transitoire, les espèces adsorbées à la surface permettant de caractériser les précurseurs du complexe activé.

2.2.1. ORIGINE DE LA CHARGE SUPERFICIELLE DES SOLIDES

La symétrie radiale des forces interatomiques au cœur d'une structure cristalline est absente au niveau de la couche d'atomes superficiels. Les cations constitutifs du solide situés à proximité de la surface possèdent un nombre de coordination réduit. Ils se comportent alors comme des acides de Lewis, les sites cationiques insaturés réagissant comme accepteur d'électrons. En milieu aqueux, ils tendent à lier des molécules d'eau qui se dissocient en groupes OH^- et la surface se recouvre de groupements hydroxyles. Ces groupes OH^- réagissent en groupes amphotères avec H^+, OH^-, les ions métalliques en solution et les ligands (citrate, oxalate) éventuellement présents.

Le schéma simplifié de réactions proposé ci-après, illustre la complexation de ces groupements hydroxyles par adsorption de protons ou ions métalliques :

Réactions acido-basiques :

$$>MOH + H^+ = >MOH_2^+ \qquad K_{a+} = \frac{[>MOH_2^+]}{[>MOH]\cdot[H^+]} \qquad (61)$$

$$>MOH = >MO^- + H^+ \qquad K_{a-} = \frac{[>MO^-]\cdot[H^+]}{[>MOH]} \qquad (62).$$

M représente un cation métallique à la surface du minéral qui peut être diversement coordonné aux anions du cœur du solide par une, deux, voire trois liaisons. K_{a-} et K_{a+} sont les constantes d'acidité de surface. $[H^+]$ est l'activité des protons dans la solution près de la surface ; $[>MOH]$, $[>MO^-]$ et $[>MOH_2^+]$ sont les densités de sites, c'est-à-dire les rapports de nombres de sites occupés par l'espèce surfacique considérée (O^-, OH ou OH_2^+) sur le nombre total de sites réactifs.

Réactions avec les ions métalliques :

$$>MOH + Me^{2+} = >MOMe^+ + H^+ \qquad K_{1s} = \frac{[>MOMe^+]\cdot[H^+]}{[>MOH]\cdot[Me^{2+}]} \qquad (63)$$

$$2\ >MOH + Me^{2+} = >(MO)_2Me + 2H^+ \qquad K_{2s} = \frac{[>(MO)_2Me]\cdot[H^+]^2}{[>MOH]^2\cdot[Me^{2+}]} \qquad (64).$$

K_{is} caractérise l'adsorption des ions métalliques Me^{2+}.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

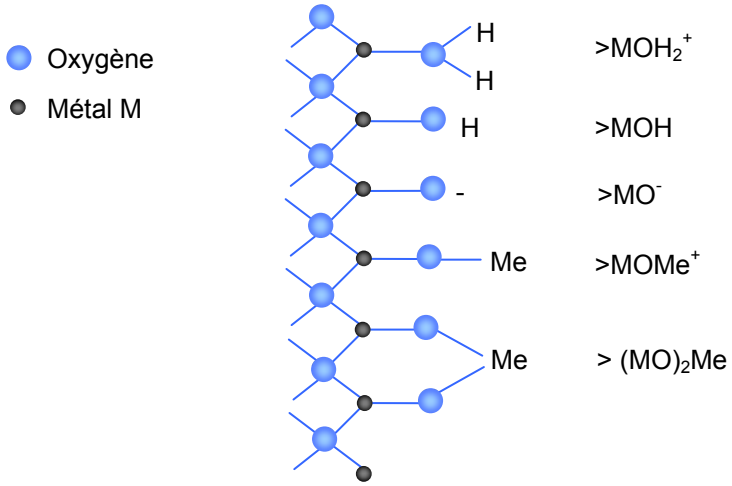


Figure 5 : Complexation de surface par adsorption de protons ou de cations métalliques.

Les interactions conduisent à la création d'une charge à la surface du solide qui est compensée par la charge des ions présents dans la fine couche de liquide au contact du solide (contre-ions), afin que l'ensemble demeure électriquement neutre. La fraction de charge superficielle non neutralisée constitue la charge résiduelle à l'origine des phénomènes électrocinétiques (cf chapitre 4). La représentation de cet environnement peut se faire à l'aide du concept de double couche électrique. De nombreux modèles ont été proposés afin de reproduire les résultats expérimentaux obtenus par titrations et par mesures potentiométriques. Avant de présenter brièvement les grandes lignes de ces modèles, il convient de préciser les mécanismes d'adsorption protonique sur les oxydes et hydroxydes qui jouent un rôle déterminant dans les processus de dissolution.

2.2.2. ADSORPTION PROTONIQUE A LA SURFACE DES OXYDES ET HYDROXYDES

De manière générale, les modèles d'adsorption protonique combinent un modèle de coordination chimique sur les sites de surface avec un modèle électrostatique qui relie les concentrations en solution au champ électrique de surface. Dans les modèles classiques de coordination chimique à la surface, appelés modèle à deux pK, un seul type de groupe de surface peut réagir par adsorption de protons en deux étapes consécutives, chacun ayant sa propre valeur de constante d'acidité (eqn.61 et 62). Les constantes d'affinité protonique K_{a+} et K_{a-} sont des constantes d'équilibre microscopique dont les valeurs dépendent de la charge superficielle développée. Le processus peut être quantifié en exprimant que l'énergie de protonation se compose d'un facteur correspondant à la déprotonation d'un groupe –OH ou $–OH_2^+$ sur une surface neutre (respectivement deux constantes intrinsèques de déprotonation K_{a1INTR} et K_{a2INTR}) et d'un facteur représentant le travail nécessaire pour éloigner un proton d'une surface chargée (Sigg et Stumm, 1980) :

$$K_a = K_{aINTR} \cdot \exp\left(\frac{F\psi}{RT}\right) \qquad (65)$$

où F représente la constante de Faraday et ψ la différence de potentiel entre la surface et la solution. Si l'on écrit les équations (61) et (62) en sens inverse, il est possible de tenir le même raisonnement pour

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

l'énergie libre de protonation qui se compose d'un facteur correspondant à la protonation d'un groupe –O^- ou –OH sur une surface neutre (constante intrinsèque de protonation) et d'un facteur représentant le travail nécessaire pour amener un proton sur la surface chargée.

Les équations (61) et (62) montrent que la nature des complexes et la charge de la surface dépendent du pH de la solution. Aux pH acides ($pH<pK_{a+}$), la surface est chargée positivement, l'espèce majoritaire est $M\text{-}OH_2^+$ alors qu'en solution alcaline, ($pH>pK_{a-}$), c'est l'espèce $M\text{-}O^-$ qui contrôle les phénomènes surfaciques. Enfin, pour des pH intermédiaires ($pK_{a+}<pH<pK_{a-}$) c'est l'espèce MOH qui prédomine.

Le pH pour lequel la surface ne possède pas de charge :

$$[MO^-] = [MOH_2^+] \qquad (66)$$

est appelé point de charge nulle (Parks, 1967). Il est définit par :

$$pH_{PCN} = \frac{Log(K_{a+}) - Log(K_{a-})}{2} \qquad (67).$$

L'existence de charges de surface modifie la répartition des ions en solution ; les ions de charge opposée, les contre-ions, s'accumulent au voisinage de l'interface afin que l'ensemble demeure électriquement neutre (charge globale). Le point isoélectrique correspond à la valeur du pH pour laquelle il y a autant d'espèces chargées positivement que d'espèces chargées négativement à la surface du solide. Cette valeur prend donc en compte les interactions des sites de surface avec les contre-ions. Elle est notée pH_{PIE} et est accessible par méthode électrocinétique (cf chapitre 4).

En l'absence de processus secondaires à l'adsorption de protons (adsorption spécifique d'anion ou de cations, échange ionique…) le point isoélectrique correspond au point de charge nulle. En revanche, si d'autres processus interviennent, alors le point isoélectrique est différent du point de charge nulle.

L'existence d'une charge de surface, résultant soit de la protonation/déprotonation des sites de surface, soit de la sorption d'ions de la solution, et la concentration d'ions de charge opposée (contre-ions) au voisinage de l'interface créent une double couche électrique (différence de potentiel entre surface et solution). La théorie de la double couche électrique a été proposée par Gouy et Chapman en 1910, puis affinée par Stern puis Grahame pour rendre compte des propriétés de cette couche. Elle repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une couche dite diffuse possédant des propriétés différentes de celles de la solution et qui, au-delà d'une certaine distance (longueur de Debye), récupère les propriétés de l'électrolyte (potentiel nul, concentrations en ions identiques à celles du réservoir).

Différents modèles, regroupés sous le terme de modèles de complexation de surface, associent les concepts de chimie de coordination et de double couche électrique afin de décrire qualitativement les interactions chimiques dues à l'adsorption spécifique de protons et hydroxyles, cations et anions sur les surfaces d'oxydes et hydroxydes et les influences concomitantes sur la charge de surface. Ils diffèrent par la description qu'ils proposent de l'interface solide/solution, en particulier en ce qui concerne la

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

localisation et l'état d'hydratation des ions sorbés, ainsi que la distribution des contre-ions au voisinage de la surface. La prochaine section présente les grandes lignes des principaux modèles proposés.

2.2.3. LES MODELES DE COMPLEXATION DE SURFACE

2.2.3.1. Le modèle de la couche diffuse

Gouy et Chapman considèrent que les ions ne sont pas soumis aux seules interactions électrostatiques de la surface mais aussi au mouvement Brownien, qui empêche la formation d'une couche compacte de contre-ions. L'excès de ces contre-ions au voisinage de l'interface écrante la charge de surface ce qui diminue l'attraction d'autres contre-ions contribuant ainsi à la formation d'une couche diffuse. Dans le modèle de complexation de surface qui en découle (figure 6-a), les ions spécifiquement sorbés sont supposés appartenir à la surface. Ils participent donc à la création de la charge de surface σ_0 qui est compensée par une charge σ_d correspondant à la distribution des contre-ions au sein de la couche diffuse. La charge et le potentiel de surface sont liés par la relation de Gouy-Champan, qui à 25°C et pour un électrolyte symétrique de valence z s'écrit :

$$\sigma_0 = 0.1174\sqrt{I}\,\sinh\left(\frac{zF\Psi_0}{2RT}\right) \qquad (68).$$

Comme σ_d représente la charge de la couche diffuse, l'électroneutralité du système s'écrit :

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0 \qquad (69).$$

2.2.3.2. Le modèle à capacité constante

Il s'agit d'un cas particulier du modèle de la couche diffuse où l'épaisseur de la couche diffuse est suffisamment faible pour qu'elle puisse être assimilée à un plan. La double couche électrique constitue alors un condensateur plan dont la capacité *C* est constante pour une force ionique donnée. Les ions spécifiquement sorbés sont tous localisés dans le même plan et contribuent à la création de la charge de surface σ_o reliée au potentiel électrostatique ψ_0 :

$$\sigma_0 = C \cdot \Psi_0 \qquad (70).$$

Le modèle à capacité constante apparaît comme le plus simple des modèles de complexation de surface avec terme électrostatique puisqu'il ne décrit pas la répartition des contre ions au voisinage de l'interface, il postule simplement de l'existence d'une couche homogène de constante diélectrique donnée (figure 6-b).

Dans le modèle de la couche diffuse et dans le modèle à capacité constante qui en découle, les ions sont considérés comme ponctuels et le solvant comme un continuum diélectrique, hypothèses non satisfaites surtout lorsqu'on se trouve à proximité de la surface chargée. Il a donc été indispensable de définir un nouveau modèle permettant de rendre compte de la taille finie des ions.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.2.3.3. Le modèle de la double couche

Stern en 1924 a apporté des modifications au modèle de la couche diffuse en décomposant l'interface solide-solution en deux parties (figure 6-c) :

- la première partie est une couche dite compacte (couche de Stern) d'épaisseur d, matérialisant la distance minimum d'approche des ions hydratés ou non. Cette couche est donc exempte d'ions et peut être identifiée à un condensateur plan de capacité constante.

- la deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle de la couche diffuse.

Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est appelé plan de Stern.

Cependant, les ions de la couche de Stern ne sont pas tous équivalents : certains sont directement liés à la surface par des liaisons chimiques (ils sont chimisorbés), d'autres sont simplement physisorbés. Cette considération a conduit Grahame à subdiviser la couche de Stern de manière à distinguer les ions sorbés dans le plan de surface des ions sorbés dans un plan plus externe (ces derniers ayant gardé leur sphère d'hydratation).

2.2.3.4. Le modèle de la triple couche

Ce modèle postule donc l'existence de trois plans dans la région interfaciale (figure 6-d) :

- le premier correspond à une couche où seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface (ions spécifiquement adsorbés) peuvent se loger, en perdant partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation. Les complexes ainsi formés, appelés complexe de sphère interne possèdent une énergie de liaison importante. Ce plan peut être défini comme un condensateur plan où les ions déterminent la charge σ_0 et sont soumis au potentiel ψ_0.

- le deuxième plan comprend, comme la couche de Stern, les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques. Ces ions, présentant une affinité plus faible pour la surface que les ions spécifiquement sorbés, forment des complexes sphère externe. Du point de vue électrique, cette couche se comporte comme un deuxième condensateur de capacité constante, les ions positionnés déterminent la charge σ_1 et subissent le potentiel ψ_1.

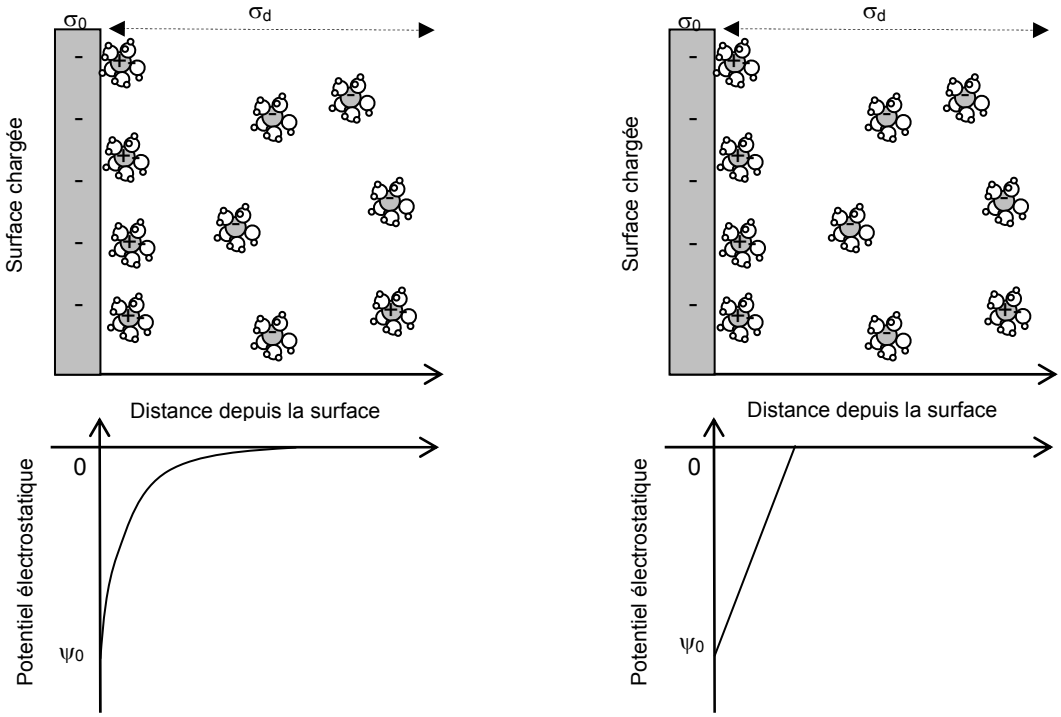
- un troisième plan noté d, délimite la partie de la couche diffuse la plus proche de la surface. Il correspond à la distance maximale d'approche des contre-ions. Les ions positionnés dans ce plan sont soumis au potentiel ψ_d et à la charge σ_d.

La condition de l'électroneutralité du système impose la relation suivante :

$$\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_d = 0 \qquad (71).$$

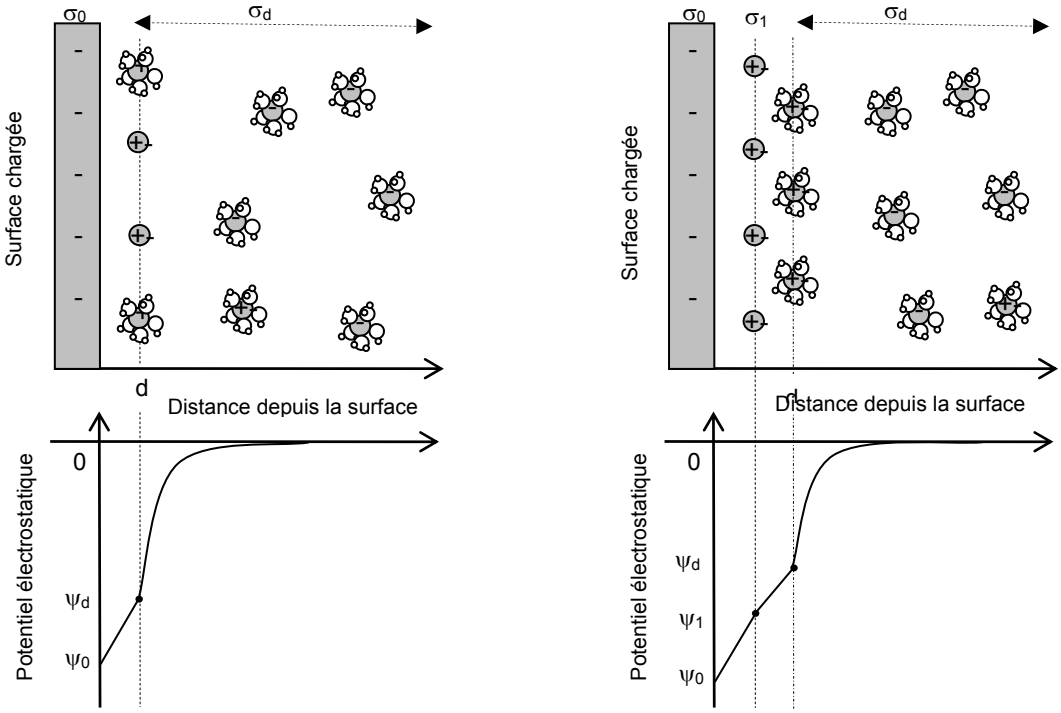
Les différents modèles de complexation de surface sont illustrés ci après.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006



a) Modèle de la couche diffuse

b) Modèle à capacité constante



c) Modèle de Stern

d) Modèle de la triple couche

Figure 6 : Les modèles de complexation de surface

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.3. CONCLUSION : RELATIONS ENTRE CINETIQUE DE DISSOLUTION ET SPECIATION DE SURFACE

Suivant l'hypothèse de base de la Théorie de l'Etat Transitoire, lors de la réaction chimique qui se produit à la surface d'un solide, les réactifs doivent passer par un maximum d'énergie libre (complexe activé) avant d'être transformés en produits. Le processus de dissolution est contrôlé par des réactions de décomposition à la surface du solide. La cinétique d'adsorption des réactifs étant en général grande devant la cinétique de décomposition du complexe activé, cette dernière étape contrôle la vitesse de dissolution loin de l'équilibre. Dès lors, la théorie de l'état transitoire fournit un cadre pour l'étude des interactions minéral/solution (dissolution et recristallisation) à condition de pouvoir déterminer la nature du complexe activé. Or Stumm et Furrer, 1987 ; Wieland et al., 1988 et Schott, 1990 ont montré que le complexe activé, ou son précurseur qui est en équilibre avec lui, pouvaient être caractérisés si on connaissait la spéciation surfacique du solide. La chimie de coordination apparaît alors comme l'outil complémentaire à la TST idéal puisqu'elle permet de calculer la distribution des espèces en surface à partir des constantes intrinsèques de (dé)protonation des groupements hydroxyles surfaciques, des constantes de complexation des différents sites surfaciques par les ions du solvant et des potentiels de surface.

La dissolution des oxydes complexes est constituée d'une succession de réactions d'échange métal/protons. L'espèce surfacique formée par la dernière protonation est le précurseur du complexe activé. Stumm a proposé que la probabilité de trouver une espèce surfacique complexée avec nH^+ où n représente l'ordre de la réaction est proportionnelle à la concentration surfacique des protons à la puissance n. De ce fait, la concentration du complexe activé est proportionnelle à la concentration surfacique en H^+ ou OH^- à la puissance n. La vitesse de dissolution catalysée par les protons r_{H+} s'exprime donc de la façon suivante :

$$r_{H+} = k_H \left(C_H^S\right)^n \qquad (72)$$

avec k_H la constante de vitesse et $\left(C_H^S\right)$ la concentration surfacique en H+.

Si n est entier dans le cas d'un oxyde simple, il peut être fractionnaire dans le cas d'un oxyde complexe puisque plusieurs types de cations centraux sont impliqués dans le processus de (dé)protonation.

La chimie de coordination permet ainsi de relier la cinétique de dissolution à la spéciation surfacique des solides qui est interprétée selon les concepts de la double couche électrique entourant les solides aqueux. Les modèles de complexation de surface ont permis de reproduire avec succès les résultats expérimentaux obtenus par titrages et mesures potentiométriques en particulier sur les oxydes (Furrer et Stumm, 1986 ; Wieland et al., 1988), les silicates (Guy et Schott, 1989 ; Cadoré, 1995 ; Pokrovsky et Schott, 2000 a et b) et des carbonates (Pokrovsky et al., 1999 ; Pokrovsky et Schott, 1999).

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

CHAPITRE 3 : LES APATITES ET LEUR COMPORTEMENT A L'ALTERATION PAR L'EAU

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

1. LES APATITES ET LEURS APPLICATIONS AU CONDITIONNEMENT DES DECHETS NUCLEAIRES

1.1. GENERALITES SUR LES APATITES

Le terme apatite désigne une famille de composés de formule chimique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ où Me est un cation divalent (Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}…), XO_4 un oxyanion (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{4-} …) et Y un anion monovalent (F^-, Cl^-, OH^-…). L'apatite de référence est la fluorapatite de formule $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ dans laquelle le fluor peut être remplacé par l'ion chlorure ou l'ion hydroxyle pour donner respectivement la chloroapatite et l'hydroxyapatite.

L'apatite est le phosphate le plus abondant sur terre, c'est également le constituant principal des dents et des os.

Les minéraux apatitiques se forment facilement dans la nature et sont stables dans un large éventail d'environnements géologiques, et ce pour de très longues périodes. Les apatites les plus souvent rencontrées dans les milieux naturels sont phosphocalciques car les phosphates de calcium évoluent spontanément vers leur forme la plus stable, l'apatite. Les apatites des roches ignées et métamorphiques c'est-à-dire ayant subit des transformations à haute température et pression (de l'ordre de 600°C, 120 MPa) sont bien cristallisées. Dans cet environnement, on observe essentiellement des apatites de composition proche de celle de la fluorapatite et une très faible proportion d'hydroxyapatite. En revanche les apatites des milieux sédimentaires sont microcristallines et significativement substituées en carbonates. Les apatites sédimentaires sont formées de phosphates provenant des apatites authigènes ou de nature biogène c'est-à-dire issues de la dégradation de la matière organique (os, arrêtes…).

Les apatites sont utilisées dans l'industrie des pierres fines en bijouterie en raison des couleurs très variées qu'elles peuvent présenter (vert, jaune, bleu, marron, blanc ou incolore). Des apatites «médicales» qui entrent dans la composition des matériaux pour implants de tissus osseux sont également développées. Enfin, une nouvelle technologie émerge : la remédiation par l'apatite des métaux lourds contenus dans les sols pollués. Une entreprise américaine (UFA VENTURE) propose déjà de l'apatite pour stabiliser des métaux lourds. Cette technique permet, soit de fixer les métaux sur l'apatite par sorption, soit de former de nouvelles phases stables par incorporation dans le réseau, empêchant ainsi le transfert des métaux vers des nappes phréatiques ou des chaînes alimentaires.

De nombreux auteurs s'accordent sur le fait que la nature des apatites, en particulier leur origine et leur mode de formation (précipitée, naturelle, synthétique) confèrent des propriétés radicalement différentes au matériau. Ainsi les apatites étudiées pour leur intérêt thérapeutique, les apatites biologiques, possèdent des caractéristiques et des propriétés différentes des apatites dites naturelles. Par ailleurs, comme le souligne Vieillard, 1978, les apatites sédimentaires présentent des différences considérables avec les apatites des roches ignées principalement en raison de leur substitution étendue du phosphate par du carbonate. Malgré leur appartenance à une même famille minéralogique

et l'analogie de leur structure, les apatites sont des matériaux différents selon qu'elles sont biologiques, métamorphiques ou sédimentaires ; naturelles, précipitées ou synthétiques.

1.1.1. UNE SOUPLESSE DE COMPOSITION

Les apatites admettent dans leur réseau un grand nombre d'éléments (environ le tiers du tableau périodique), parfois à des teneurs très élevées (N'riagu et Moore, 1984), ce qui leur vaut d'être qualifiés de « minéraux poubelles ». Un exemple non exhaustif de ces substitutions est donné dans le tableau suivant :

Me	XO_4	Y
Ca^{2+}	PO_4^{3-}	OH^-
Cd^{2+}	SiO_4^{4-}	F^-
Sr^{2+}	AsO_4^{3-}	Cl^-
Ba^{2+}	VO_4^{3-}	Br^-
Pb^{2+}	MnO_4^{3-}	I^-

Tableau 6 : Exemples de substitutions des structures apatitiques.

Deux types de substitution sont possibles :

- remplacement d'un ion par un ion de même charge mais de taille différente, entraînant une distorsion du réseau et une variation des paramètres de maille ;

- remplacement d'un ion par un ion de taille et de charge différente (terres rares REE^{3+} en substitution de Ca^{2+} ; CO_3^{2-} en substitution de OH^-,...) ; ces substitutions nécessitent une compensation de charge qui s'effectue soit par le biais de substitutions couplées soit par la création de lacunes. A titre d'illustration, deux exemples sont donnés ci-après :

$(Ca^{2+})(PO_4^{3-}) \leftrightarrow (Ca^{2+}, \text{lacune})(PO_4^{3-}, HPO_4^{2-})$ (Raynaud, 1999)
$(Ca^{2+})(PO_4^{3-}) \leftrightarrow (Ca^{2+}, Nd^{3+})(PO_4^{3-}, SiO_4^{4-})$ (Felshe, 1972 ; Boyer, 1998)

Ce dernier cas correspond à celui des britholites au néodyme dont il sera question par la suite. La formule générale de celles-ci peut s'écrire : $Ca_{(10-x)}Nd_x(PO_4)_{(6-x)}(SiO_4)_xF_2$. Les apatites peuvent ainsi tolérer d'importants écarts à la stœchiométrie tout en conservant leur grande stabilité.

1.1.2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

La plupart des apatites cristallisent dans le système hexagonal, dont la maille élémentaire est un prisme droit à base d'hexagone (figure 7), et appartiennent au groupe d'espace $P6_3/m$ (Klement et Haselbeck, 1965). Les tétraèdres XO_4 définissent le squelette de la structure apatitique. En effet, à l'inverse des sites Me ou Y, aucune lacune n'a jamais été observée sur les sites XO_4 (Lacout, 1983).

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

L'arrangement quasi compact des groupements XO_4 fait apparaître deux types de tunnels au sein de la maille cristalline :

- Le premier, dit de type I, est occupé par quatre cations Me notés Me(I); son diamètre est de 2,5 Å dans le cas de la fluorapatite. Ces MeI sont situés sur un axe ternaire de la structure et présentent une symétrie Ch. Chaque cation est lui-même entouré de neuf atomes d'oxygène (figure 8).

- Le second tunnel (notés II), de diamètre compris entre 3 et 4,5 Å dans le cas de la fluorapatite, accueille le complément des cations, soit six cations Me(II) dont les sites ont une symétrie Cs. Les cations Me(II) sont situés en périphérie du tunnel et sont organisés sous la forme de triangles équilatéraux décalés de 60° et placés aux côtes ¼ et ¾ suivant l'axe de symétrie 6 hélicoïdal (axe c de la maille hexagonale). Leur coordinence est égale à 7 : ils sont entourés de six atomes d'oxygène et d'un atome de fluor (figure 9).

En fonction de leur nature, les anions Y^- vont occuper des positions diverses le long de l'axe formé par les Me(II). Ils bénéficient d'une grande mobilité. Une représentation de ce tunnel est donnée dans le cas de la fluorapatite (figure 10).

Les paramètres de maille rapportés dans la littérature sont assez variables, mais les plus précis conduisent à a=9.3684 Å et c=6.8841 Å donnant un volume de maille V=523.25 $Å^3$ ce qui correspond à une densité calculée de 3.201, en bon accord avec la densité mesurée (d=3.15).

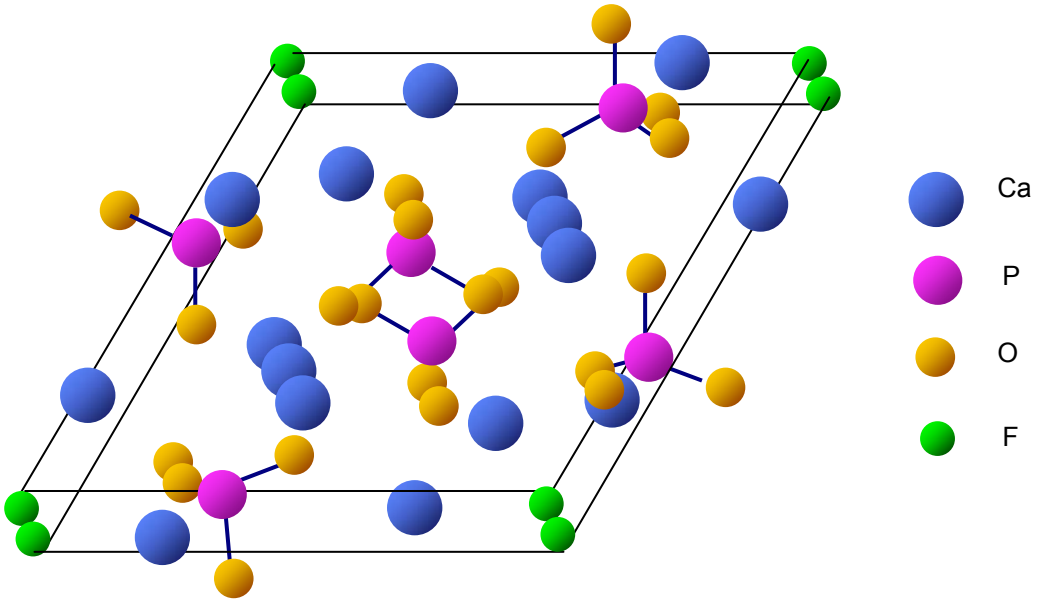


Figure 7 : Projection sur le plan de base de la maille hexagonale de l'apatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (d'après Bertholus et Defranceschi, 2004).

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

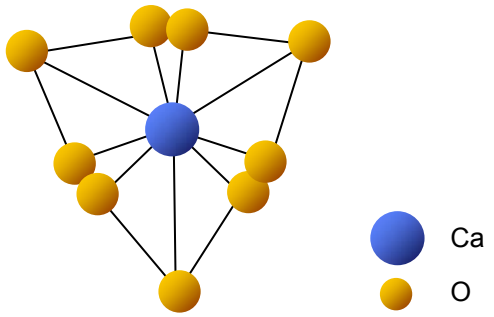


Figure 8 : Environnement des atomes de calcium des sites de type I dans une fluorapatite non substituée (d'après Bertholus et Defranceschi, 2004).

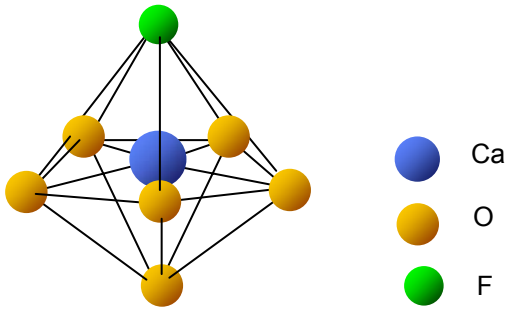


Figure 9 : Environnement des atomes de calcium des sites II dans une fluorapatite non substituée (d'après Bertholus et Defranceschi, 2004).

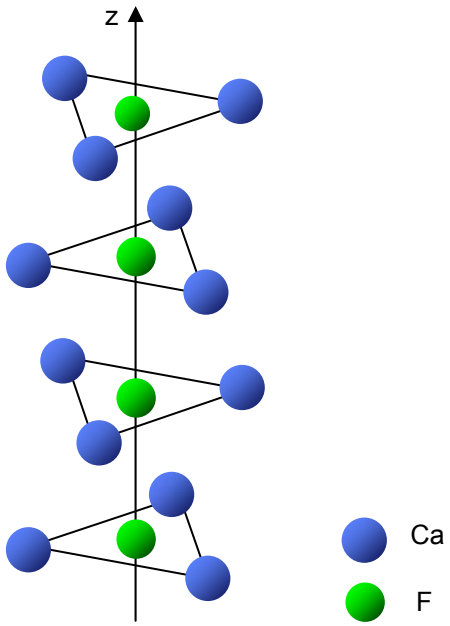


Figure 10 : Position des atomes de fluor dans la fluorapatite (d'après Bertholus et Defrancheschi, 2004).

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

1.1.3. PROPRIETES

1.1.3.1. Stabilité en température

Si l'hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, constituant minéral des os, est stable jusqu'à 1000°C (Trombe, 1972), des compositions fluorées et comportant des ions silicates comme les britholites peuvent conserver leur intégrité jusqu'à 1500°C (Dzyuba et al., 1982).

Dans le cadre du conditionnement d'actinides mineurs dans l'apatite, cette stabilité thermique prend toute son importance si l'on considère le pouvoir thermogène du curium.

1.1.3.2. Solubilité

Les apatites, et en particulier la fluorapatite, sont unanimement réputées pour leur faible solubilité. En revanche les constantes de solubilité varient fortement d'un auteur à l'autre ; les principales données de la littérature sont présentées dans le tableau 7.

Référence	Phase	Log(Ks) $Ca_{10}(PO_4)_6(F,OH)_2$	Temp. °C
Viellard & Tardy (1984)	HAP synthétique	-87.0	25
Viellard & Tardy (1984)	HAP naturelle	-98.4	25
Mc Dowell et al. (1977)*	HAP	-177.0	25
Elliott (1994): calculated	HAP	-125.2	25
Chien (1972)*	HAP	-121.0	25
Smith et al. (1976)*	HAP	-117.0	20
Weir (1971)*	HAP	-117.0	25
Nancollas (1982)	HAP	-116.7	25
Avnimelech et al. (1973)*	HAP	-116.4	25
Valsami-Jones et al. (1998)	HAP	-116.0	25
Chander & Fuerstenau (1984)	HAP	-115.0	25
Stumm & Morgan (1996)	HAP	-114.0	25
Brown et al. (1977)*	HAP	-114.0	25
Jaynes et al. (1999)	HAP	-112.0	20-25
Snoeyink & Jenkins (1980)	HAP	-111.8	25
Jaynes et al. (1999)	FAP	-116.3	20-25
Lindsay (1979)	FAP	-117.8	25
Viellard & Tardy (1984)	FAP synthétique	-119.4	25
Stumm & Morgan (1996)	FAP	-118.0	25
Driessens (1982)	FAP	-121.2	25
Viellard & Tardy (1984)	FAP naturelle	-136.4	25
Elliott (1994): calculated	FAP	-136.2	25
Valsami-Jones et al. (1998)	FAP	-140.0	25
Robie et al. (1978)	FAP	-142.2	25

* données tirées de Chander & Fuerstnau (1984)

Tableau 7 : Produits de solubilité (Ks) de la fluorapatite (FAP) et de l'hydroxyapatite (HAP)

$$Ca_{10}(PO_4)_6(F,OH)_2 \leftrightarrow 10\ Ca^{2+} + 6\ PO_4^{3-} + 2\ (F^-, OH^-)$$

La dispersion de ces données est illustrée figure 11. La concentration en calcium à l'équilibre stoechiométrique vis-à-vis de la fluorapatite varie de près de deux ordres de grandeur selon que l'on considère le produit de solubilité de Robie et al., 1978 ou de Jaynes et al., 1999. Ceci souligne l'importance de préciser la solubilité du minéral étudié dans le cadre de cette étude.

La solubilité des apatites diminue quand la température augmente (Valyasko et al., 1968 ; Ben Ayed et al., 2001) ; on parle alors de solubilité rétrograde. Ceci concourt par conséquent à une bonne tenue même à température élevée.

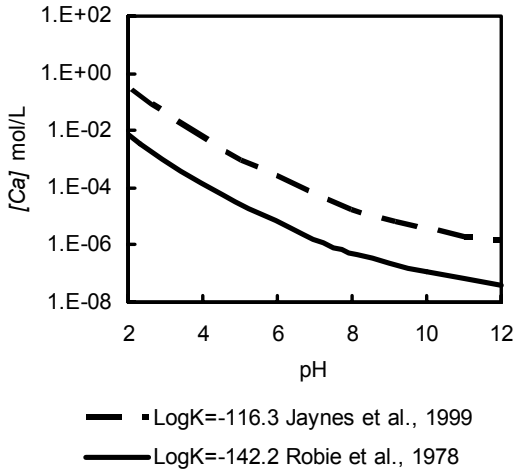


Figure 11 : Evolution de la concentration en calcium à l'équilibre stoechiométrique vis-à-vis de la fluorapatite en fonction du pH.

1.1.3.3. Stabilité sous rayonnements radiatifs

Sur le site d'Oklo au Gabon, siège de réactions nucléaires naturelles survenues il y a plusieurs milliards d'années, des apatites contenant des quantités importantes d'actinides issues des réactions de fission ont été mises à jour (Carpéna et Sère, 1994). Les apatites présentes sur le site d'Oklo ont incorporé de nombreux éléments tels que l'uranium, le plutonium et des produits de fission (Sr, I, Zr, Hf) soit directement dans leur structure cristalline, soit sous forme d'inclusions (Sère, 1996). Selon Sère et al., 1996, les quantités de thorium et d'uranium effectivement incorporés dans le réseau cristallin et non sous forme d'inclusions sont relativement faibles : inférieures à 100 ppm pour le thorium et entre 10 et 1000 ppm pour l'uranium. En conséquence, le nombre cumulé d'événements alpha dans ces matériaux est, au maximum, égal à $8x10^{18}$ α/g ce qui ne représente guère plus que la dose nécessaire à l'amorphisation du matériau, celle-ci s'établissant à $5x10^{18}$ α/g (Ewing et al., 1995). En revanche, les minéraux à structure apatitique observés dans le môle Ouzzal dans le Hoggar (Algérie) ont incorporé des quantités significatives d'éléments radioactifs : jusqu'à 50% d'ions terre rare et d'actinides ; entre 150 et 350 ppm d'uranium et jusqu'à 14 000 ppm de thorium, et ont ainsi reçu une dose 2 à 3 fois supérieure à la dose nécessaire pour leur amorphisation sans pour autant être métamictes (c'est-à-dire partiellement ou totalement désorganisées sous l'action de la radioactivité) (Carpéna et Lacout, 1997 ; Carpéna et al., 1988). A la différence de beaucoup d'autres minéraux, les apatites, en dépit des fortes doses d'irradiation ainsi accumulées, ont conservé leur caractère cristallin. Ceci est attribué à la

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

structure particulière de ces minéraux qui rend les dégâts d'irradiation instables. Les particules α déposent dans leur environnement une énergie capable de restaurer les dégâts occasionnés par le recul des noyaux fils. On parle alors d'un recuit α. Grâce à l'efficacité de ce recuit alpha, une fluorapatite dopée avec 1% de ^{244}Cm (qui décroît successivement en ^{240}Pu puis ^{236}U) atteint rapidement un équilibre de faible niveau de dégât d'irradiation (Soulet et al., 2001).

De plus, une augmentation de la température suffit pour que les atomes déplacés par les fragments de fission ou par les particules α reviennent à leur position initiale (recuit thermique). Ce phénomène porte le nom d'autoguérison des défauts (Fleischer et al., 1975). Parmi les matériaux connus, les apatites sont parmi ceux pour lesquels la température nécessaire à cette restauration de l'édifice cristallin est la plus basse. Ces observations attestent de la stabilité de ces matériaux sur des échelles de temps géologiques en milieu ionisant.

1.2. LES MATRICES DE CONDITIONNEMENT A STRUCTURE APATITIQUE

Les apatites présentes sur le site du réacteur nucléaire naturel d'Oklo ont su piéger jusqu'à ce jour sélectivement dans leur structure cristalline des radioéléments issus de la réaction nucléaire (Serre, 1996). Cette observation a donné l'idée d'élaborer des céramiques de la même famille que ces minéraux (Carpéna et al. 1998) intégrant, dans leur réseau cristallin par substitution d'atomes les radionucléides que l'on souhaite confiner. Grâce à leurs propriétés, les apatites apparaissent en effet comme de bons candidats à l'immobilisation des éléments radioactifs. En France, les apatites sont/ont été envisagées comme additifs de barrières ouvragées (Ribet, 1998 ; Perrone, 1999) et comme matrice spécifique de conditionnement de l'iode, du césium et des actinides mineurs. Ces différentes matrices spécifiques ont été brièvement présentées chapitre 1 ; cette partie ne traitera que de la britholite destinée au conditionnement des actinides mineurs qui fait l'objet de ce travail.

L'introduction d'actinides tri ou tétravalents dans une structure apatitique nécessite une double substitution An(III/IV)/Ca(II) et PO_4/SiO_4 afin d'assurer l'électroneutralité de la structure. La formule générale de cette apatite phospho-silicatée appelée britholite s'écrit $Ca_{(10-x)}\ An(III)_x\ (PO_4)_{(6-x)}\ (SiO_4)_xF_2$ ou $Ca_{(10-x)}\ An(IV)_x\ (PO_4)_{(6-2x)}\ (SiO_4)_{2x}F_2$.

Comme toute matrice destinée au confinement des actinides, celle-ci doit présenter une bonne tenue à l'irradiation. Les émissions alpha étant le principal mode de désintégration des actinides mineurs (cf chapitre 1), la mise en évidence des processus d'auto guérison de la structure apatitique sous irradiations α apporte une première validation de l'utilisation des apatites en tant que matrice de conditionnement de ces éléments. De plus, les travaux de Weber, 1982 indiquent qu'une telle structure sera également résistante aux fortes émissions γ de l'américium. Cependant, une britholite totalement silicatée de composition $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ dopée avec 2.3% de ^{244}Cm en substitution du néodyme, a été retrouvée totalement amorphe des suites de la forte réactivité du ^{244}Cm (Weber, 1982). Cette étude a montré que seules les apatites faiblement silicatées étaient résistantes aux dégâts d'irradiation.

Les études de recuit des traces de fissions dans ^{235}U dans les apatites naturelles ont par ailleurs révélé que la fluorapatite recuit plus facilement que la chloroapatite et que les composés présentant un faible

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

taux de substitution sur les sites cationiques présentent également de bonnes propriétés de recuit des traces de fission (Carpéna, 1998).

Enfin, Soulet et al., 2001 ont montré que les dégâts d'irradiation provoqués par les particules alpha et le recul des noyaux issus des réactions de fission n'affectaient pas les apatites mono silicatées et bi fluorées. Pour cette raison, une britholite mono silicatée et bi fluorée a été choisie pour le conditionnement des actinides mineurs. Sa formule s'écrit $Ca_{10-x}An(III)_x(PO_4)_5(SiO_4)F_2$ (Boyer, 1998 ; Boyer et al. 2000). La formulation optimale retenue permet de contenir jusqu'à 10 % d'actinides tout en garantissant un taux de substitution phosphate/silicate faible.

Un analogue non radioactif de cette matrice de conditionnement des actinides mineurs a été développé en incorporant du néodyme. Le néodyme est classiquement utilisé pour simuler la présence d'actinides trivalents (Am, Cm) du fait de la similitude de leurs propriétés chimiques et thermodynamiques. La britholite au néodyme de formule $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$ est préparée par réaction solide - solide en faisant réagir Nd_2O_3 (voie oxyde) ou NdF_3 (voie fluor) (Boyer, 1998). Brièvement, un premier composé intermédiaire est obtenu en faisant réagir, pour la voie oxyde, le mélange de Nd_2O_3, CaF_2, SiO_2, $Ca_2P_2O_7$ et $CaCO_3$ à 1400°C pendant 6 heures suivant la réaction suivante :

$$\frac{1}{2} Nd_2O_3 + CaF_2 + 3\ CaCO_3 + SiO_2 + 5/2\ Ca_2P_2O_7 \rightarrow Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2 + 3\ CO_2.$$

Dans une seconde étape le matériau obtenu est broyé par attrition, compacté, puis fritté naturellement durant 6 heure de manière à obtenir des monolithes cylindriques de 3 cm de diamètre et de 0,5 cm d'épaisseur (Boyer, 1998).

Boyer, 1998 a montré que par rapport à la fluorapatite, la substitution d'un atome de calcium par un atome de néodyme et celle d'un groupement phosphate par un groupement silicate n'induisent pas (ou peu) de distorsion au sein de la structure. Comme la fluorapatite, elle cristallise dans le système hexagonal et ses paramètres de maille sont a=9.3938 Å et c=6.9013 Å ce qui correspond à un volume V=527.40 $Å^3$ et à une densité calculée de 3.47. Les variations des paramètres de maille sont essentiellement liées à la distorsion des polyèdres de coordination des sites cationiques. De plus les longueurs Me(I)-O et Me(II)-O sont similaires à celles observées dans la fluorapatite (Sudarsanan, 1972).

Selon la nature du cation, il y a une occupation préférentielle de l'un des deux sites cationiques existant dans la structure apatitique. De simples considérations géométriques impliqueraient que le néodyme, plus petit que le calcium, devrait se substituer préférentiellement sur le site I, mais de nombreuses exceptions ont montré que la seule géométrie ne suffit pas à expliquer la répartition des éléments sur les sites cationiques. Urusov et Khudolozhkin, 1974 suggèrent que l'occupation des sites est déterminée par la nature des liaisons : les cations plus électronégatifs que Ca favoriseraient le site I qui est le plus covalent alors que Hugues et al., 1991 déduisent de la théorie des «valence bond» que le néodyme occupe indifféremment les sites I et II de la structure. Mackie et Young, 1973 puis Fleet et al., 2000 suggèrent que c'est le mode de synthèse et donc le mécanisme de substitutions qui guide l'occupation des sites par Nd. Dans une fluorapatite dopée au Nd à partir de Nd_2O_3, Nd se substituerait entièrement sur le site II alors que dans une fluorapatite dopée au Nd à partir de NdF_3, il se

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

substituerait indifféremment sur les sites I et II. Carpéna et al., 2001 ont étudié la répartition du néodyme dans une britholite similaire à celle étudiée dans le cadre de ce travail. Ces auteurs ont montré que 83% des atomes de néodyme occupaient les sites cationiques de type II. La question de la répartition du néodyme au sein du réseau est essentielle si les deux sites cationiques s'avèrent ne pas être équivalents. S'il est clair que la méthode de synthèse conduit à l'une ou l'autre de ces répartitions, il devient alors indispensable d'identifier celle qui conduira à la structure la plus stable.

L'incorporation d'actinides tétravalents dans la structure apatitique a été relativement peu étudiée. En effet, bien que beaucoup d'apatites naturelles contenant du thorium aient été analysées pour la thermochronologie (Th-U)/He, il n'existe que très peu de publications traitant de la synthèse d'échantillons d'apatites incorporant du thorium. Engel, 1978 a préparé des apatites totalement silicatée $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$. Plus récemment, Vance et al., 2000 ont incorporé du plutonium tétravalent dans une apatite totalement silicatée de formule $Ca_2Gd_{8-x}Pu_x(SiO_4)_6O_2$ et ont montré que ce type de matériau, préparé en conditions réductrices (H_2/N_2), pouvait contenir jusqu'à 80% en masse de plutonium au sein du matériau (soit x=8). Enfin, Terra, 2005 a synthétisé des britholites au thorium à partir de substitution couplée (Nd^{3+}, PO_4^{3-}) = (Th^{4+}, SiO_4^{4-}) jusqu'au remplacement complet du néodyme (soit 20% en masse de thorium). Ces travaux ont permis de mettre en évidence l'existence d'une solution solide continue entre $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$ et $Ca_9Th(PO_4)_4(SiO_4)_2F_2$.

L'incorporation de l'uranium dans la structure apatitique a été tentée à de multiples reprises au cours des dernières années. Vance et al., 2000 ont cherché à préparer une apatite totalement silicatée en vue d'incorporer de l'uranium (IV) : ils sont parvenus à synthétiser une britholite de composition $Ca_2Gd_7U_{0.33}(SiO_4)_6O_2$. L'incorporation d'uranium (VI) sous la forme U^{6+}, à hauteur de 2.2.% en masse, dans le fluorapatite $Ca_{9.9}U_{0.1}(PO_4)_6F_{1.8}$ est également rapportée (Rakovan et al., 2002). Plus récemment, l'incorporation de l'uranium a été étudiée dans une britholite de formulation $Ca_5La_5(PO_4)_3(SiO_4)_3O_2$ (El Ouenzerfi, 2004). Ces auteurs ont montré qu'il existait une limite d'incorporation de l'uranium dans la structure de l'apatite considérée autour de 0.48 atome d'uranium par unité formulaire.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2. COMPORTEMENT A L'ALTERATION PAR L'EAU DES MINERAUX APATITIQUES

Cette section vise à présenter les études consacrées à la dissolution de l'apatite. Les travaux consacrés à la spéciation surfacique de l'apatite puis les principales études cinétiques de la dissolution des minéraux apatitiques y sont présentés. Cette synthèse bibliographique a mis en évidence un certain nombre d'interrogations auxquelles la démarche adoptée dans ce travail tente d'apporter des réponses.

2.1. SPECIATION DE L'INTERFACE APATITE – SOLUTION

Les études consacrées à la cinétique de dissolution des minéraux ont clairement montré que les interactions eau/roche sont contrôlées par des réactions chimiques se produisant à la surface du solide. Selon certains auteurs (Stumm et al., 1983), la vitesse de dissolution des minéraux est proportionnelle à la densité des groupes surfaciques actifs. La compréhension des mécanismes de l'altération par l'eau de l'apatite passe donc par la caractérisation fine de l'interface solide-solution. A partir de mesures électrocinétiques et de titrages surfaciques (Sigg et Stumm, 1980) interprétés selon les concepts de la double couche électrique entourant les solides en milieux aqueux (Johnson, 1984), on peut préciser la nature et la concentration de ces sites surfaciques.

De nombreux auteurs se sont attachés à caractériser les propriétés de l'interface apatite-solution à partir de titrages surfaciques mais les protocoles expérimentaux diffèrent d'un auteur à l'autre.

Deux méthodes de titrage acido-basique peuvent en effet être employées :

- le titrage *continu* qui consiste à ajouter le titrant en continu à un même volume de suspension

- le titrage *discontinu* (ou batch) qui consiste à ajouter le titrant dans différents échantillons de suspension.

Bien que Bell et al., 1973 n'aient observé aucune différence entre le pH_{PCN} d'une hydroxyapatite synthétique mesuré respectivement en continu et discontinu, une consommation de protons plus importante en milieu acide a été observée par méthode discontinue (figure 12). Ceci indique que la consommation des protons augmente avec le temps soit par adsorption, soit par dissolution de l'apatite et hydrolyse des espèces libérées (Bell et al., 1973). Dans la suite du document, on s'attachera donc à ne discuter que les titrages d'apatite obtenus par méthode continue.

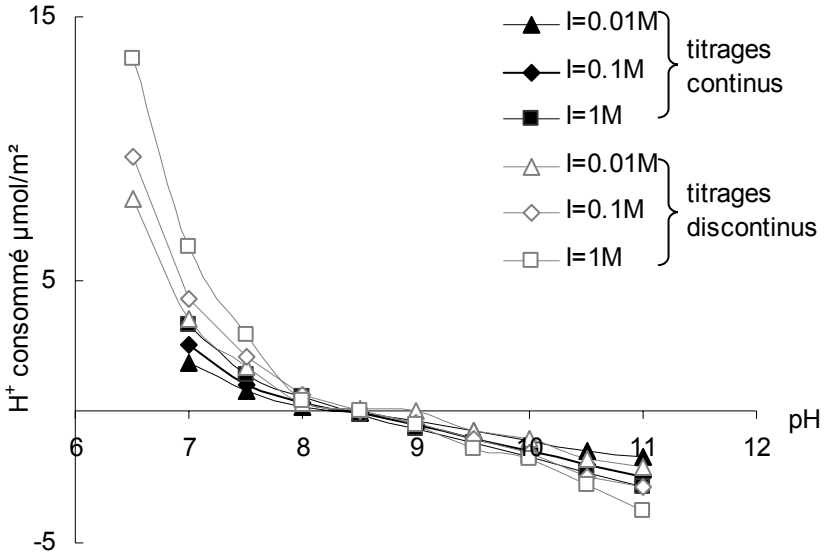
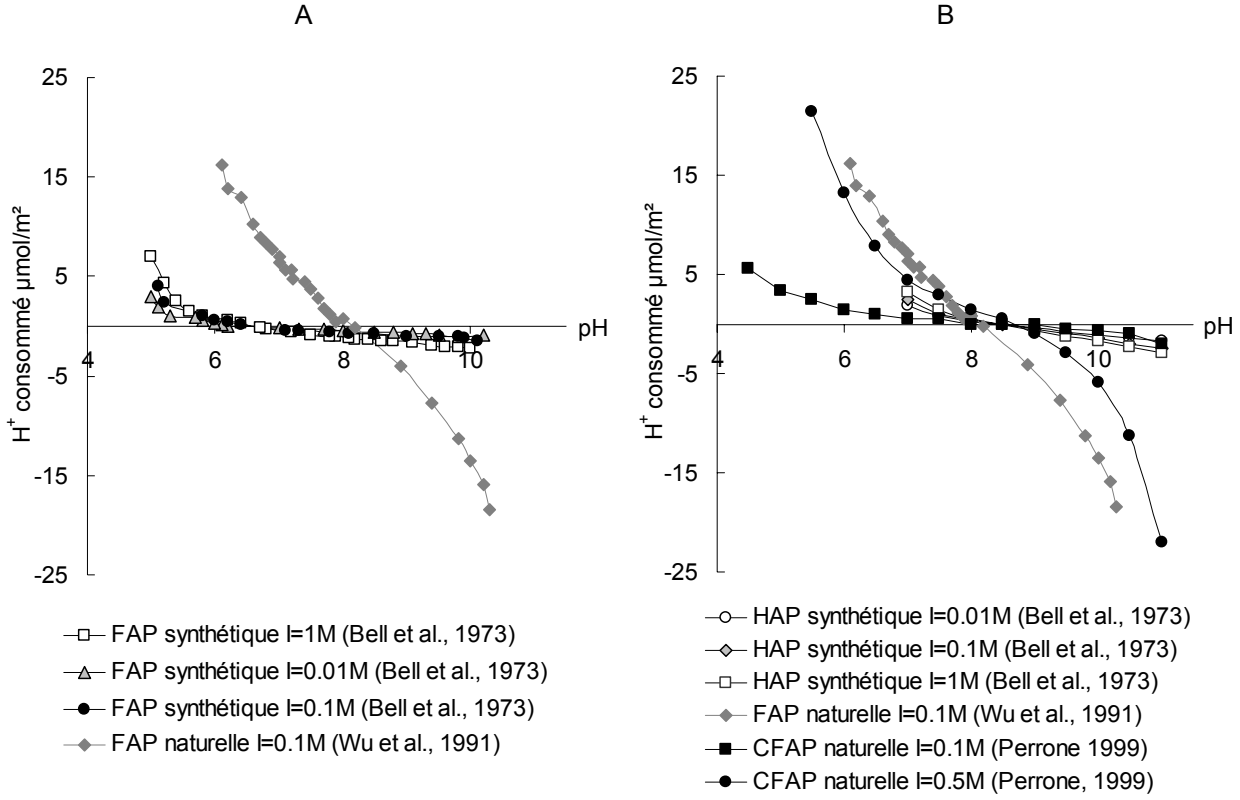


Figure 12 : Consommation des protons par une hydroxyapatite synthétique (Bell et al., 1973) mesurée par titrage continu (ajout titrant à 0.7 unité pH par heure) et discontinu (144 heures d'équilibrage pour chaque point).

Un titrage acido-basique continu doit être précédé d'un temps d'équilibrage, effectué sous atmosphère inerte, suffisant pour que la solution et surface minérale soient à l'équilibre. Dans le cas de l'apatite, les temps d'équilibrage utilisés varient de 16 heures (Bell et al., 1973) à 72 heures (Somasundaran, 1968 ; Wu et al., 1991). De même, la nature de l'électrolyte adaptée aux caractérisations surfaciques de l'apatite (titrages acido-basiques et mesures électrocinétiques) est très discutée. Bell et al., 1973 puis Perrone, 1999 suggèrent par exemple que les électrolytes contenant des ions sodium sont susceptibles de modifier les propriétés de surface des apatites, l'ion Na^+ (de rayon atomique 0.95 Å) pouvant potentiellement se substituer au calcium (r_{Ca}=0.98 Å) ; alors que Wu et al., 1991 n'ont observé aucune différence entre NaCl, $NaNO_3$ KNO_3, KCl vis à vis de la fluorapatite naturelle.

La figure 13 illustre la dispersion des courbes de titrages obtenues sur des fluorapatites naturelle et synthétique (A) et sur différentes apatites (B).

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006



[1] FAP = fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$

[2] HAP = hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

[3] CFAP = carbonate fluorapatite $Ca_{10}CO_3(PO_4)_5F_2$

Figure 13 : Consommation des protons mesurée par titrages acido-basiques continus sur les apatites.

Les propriétés de surfaces des minéraux sont caractérisées par deux grandeurs importantes : le pH du point isoélectrique pH_{PIE}, définit comme le pH auquel la différence de potentiel à l'interface solide - solution s'annule (potentiel zêta=0), et le pH du point de charge nulle pH_{PCN}, définit comme le pH où la charge de surface s'annule. Le tableau 8 propose une comparaison des pH_{PIE} et pH_{PCN} mesurés sur différentes apatites en prenant soin de préciser les conditions de détermination.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Références	Matériau	pH_{PIE}	pH_{PCN}	Mode de détermination
Somasundaran, 1968	FAP[1] naturelle	4 - 6		Mesure de potentiel d'écoulement
Wu et al., 1991	FAP[1] naturelle		8.2	Titrage potentiométrique 25°C I=0.1M NaCl sous atmosphère Argon ; équilibrage initial 72h
			7.13	Titrage potentiométrique 25°C I=0.1M NaCl sous air ; équilibrage initial 72h
Bell et al., 1973	FAP[1] synthétique		6.8	Titrages potentiométriques I=1.0 ; 0.1 ; 0.01 KCl 20°C sous azote; équilibrage initial 16h
	HAP[2] synthétique		8.5	Titrages potentiométriques KCl sous atmosphère d'azote ; équilibrage initial 16h
Chander et Fuersteneau, 1979	HAP[2]		8.7	Calcul sous atmosphère sans CO_2
Xu et al., 1994	HAP[2] synthétique		6.85	Equilibre de dissolution en milieu KNO_3
Cases et al., 1989	CFAP[3] naturelle	2.85 à 4.86		Mesure de potentiel d'écoulement en milieu KCl
Perrone, 1999	CFAP[3] naturelle	4.8±0.2		Mesure mobilité électrophorétique
	CFAP[3] synthétique	6.3±0.2		Mesure mobilité électrophorétique
	CFAP[3] naturelle		8.4	Titrage potentiométrique I=0.1M ; 0.5M KNO_3 atmosphère inerte ; équilibrage initial 24h
	CFAP[3] synthétique		6.4	Titrage potentiométrique I=0.1M ; 0.5M KNO3 sous atmosphère inerte; équilibrage initial 24h

[1] FAP = fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$

[2] HAP = hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

[3] CFAP = carbonate fluorapatite $Ca_{10}CO_3(PO_4)_5(F,OH)_2$

Tableau 8 : Valeurs et modes de détermination des points isoélectriques et points de charge nulle de l'apatite rapportés dans la littérature.

Bien qu'une comparaison directe entre ces différentes valeurs soit délicate (variation du mode de détermination), deux tendances semblent se dégager :

- l'hydroxapatite présente une pH_{PCN} plus basique que celui de la fluorapatite (Bell et al., 1973) ; selon Somasundaran, 1968, le remplacement des ions fluorures, faiblement basiques, par des hydroxyles de forte basicité explique le déplacement du pH_{PCN} vers les pH basiques.

- les matériaux synthétiques présentent des pH_{PCN} et pH_{PIE} plus acides que les matériaux naturels de même composition (Perrone, 1999).

De la même manière que les propriétés de solubilité des apatites sont fortement dépendantes de leur mode de formation (naturelle ou synthétique, sédimentaire ou hydrothermale) (Viellard et Tardy, 1984), les propriétés de surface des apatites semblent également étroitement liées à leur composition et mode de formation. En toute rigueur, ceci n'autorise la comparaison des points isoélectriques et points de charge nulle qu'entre matériau de même nature. Par ailleurs, Cases et al., 1989 ont observé des valeurs de potentiel zêta et de point isoélectrique différents selon l'origine du matériau. Ainsi observent-ils un écart de près de 2 unités pH entre les points isoélectriques de deux carbonate-apatites sédimentaires de composition similaire selon qu'elles proviennent d'Abu Tartur (Egypte) ou Ayata (Bolivie).

Le point isoélectrique et le point de charge nulle mesurés sur une carbonate-apatite naturelle diffèrent de près de deux unités pH (Perrone, 1999); de même le point de charge nulle de la fluorapatite naturelle (Wu et al., 1991) diffère de son point isoélectrique (Somasundaran, 1968) de 2 à 4 unités pH. Selon Perrone, 1999, ce type d'écart s'explique par l'adsorption spécifique sur les sites de surface d'ions constitutifs du minéral étudié. Ainsi, l'adsorption spécifique de phosphates au voisinage de l'interface compenserait partiellement les charges positives portées par les sites de surface. La charge réelle du minéral serait ainsi écrantée ce qui se traduit par un abaissement du point isoélectrique par rapport au point de charge nulle. Cependant, un tel écart peut également être attribué à la présence d'échanges ioniques. Pokrovsky et Schott, 2000 ont par exemple observé un écart de plusieurs unités pH entre le point isoélectrique et le point de charge nulle de la forstérite ($MgSiO_4$) et l'ont expliqué par la présence d'échange ionique $>Mg + 2H^+_{aq} = >2H + Mg^{2+}_{aq}$. En effet, ce type de réaction d'échange ionique ne modifie par la charge de surface (et donc le potentiel zêta) mais contribue par contre à la consommation des protons par le minéral mesurée par titrage potentiométrique. Dans le cas des apatites, la présence d'échanges ioniques au cours des titrages acido-basiques n'a pas été testée. Pourtant de nombreux auteurs suggèrent que de telles réactions ont lieu au cours des premiers instants de l'interaction apatite-solution. Dorozkhin, 1997 (a, b, c) propose par exemple que l'appauvrissement de la surface en calcium et fluor observé après altération en milieu acide résulte d'échanges ioniques avec les protons de la solution.

De même, Bell et al., 1973 suggèrent que la dissolution de l'apatite pourrait contribuer de manière non négligeable à la consommation des protons mesurée en milieu acide par titrage potentiométrique.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Pour les minéraux parfaitement cristallisés comme c'est le cas des apatites hydrothermales, la densité de sites de surface peut être déduite des caractéristiques cristallographiques. Cette méthode, appliquée à une suspension de 0.5g de fluorapatite (S_{BET}=9m²/g) dans 50 mL conduit à 1.902mmol/L de sites (Wu et al., 1991).

La densité de sites de surface est un paramètre également accessible par interprétation des courbes de titrage dans le cadre d'un modèle de spéciation de surface. Ce type de modélisation permet par ailleurs d'accéder aux constantes d'acidité des sites de surface qui gouvernent les propriétés acido-basiques des surfaces minérales.

Wu et al., 1991 ont ainsi proposé un modèle de spéciation surfacique qui présume de l'existence de deux sites primaires d'hydratation, >P—OH et >Ca—OH. La spéciation à l'interface apatite/solution est alors gouvernée par les réactions suivantes :

$$>P—O^- + H^+ \rightarrow >P—OH \qquad LogK_{int1} = 6.6 \pm 0.1 \qquad (74)$$

$$>Ca—OH_2^+ \rightarrow >Ca—OH + H^+ \qquad LogK_{int2} = -9.7 \pm 0.1 \qquad (75)$$

Perrone, 1999 modélise ses données de titrages potentiométriques sans présumer de la nature des sites surfaciques des carbonates apatites. Pour cela, l'auteur considère un site de surface unique >SOH, susceptible de se protoner et se déprotoner. Le modèle de spéciation à capacité constante (C=70F/m²) proposé par l'auteur considère une densité de 3.3 sites/nm² et les équilibres suivants :

$$>SOH + H^+ = >SOH_2^+ \qquad Log K_+ = 7.18 \pm 0.1 \qquad (76)$$

$$>SOH = >SO^- + H^+ \qquad Log K_- = -10.2 \pm 0.1 \qquad (77).$$

2.2. CINETIQUE DE DISSOLUTION DES MINERAUX APATITIQUES

De nombreux travaux ont été consacrés à la dissolution des apatites *biomédicales* notamment pour comprendre les mécanismes de formation des caries dentaires, le comportement des tissus osseux… Ces apatites *biomédicales* sont très différentes des apatites d'origine hydrothermale (cristallisation à haute température et haute pression) qui font l'objet de ce travail ; aussi cette section se limitera-t-elle à présenter les études réalisées sur des apatites naturelles similaires à nos matériaux.

2.2.1. CINETIQUE DE DISSOLUTION DE LA FLUORAPATITE

Valsami-Jones et al., 1998 ont étudié l'influence de la présence de métaux (Pb^{2+} et Cd^{2+}) sur la dissolution d'une hydroxyapatite synthétique et d'une fluorapatite naturelle de nature hydrothermale. Ces auteurs ont quantifié les vitesses de dissolution en fonction du pH à 25°C à partir d'expériences en système fermé. Malgré les difficultés liées au concept même de ce type de réacteur (augmentation des pH en cours d'expérience et très faible variation des concentrations en fonction du temps), nous avons calculé à partir de leurs données (cf. tableau 9) une pente de -0,2 environ pour la droite décrivant l'influence du pH sur le logarithme de la vitesse de dissolution de la fluorapatite en milieu acide. D'une manière générale, Valsami-Jones et al., 1998 observent une augmentation de la vitesse de dissolution

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

lorsque le pH diminue. Les rapports molaires Ca/P mesurés en solution sont supérieurs à celui du minéral initial indiquant que la dissolution de la fluorapatite est non stoechiométrique.

pH	Vitesse de dissolution $X10^{-9}$ $mol.m^{-2}.sec^{-1}$
5.2 3.95	1.83 3.00

Tableau 9 : Vitesses de dissolution de la fluorapatite naturelle à 25°C (Valsami-Jones et al., 1998)

Plus récemment, Guidry et MacKenzie, 2003 ont étudié la cinétique de dissolution d'une fluorapatite hydrothermale à partir d'expériences en réacteurs à circulation (tableau 10). L'énergie d'activation de la dissolution de la fluorapatite déterminée entre 5 et 55°C (34.8 +/- 0.8 $kJ.mol^{-1}$) suggère que l'étape limitante contrôlant la cinétique de dissolution est une réaction de surface. L'évolution des vitesses de dissolution de la fluorapatite en fonction du pH montrent deux comportements distincts : en milieu acide (2<pH<6.5), la vitesse de dissolution est proportionnelle à l'activité en protons suivant une loi du type $r=K[H^+]^{0.9}$ alors qu'en milieu basique (6.5<pH<8), la vitesse de dissolution est indépendante du pH. Pendant les premiers instants de la réaction, ils observent un départ préférentiel du calcium par rapport au fluor et phosphate qu'ils attribuent à la formation d'une couche superficielle dépourvue de cations et enrichie en protons. Contrairement à Valsami-Jones et al., 1998, au fur et à mesure que la réaction progresse, ils observent une dissolution stoechiométrique.

La formation d'une couche superficielle de composition différente du minéral a également été observée par Dorozhkin, 1997 (a, b, c). A partir de caractérisations spectroscopiques, l'auteur montre qu'après altération acide, la surface d'une fluorapatite est appauvrie en calcium et en fluor. L'auteur attribue cette observation à la présence d'échanges ioniques mettant en jeu les protons de la solution d'altération. Selon Dorozkhin, 1997 (a, b, c) ceci confirme l'ordre de libération des éléments proposé pour rendre compte de la dissolution des apatites biomédicales (e.g. Bell et al., 1976 ; Pearce, 1988) : le fluor est libéré en premier, suivi du calcium, puis des phosphates. Bien que la stœchiométrie de la couche de surface résultante de ces échanges ioniques ne soit pas identifiée, Dorozhkin, 1997 propose que la dissolution de la fluorapatite en milieu acide se déroule suivant la séquence suivante :

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 2H_3O^+ = Ca_{10}(PO_4)_6(H_2O)_2^{2+} + 2HF \quad (78)$$

$$Ca_{10}(PO_4)_6(H_2O)_2^{2+} = 3Ca_3(PO_4)_2 + Ca^{2+} + H_2O \quad (79)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H^+ = Ca^{2+} + 2CaHPO_4 \quad (80)$$

$$CaHPO_4 + 2H+ = Ca^{2+} + H_3PO_4 \quad (81).$$

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

pH	Vitesse de dissolution $X10^{-9}$ $mol.m^{-2}.sec^{-1}$
2,2	123
3,15	12.9
3,95	2.69
4,2	1.70
4,31	1.62
4,9	0.50
5,38	0.38
3,75	7.08
4,37	2.14
4,72	0.95
7,9	0.08
6,65	0.04
8,52	0.04
7,46	0.05
6,78	0.06
6,26	0.06

Tableau 10 : Vitesses de dissolution de la fluorapatite de Durango à 25°, *I*=0.1M (Guidry et Mackenzie, 2003).

2.2.2. CINETIQUE DE DISSOLUTION DE LA BRITHOLITE AU NEODYME

Des essais préliminaires d'altération par l'eau ont été réalisés au CEA sur la britholite au néodyme. Les vitesses de dissolution de la britholite ont été mesurées pour la plupart entre 90 et 200°C en milieu acide (HNO_3) sans contrôle de la force ionique.

Les expériences de dissolution, menées en réacteur à circulation, suggèrent que la dissolution de la britholite est non stoechiométrique ; les vitesses calculées suivant l'ordre : r_F- r_{Si} > r_{Ca} > r_P >> r_{Nd}, avec r_i la vitesse de dissolution calculée sur la base du $i^{ème}$ élement. Les relativement faibles vitesses calculées sur la base du phosphore, et les très faibles vitesses calculées sur la base du néodyme sont liées à leur incorporation dans une phase secondaire de type phosphate de néodyme. La présence de cette phase ne semble pas avoir d'effet protecteur puisque aucun ralentissement de vitesse n'a été observé.

Les vitesses de dissolution mesurées à 90°C 4<pH<6 diminuent en fonction du pH avec une pente voisine de -1 et les vitesses de dissolution mesurées à pH 4 à différentes températures conduisent à une énergie d'activation de l'ordre de 30 $kJ.mol^{-1}$.

Des analyses MEB/EDS et MET/EDS indiquent par ailleurs des appauvrissements relatifs en Ca et F similaires à ceux observés par Dorozkhin sur la fluorapatite suggérant le départ préférentiel de ces éléments.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

L'état de saturation des solutions expérimentales vis-à-vis des minéraux répertoriés dans la littérature a montré que certaines solutions expérimentales étaient sursaturées vis-à-vis de l'apatite (fluorapatite + hydroxyapatite).

T°C	pH	débit	r_{Ca}	r_P	r_F	r_{Si}	r_{Nd}
		$g.min^{-1}$	$X10^9$ $mol.m^{-2}.sec^{-1}$				
90	4.3	1.0	1.7	1.1	3.0	_	_
120	4.3	1.1	2.6	2.0	3.5	_	_
150	4.3	1.2	2.6	1.9	3.2	_	_
90	4.9	4.9	3.9	1.8	1.2	6.1	0.2
90	4.5	1.4	2.8	1.7	7.0	4.1	0.05
200	5.8	2.2	0.5	0.3	1.0	1.3	0.03
200	4.7	2.2	4.3	4.4	8.4	7.3	0.03

Tableau 11 : Vitesses de dissolution de la britholite au néodyme (Guy et al., 2002).

2.3. SYNTHESE

Bien que la spéciation de l'interface apatite/solution ait fait l'objet d'un certain nombre de travaux, les données sont difficilement comparables d'une étude à l'autre. Tout d'abord, les méthodes expérimentales diffèrent fortement d'une étude à l'autre. On s'attachera donc à valider nos méthodes expérimentales notamment en testant l'effet du sel de fond (à minima par mesures électrocinétiques), et en s'assurant de l'atteinte de l'équilibre solide/solution avant les titrages acido-basiques.

Enfin, la nature, l'origine, la composition et le mode de formation de l'apatite considérée semble conditionner ses propriétés de surface. On s'attachera donc à comparer nos données expérimentales avec celles acquises sur des fluorapatites hydrothermales (Wu et al., 1991 ; Somasundaran, 1968) similaires au minéral étudié dans le cadre de ce travail.

Bell et al., 1973 suggère que la dissolution participe aux mesures réalisées par titrages acido-basiques en milieu fortement acide. De même, les échanges ioniques proposés par Dorozkhin, 1997 (a, b, c) et Guidry et Mackenzie sont susceptibles de perturber les titrages acido-basiques. Aussi, s'attachera-t-on à vérifier que ces phénomènes peuvent être négligés avant d'interpréter nos données dans le cadre de la chimie de coordination.

Deux modèles de chimie de coordination ont été établis sur la base de ces études pour rendre compte des propriétés surfaciques. Le premier (Wu et al., 1991) stipule que les propriétés de l'interface de la fluorapatite sont gouvernées par deux sites primaires d'hydratation, >P—OH et >Ca—OH, susceptibles

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

de se protoner et se déprotoner. Dans le second, Perrone, 1999 propose de rendre compte des propriétés surfaciques de carbonates apatites sans présumer de la nature des sites actifs. Pour cela, l'auteur considère un site unique >SOH capable de se protoner et se déprotoner.

Aucun des travaux consacrés à la cinétique de dissolution des apatites n'a proposé d'interprétation des vitesses de dissolution dans le cadre d'un modèle de spéciation. Guidry et MacKenzie, 2003 suggèrent toutefois que la rupture de pente vitesse/pH observée à pH=6.5 pourrait être due au changement de nature des sites surfaciques que met en jeu le modèle de complexation de surface proposé par Wu et al., 1991. Aucun mécanisme global de dissolution de l'apatite n'a pu être tiré de ces travaux.

De nombreux travaux menés sur les silicates et les carbonates montrent pourtant combien les concepts de théorie de l'état transitoire et de chimie de coordination se complètent remarquablement et permettent d'accéder à tous les paramètres qui gouvernent les processus d'interaction eau/roche. Afin de mieux comprendre les mécanismes élémentaires de la dissolution de la fluorapatite, on s'attachera donc dans un premier temps à caractériser la spéciation surfacique de la fluorapatite à partir de mesures électrocinétiques et de titrages acido-basiques. On cherchera en particulier à vérifier les étapes élémentaires proposées par Dorozhkin, 1997 (a, b, c). La cinétique de dissolution de la fluorapatite sera ensuite mesurée dans différentes conditions d'altération (influence du pH, présence d'éléments…) de manière à préciser le mécanisme de dissolution. A ce titre, on attachera une importance toute particulière à l'étude de la (non)stoechiométrie de la dissolution. Enfin, par comparaison avec les données cinétiques acquises en fonction de la composition de la solution, on essaiera d'identifier les espèces surfaciques contrôlant la dissolution. On cherchera à ce titre à établir un modèle de spéciation capable de rendre compte des propriétés acido-basiques de la fluorapatite et permettant d'interpréter les données cinétiques dans le cadre de la chimie de coordination.

Enfin, on précisera la cinétique de dissolution de la britholite synthétique en complétant les premières données acquises au CEA. Il s'agira en particulier de caractériser la cinétique de dissolution de ce matériau à 25°C et d'essayer de l'interpréter dans le cadre du modèle établit pour la fluorapatite, son analogue naturel le plus proche.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

CHAPITRE 4 : MATERIAUX ET METHODES

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

1. MATERIAUX

1.1. FLUORAPATITE NATURELLE

La fluorapatite étudiée dans le cadre de ce travail provient de la région de Paraïba (Brésil) (Ribet, 1998). L'analyse par diffraction des rayons X du matériau brut a permis de mettre en évidence la présence de quartz et dans une moindre proportion de biotite.

Après un premier broyage permettant l'élimination des grains biphasés, le matériaux a été séparé par liqueur dense au bromoforme (élimination du quartz) puis a subi une séparation magnétique au FRANZ permettant l'élimination des traces de biotite. Après broyage dans un mortier en Agathe et tamisage, les différentes classes granulométriques ont été lavées aux ultrasons dans l'alcool, traitement de six minutes répété une dizaine de fois, jusqu'à l'obtention d'un surnageant clair attestant de l'élimination des fines particules. L'analyse par Microscopie Electronique à Balayage MEB (figure 14) atteste de l'élimination des fines particules.

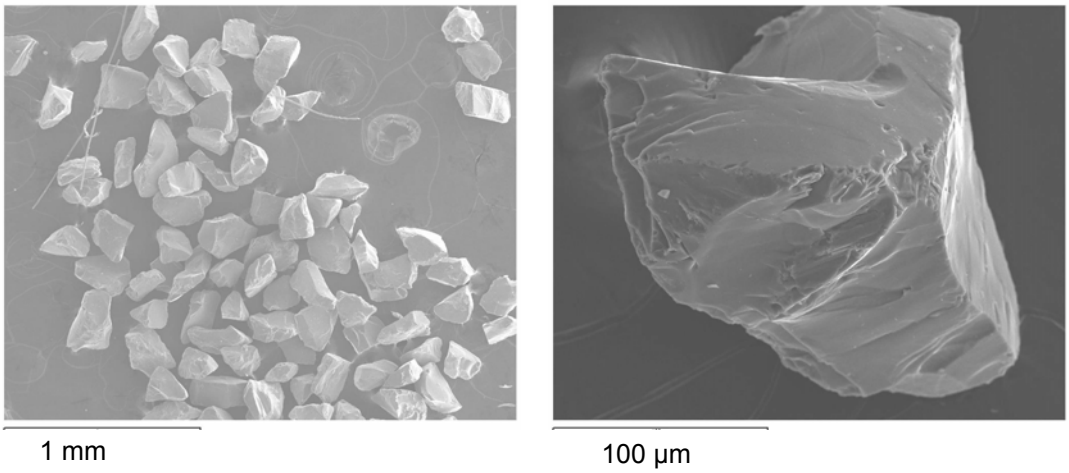


Figure 14 : Clichés de la fluorapatite naturelle initiale par Microscopie électronique à Balayage.

Les analyses par microsonde électronique (Camebax SX 50) mettent en évidence la présence de nombreuses terres rares à l'état de traces (tableau 12). L'analyse chimique réalisée après fusion du matériau (tableau 13) indique une formule générale $Ca_{10.0}(PO_4)_{6.0}(F,OH)_{2.16}$. Les analyses par microsonde indiquent par ailleurs un rapport $F/OH \approx 2.4$ ce qui nous permet de déduire une formule moyenne : $Ca_{10.0}(PO_4)_{6.0}F_{1.4}OH_{0.6}$.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Fluorapatite naturelle	
F	2.578
Na_2O	0.033
MgO	0.120
Al_2O_3	0.011
SiO_2	1.163
P_2O_5	39.588
Cl	0.042
CaO	55.059
MnO	0.028
FeO	0.116
SrO	0.035
La_2O_3	0.026
Ce_2O_3	0.085
Nd_2O_3	0.039
Sm_2O_3	0.037
$H_2O(c)$	0.513
O=F	1.085
O=Cl	0.009
Somme Ox%	98.378

Tableau 12 : Analyse par microsonde de la fluorapatite naturelle (les teneurs, exprimées en % d'oxydes, ont été moyennées sur une quinzaine d'analyses).

	Ca	P	F	OH	Si
Analyses par microsonde	10.54 ± 0.16	6.00	1.46 ± 0.08	0.60 ± 0.04	0.12 ± 0.02
Analyse chimique totale après fusion	10.08 ± 0.22	6.00	2.16±0.24		-

Tableau 13 : Teneurs moyennes en éléments majeurs exprimées en fractions molaires normalisées à 6 atomes de phosphore.

Les surfaces spécifiques des différentes classes granulométriques ont été mesurées par méthode BET (du nom de ses inventeurs Bruauer, Emmett et Teller, 1938) appliquée à l'isotherme partiel d'adsorption du krypton à la température de l'azote liquide. Ces mesures ont été réalisées sur un modèle ASAP 2010 de la société Micromérétics. Le tableau 14 donne la surface spécifique des poudres de fluorapatite naturelle après traitement aux ultrasons et avant toute expérience de dissolution.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Classe granulométrique µm	Surface spécifique cm²/g
490-200	1203 ± 12
200-113	1213 ± 9
113-50	1681 ± 16
< 10	35 411 ± 329

Tableau 14 : Surfaces spécifiques de la fluorapatite naturelle initiale.

1.2. BRITHOLITE SYNTHETIQUE

La britholite au néodyme dont nous disposons a été synthétisée au Laboratoire de la Chimie du Conditionnement du CEA de Cadarache. Les pastilles obtenues après frittage ont été broyées et tamisées ; les différentes classes granulométriques ont ensuite été lavées aux ultrasons dans l'alcool suivant le même protocole que celui appliqué à la fluorapatite naturelle. Le spectre DRX (figure 15), réalisé avec la radiation CuKα de longueur d'onde λ=1.789.10^{-10}m, ne révèlent la présence d'aucune raie étrangère à la Nd-britholite.

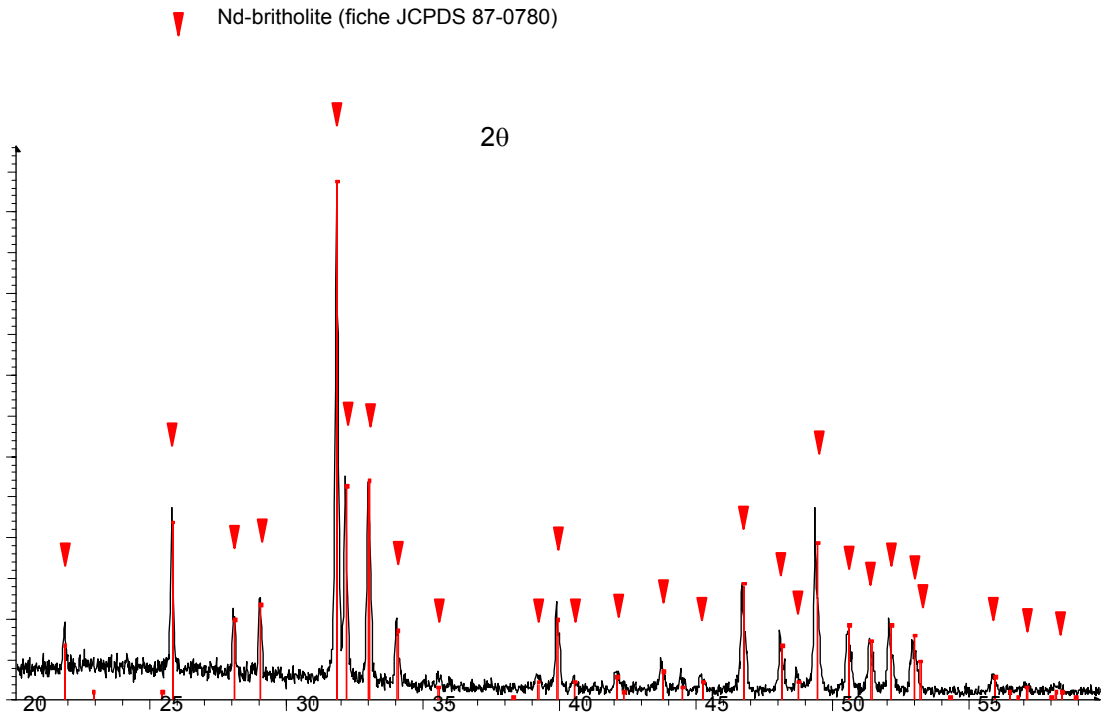


Figure 15 : Spectre DRX de la britholite synthétique initiale.

Les analyses par microsonde, récapitulées tableau 15, permettent de déduire la formule générale de cette structure : $Ca_{8,2}Nd_{0,8}$ $(PO_4)_{4.5}$ $(SiO_4)_{1,0}F_{1,0}(OH)_{0,3}$.

Nd-britholite	
F	1,87
Na_2O	0,02
SiO_2	5,82
P_2O_5	32,30
Cl	0,07
CaO	45,58
Nd_2O_3	14,17
$H_2O(c)$	0,73
O=F	0,79
O=Cl	0,02
Somme Ox%	99,76

Tableau 15 : Analyse par microsonde de la britholite synthétique (les teneurs, exprimées en % d'oxydes, ont été moyennées sur une quinzaine d'analyses).

Les clichés MEB (figure 16) attestent de l'élimination de la plupart des fines particules mais montre la présence de porosité résiduelle.

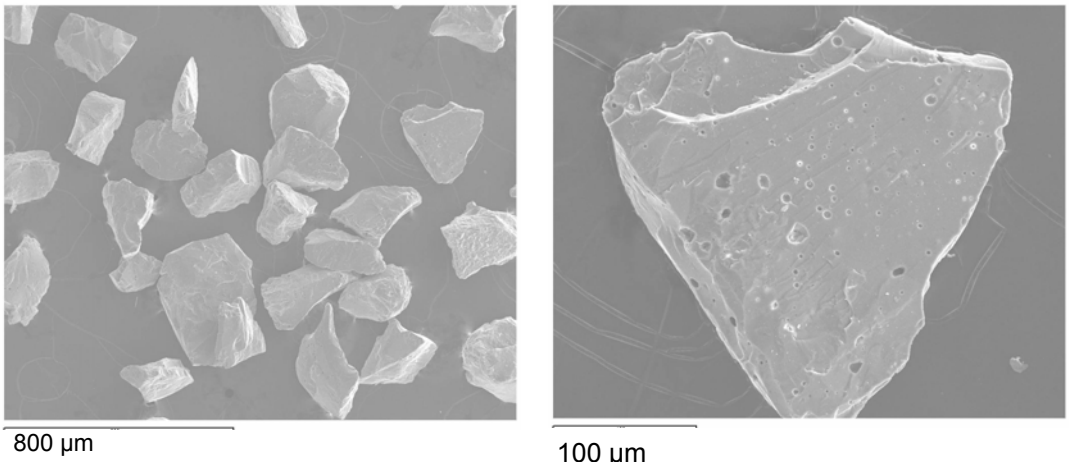


Figure 16 : Clichés de la britholite au néodyme initiale par Microscopie Electronique à Balayage.

Les surfaces spécifiques des différentes classes granulométriques, mesurées par méthode BET appliquée à l'isotherme partielle d'adsorption du krypton à la température de l'azote liquide, sont présentées dans le tableau 16.

Classe granulométrique µm	Surface spécifique cm²/g
250-125	341 ± 6
125-63	604 ± 10

Tableau 16 : Surfaces spécifiques de la britholite initiale.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2. METHODES EXPERIMENTALES

2.1. CARACTERISATION DE L'INTERFACE SOLIDE-SOLUTION

2.1.1. CARACTERISATIONS SPECTROSCOPIQUES

Deux techniques spectroscopiques ont été choisies dans ce travail pour leur sensibilité sélective à la surface des matériaux : la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

2.1.1.1. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée

La spectroscopie infrarouge permet d'exploiter le domaine d'énergie correspondant au domaine de vibrations des liaisons chimiques. La spectrométrie à Transformé de Fourier (FTIR) consiste à mesurer simultanément toutes les longueurs d'ondes ; une opération de transformé de Fourier permet ensuite d'obtenir le spectre. Cette technique est beaucoup plus rapide et plus sensible que la spectroscopie infrarouge dispersive qui consiste à effectuer le spectre point par point. Le montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR) consiste à mettre en contact un cristal (le plus souvent ZnSe, Ge ou Si) avec l'échantillon à analyser. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. La profondeur de pénétration dans l'échantillon est de 1 à 5 µm. Les spectres ont été réalisés sur un spectromètre FTIR Thermo (Nicolet 5700). L'échantillon est placé, sous forme de poudre sèche, sur une fenêtre ZnSe. Chaque spectre a été moyenné sur 256 acquisitions dans la région 650 à 4000 cm^{-1}, avec une résolution de 4 à 8 cm^{-1}.

2.1.1.2. Spectroscopie de photoélectrons X

Les expériences de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été réalisées au CIRIMAT, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux, de l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques sur un spectromètre ESCALAB VG 220i-XL. Parmi les méthodes d'analyse de surface, l'XPS est l'une de celle qui fournit le plus d'informations sur la surface de l'échantillon étudié. Elle permet l'analyse semi-quantitative des couches superficielles, l'accès à des informations sur la nature de la liaison dans laquelle l'élément est engagé, la caractérisation de la structure électronique. L'échantillon à analyser est irradié en profondeur par un faisceau de rayons X dont l'énergie est de l'ordre du keV. Cette énergie est dissipée par interactions inélastiques dans la matière ce qui provoque l'éjection d'un certain nombre d'électrons, appelés photoélectrons. Chaque pic du spectre est caractéristique d'un niveau d'énergie de l'électron donné et sa position est influencée par l'environnement chimique de l'atome. Etant donné que le libre parcours moyen de l'électron est faible, la profondeur d'analyse ne dépasse pas 1 µm. La résolution spatiale de cette technique est faible (qq nm) et sa sensibilité est de l'ordre de 0.5%. Nous nous sommes intéressés aux orbitales 2p du calcium et du phosphore et à l'orbitale 1s du fluor. Les expériences ont été effectuées en utilisant comme source de rayons X la raie Kα du magnésium, sous vide. Les échantillons pulvérulents ont été déposés sur une bande autocollante.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.1.2. MESURES ELECTROCINETIQUES

2.1.2.1. Le potentiel zêta

Les méthodes électrocinétiques permettent de mettre en évidence la différence de potentiel existant à l'interface solide-solution. Sous l'influence d'un champ électrique appliqué dans une suspension contenant des particules chargées, celles-ci acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors, au sein de la double couche, un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, est défini à partir de considérations hydrodynamiques. Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zêta ou ζ. Conformément à cette définition, la valeur du potentiel zêta est donc inférieure à celle du potentiel de surface ψ_0 calculée à partir de la théorie de la double couche (cf chapitre 2). Toutefois, il est possible de relier ce potentiel à la description chimique de la double couche. En effet, il est généralement très proche du plan délimitant la couche compacte de la couche diffuse et est donc considéré comme le potentiel de la couche diffuse ψ_d.

2.1.2.2. Principe de mesures électrocinétiques

Deux méthodes principales permettent de déterminer le potentiel zêta, l'électrophorèse et le potentiel d'écoulement. Dans ce travail, nous avons utilisé la micro électrophorèse qui consiste à mesurer la vitesse de migration des particules en suspension dans un capillaire (la cellule en verre où sont effectuées les mesures) lors de leur déplacement sous l'effet d'un champ électrique. Suivant cette technique, la mesure de la mobilité électrophorétique est faite à partir de l'analyse des trajectoires des particules à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images. L'appareil est constitué d'un microscope optique muni d'un laser et surmonté d'une caméra vidéo.

2.1.2.3. Conditions expérimentales

Les mesures électrophorétiques ont été réalisées sur des suspensions de fluorapatite préparées à partir de la fraction granulométrique la plus fine (Φ<10µm). La suspension ne doit pas être trop concentrée pour permettre la distinction des particules, mais suffisamment pour permettre un calcul statistique de leur mobilité moyenne. Pour la fluorapatite, le meilleur compromis a été obtenu avec une suspension à 0.3g/L de solide. Les mesures de mobilité électrophorétique ont été réalisées sur un zêtaphoremetre III Sephy-cad®. Les particules sont introduites dans une cellule à l'intérieure de laquelle le champ électrique est appliqué ; leurs déplacements sont enregistrés et numérisés à l'aide d'un laser et d'une caméra (Nikon ® Eclipse E400), couplés à un microprocesseur. Chaque mesure a été reproduite au minimum trois fois afin de calculer le potentiel zêta moyen et d'y associer une erreur relative, égale à 2σ avec σ l'écart type. La mesure du potentiel zêta ne doit avoir lieu qu'une fois que le solide est équilibré vis-à-vis de la solution. Des essais préliminaires ont montré que le potentiel zêta d'une suspension de fluorapatite mise sous bullage d'azote était stable après 15 minutes et jusqu'à 24 heures (figure 17). Dans la suite de ce travail, toutes les mesures de potentiel zêta ont été réalisées sur une suspension préalablement équilibrée sous azote pendant 20 min. Immédiatement après chaque

mesure de potentiel zêta, le pH a été mesuré. Les propriétés électrophorétiques de la fluorapatite ont été mesurées dans différentes compositions de solution ; pH et force ionique ont été ajustés à l'aide d'addition des quantités appropriées de réactifs ultrapurs Merck ® NaCl, KCl, HCl et/ou NaOH.

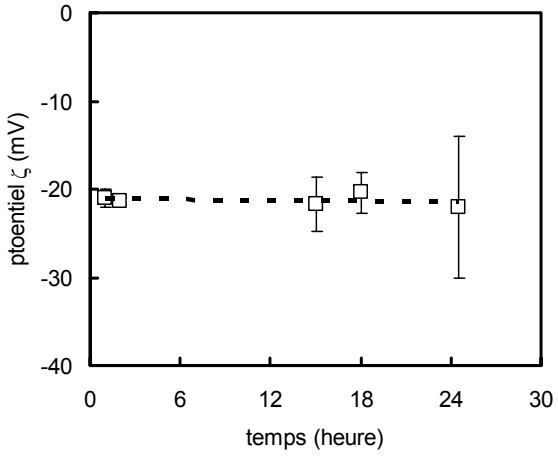


Figure 17 : Evolution du potentiel zêta (ζ) d'une suspension de fluorapatite au cours du temps (pH=6.9±0.2).

2.1.2.4. Traitement des données

La mobilité μ des particules se définit comme le rapport entre la vitesse V de ces particules et le champ électrique E appliqué :

$$\mu = \frac{V}{E} \qquad (82).$$

La mobilité électrophorétique permet d'accéder à la valeur du potentiel zêta ζ, selon la loi de Henry :

$$\mu = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{3\eta} \times f(\kappa a) \qquad (83)$$

avec η la viscosité du liquide, $\varepsilon\varepsilon_0$ la constante diélectrique du liquide, κ^{-1} la longueur de Debye et a le rayon de la particule. Le facteur $f(\kappa a)$ dépend de la forme de la particule ; dans le cas d'une particule sphérique, si κa est supérieur à 1 (double couche mince devant la taille des particules), la relation (83) se simplifie selon l'équation de Smoluchowski :

$$\mu = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\xi}{\eta} \qquad (84).$$

De nombreux matériaux admettent une valeur unique de pH pour laquelle leur mobilité électrophorétique est nulle, c'est le point iso électrique noté pH_{PIE}. La valeur du point isoélectrique apparaît comme la grandeur la plus importante tirée de ce type d'expérience.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.1.3. TITRAGES SURFACIQUES

2.1.3.1. Conditions expérimentales

Les titrages de surfaces ont été réalisés à l'aide d'une titreur automatique Mettler Toledo DL70E ®. La plupart des auteurs préconisent de réaliser successivement un dosage par l'acide puis un dosage par la base après avoir équilibré le solide dans la solution d'électrolyte. Dans le cas de l'apatite, il faut prendre en considération leur faible solubilité et la dissolution rapide en milieu acide (Guidry et Mackenzie, 2003). Pour nous affranchir des risques de précipitation en milieu basique et éviter une modification trop importante de la masse de solide par dissolution, nous avons opté pour un dosage en une seule étape, avec départ en milieu alcalin et arrêt à pH=4 suivant un protocole similaire à celui utilisé par Perrone, 1999 sur des carbonate-apatites. Les titrages sont réalisés sur la fraction granulométrique la plus fine (Φ<10µm). La quantité de solide à mettre en suspension ainsi que la concentration du titrant ont été déterminées sur la base de la densité de sites estimée par Wu et al., 1991 à partir des données cristallographiques de la fluorapatite. Les titrages ont été réalisés sur des suspensions de fluorapatite à 6.7g/L obtenues en ajoutant 0.2g d'apatite à 30mL d'électrolyte (NaCl) puis 60µL de NaOH 1M. Différentes forces ioniques ont été testées par ajout de quantités variables de NaCl. Le titrant utilisé est de l'acide chlorhydrique $5x10^{-3}$M préparé à partir de HCl 1M Titrisol®, à la même force ionique que l'électrolyte par ajout de NaCl. Dans ces conditions, on s'affranchit d'une potentielle variation de la force ionique au cours du titrage si le volume de titrant ajouté n'est pas négligeable par rapport au volume de suspension initial.

Comme pour les mesures électrophorétiques, un titrage potentiométrique n'est valable que si le solide et le milieu dans lequel il est immergé sont à l'équilibre. Le temps d'équilibrage initial reste très discuté dans la littérature (chapitre 3). Afin de définir le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre, des titrages ont été réalisés sur des suspensions équilibrées plus ou moins longtemps. Aucune différence significative n'a été observée entre les titrages obtenus après 2, 10 ou 24 heures d'équilibrage sous azote (figure 18); dans la suite de ce travail, tous les titrages ont été réalisés après équilibrage de la suspension sous bullage d'azote pendant 2 heures.

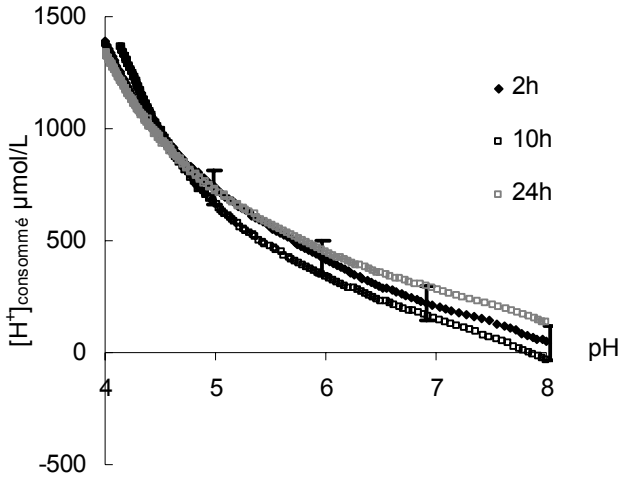


Figure 18 : Effet du temps d'équilibrage sur la courbe de titrage de la fluorapatite à *I*=0.01M.

Les titrages sont effectués sous atmosphère inerte (azote) dans une cellule thermostatée à 25°C dans laquelle la suspension est maintenue sous agitation mécanique afin d'éviter sa décantation. Le titrage est réalisé par ajouts successifs d'acide suivant un mode dynamique : le volume ajouté est estimé et ajusté à chaque incrément pour réaliser un saut de potentiel d'une valeur fixée (dE = 20 mV). L'électrode pH (Mettler Toledo DG 114-SC) est préalablement calibrée à l'aide de tampons NBS à pH 4.01, 6.86, et 10.00 de force ionique 0.1M. L'acquisition des mesures de pH en fonction du volume ajouté de titrant se fait par le biais d'un microprocesseur couplé au titreur. L'enregistrement du pH est effectif lorsque la variation du potentiel est inférieure à dE/dt=0.2mV/min. Cette condition a été en général respectée pour des temps inférieurs à 6 minutes.

Enfin, des prélèvements ont été réalisés à différents stades d'un titrage pour analyser les quantités d'éléments libérés par le minéral. Afin d'éviter de perturber les titrages, des essais spécifiques ont été conduits à chaque force ionique durant lesquels des prélèvements ont été collectés régulièrement à différents pH. Les échantillons ont été filtrés puis conservés au réfrigérateur pour analyses.

2.1.3.2. Traitement des données

Parallèlement au dosage des suspensions, des titrages sur des échantillons de référence constitués de 30mL de solution d'électrolyte NaCl et 60 µL de NaOH 1 M ont été réalisés. En accord avec les résultats de Shen et al., 1999, des réactions ont lieu dans l'électrolyte et participent à la consommation en protons à pH<4 et pH>8 (figure 19) ; ces processus incluent par exemple d'éventuelles réactions avec les parois, la dissociation du sel de fond ou des réactions avec quelques impuretés présentes en solution comme les carbonates. On suppose ici que ces réactions ont également lieu en présence d'apatite. Les quantités de protons consommés pendant le titrage de l'électrolyte seul constituent donc les blancs à soustraire aux courbes de titrage. Un exemple de ce type de correction est présenté figure 19. Dans la suite du document, toutes les courbes de titrages présentées sont corrigées de la contribution de l'électrolyte.

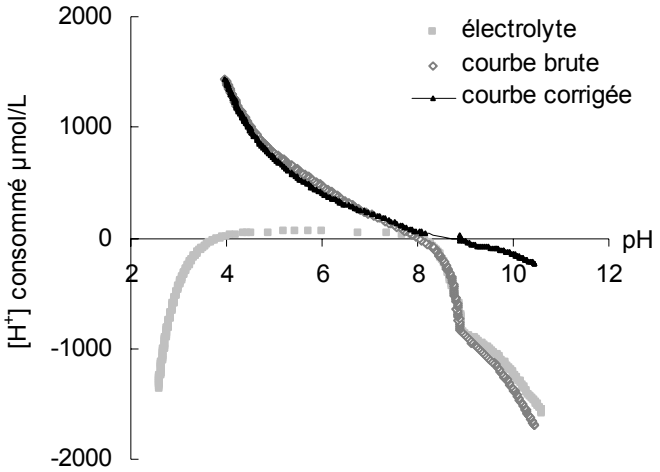


Figure 19 : Evolution de la consommation en protons en fonction du pH mesuré lors d'un titrage de la suspension (courbe brute) et de l'électrolyte à 0.01M et consommation nette en protons par le minéral, obtenue par soustraction des deux premières (courbe corrigée).

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Remarque : L'épaulement de la courbe observé à pH≈9 atteste de présence résiduelle de carbonates provenant de la dissolution du CO_2 atmosphérique pendant le temps d'équilibrage. Leur élimination complète n'a pas été possible malgré le dégazage préalable de l'eau MQ et le bullage d'azote continu pendant l'équilibrage et le titrage.

La quantité de protons (H^+) consommés au cours d'un titrage est déduite de la différence entre la quantité de H^+ ajoutés à la suspension et la quantité de H^+ libres en solution. Celle ci est calculée directement à partir du pH mesuré. La quantité des protons ajoutés est corrigée de la quantité d'hydroxyles initialement ajoutés à la suspension. En chaque point du titrage, la consommation en protons $[H^+]_s$ s'écrit donc :

$$\left[H^+\right]_s = \frac{\left(CaVa - CbVb\right)_{susp} - \left(CaVa - CbVb\right)_{blanc}}{V} - \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H^+}} + \frac{10^{-\left(-Log(Ke)-pH\right)}}{\gamma_{OH^-}} \tag{85}$$

soit par unité de surface :

$$\left[H^+\right]_s = \frac{1}{S_{\exp}}\left(\frac{\left(CaVa - CbVb\right)_{susp} - \left(CaVa - CbVb\right)_{blanc}}{V} - \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H^+}} + \frac{10^{-\left(-Log(Ke)-pH\right)}}{\gamma_{OH^-}}\right) \tag{86}$$

avec $S_{\exp}$ la surface de solide exposée au cours du titrage acido-basique, V le volume total de suspension au temps t, Ca la concentration de l'acide titrant, Va le volume ajouté au temps t, $CbVb$ la quantité d'hydroxyles initialement ajoutés, Ke la constante de dissociation de l'eau et γ_{H^+} ετ γ_{OH^-} les coefficients d'activité des protons et hydroxyles, calculés par la relation de Debye-Hückel :

$$Log\left(\gamma_i\right) = -\left(z_i\right)^2 D \tag{87}$$

avec z_i la charge de l'ion *i*, $D = \frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba_i^0\sqrt{I}}$ le terme de Debye-Hückel où *A* et *B* sont des constantes caractéristiques d'un solvant et d'une température (pour H_2O, 25°C *A*=0.507 et *B*=0.328x10^{-8}), a_i^0 le diamètre effectif de l'ion *i* ; *I* la force ionique de la solution (mol/L).

Dans le cas des oxydes simples, la quantité de protons consommés (eqn. 85) correspond à la quantité de protons et hydroxyles adsorbés sur les sites de surface ; elle peut donc être directement reliée à la charge de surface σ_{app} (en C/m²) selon :

$$\sigma_{app} = F \times \frac{[H^+]_s}{S_{\exp}} \tag{88}$$

avec F la constante de Faraday (96 493.5 C/eq), $S_{\exp}$ la surface de solide exposée pendant le titrage.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.2. MESURE DE SOLUBILITE

2.2.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La solubilité des matériaux a été mesurée en réacteurs fermés (batch). Ceux-ci sont constitués de flacons étanches (Nalgene®) placés dans une enceinte thermostatée à 25°C et maintenus en constante agitation. Des échantillons sont prélevés à intervalle de temps réguliers pour déterminer la quantité d'éléments libérés par le matériau. Après passage sur membrane filtrante d'acétate de cellulose (Millopore ®), le lixiviat est séparé en trois : la première partie est destinée à la mesure du pH (immédiatement après la prise d'échantillon) ; la seconde partie est acidifiée en vue du dosage du calcium ; et la dernière partie est conservée au réfrigérateur jusqu'au dosage des autres éléments.

2.2.2. DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE

L'expérience est initiée par la mise en contact d'une quantité connue de matériau dans un volume connu de solution. Les concentrations des éléments libérés augmentent jusqu'à atteindre des concentrations constantes caractéristiques d'un état stationnaire. Le temps d'atteinte de cet état stationnaire dépend de différents facteurs dont en particulier le rapport S/V (cm^{-1}) entre surface solide exposée (cm^2) et volume de solution (cm^3).

Pour un pôle pur comme la fluorapatite, l'atteinte de cet état stationnaire, où la composition de la solution ne varie plus (pH et concentrations élémentaires constants), indique l'atteinte de l'équilibre thermodynamique de la solution vis-à-vis du minéral.

Dans le cas de solutions solides, comme la britholite, la solution aqueuse s'équilibre successivement avec les différentes compositions de la solution solide, tout en restant sous-saturée vis-à-vis de la composition initiale. La dissolution de la solution solide initiale et la précipitation de solutions solides secondaires de composition continûment variable, entraînent une évolution de la solution aqueuse. L'équilibre est atteint quand la solution solide susceptible de précipiter présente la même composition que celle qui se dissout (Galinier, 1988). L'approche de l'équilibre est donc longue et expérimentalement délicate puisque la solution s'équilibre successivement avec différentes stoechiométries qu'il est parfois difficile d'identifier.

Ceci dit, les résultats de dissolution de solutions solides ont déjà été utilisés dans le but de déterminer leurs produits de solubilité. Plusieurs approches peuvent être envisagées :

- La première méthode consiste à utiliser une solution aqueuse initiale de composition telle que la dissolution reste congruente jusqu'à l'équilibre. Le principal avantage attendu de cette méthode est la rapidité d'atteinte de l'équilibre par rapport à une dissolution en eau initialement pure. En contre partie, la principale difficulté réside dans le fait que la position du point d'équilibre à atteindre, et donc la composition initiale de la solution, dépendent des paramètres thermodynamiques recherchés.

- On peut également tenter d'approcher le point d'équilibre par dissolution congruente de la solution solide dans de l'eau pure et reprécipitation de solutions solides de composition variable tendant vers celle de la solution solide initiale. Cette méthode a notamment été utilisée par Plummer et Mackenzie,

1974, qui ont estimé le produit de solubilité de calcites magnésiennes (Ca, Mg)CO_3 en extrapolant les courbes cinétiques de dissolution (concentration =f($t^{1/2}$)) aux temps infinis.

- Enfin, on peut estimer que la dissolution d'une solution solide permet d'approcher le point de saturation stœchiométrique. Cette méthode a notamment été utilisée avec succès par Plummer et Busenberg, 1987 qui déterminent la constante d'équilibre à partir du point d'équilibre obtenu expérimentalement pour des solutions solides (Ca,Sr)CO_3. C'est cette méthode que nous avons utilisé pour estimer le produit de solubilité de la britholite bien que, contrairement à (Ca,Sr)CO_3, il ne soit pas clairement établi que la précipitation des solutions solides secondaires débute au point d'équilibre stoechiométrique. Le produit de solubilité déduit de ces expériences devra en conséquence toujours être considéré comme une estimation de la solubilité apparente de la britholite.

2.2.3. TRAITEMENT DES DONNEES

2.2.3.1. Cas de la fluorapatite

A l'état stationnaire, la solution est à l'équilibre vis-à-vis de la fluorapatite. Dans ces conditions, l'affinité chimique définie par l'équation (42) est nulle, et le produit de solubilité correspondant à :

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 = 10\ Ca^{2+} + 6\ PO_4^{3-} + 2\ F^- \qquad (41)$$

peut être calculé à partir des activités ioniques des éléments en solution :

$$K_{FAP} = a^{10}_{Ca^{2+}}\, a^{6}_{PO_4^{3-}}\, a^{2}_{F^-} \qquad (43).$$

2.2.3.2. Cas de la britholite

Pour la britholite, l'équation d'équilibre s'écrit :

$$Ca_9Nd(PO_4)_5SiO_4F_2 + 4\ H^+ = 9\ Ca^{2+} + Nd^{3+} + 5\ PO_4^{3-} + SiO_{2\,(aq)} + 2\ F^- + 2\ H_2O \qquad (44).$$

Le produit d'une solution solide peut être définit à partir des produits de solubilité partiels des deux pôles purs ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ et $Nd_{10}(PO_4)_6F_2$) ou comme produit de solubilité total (cf. chapitre 2). C'est ce dernier formalisme que nous avons choisi ; la britholite est alors considérée comme un système à un seul constituant dont le produit de solubilité apparent peut être définit de la même manière que celui d'un pôle pur :

$$K_{BRITHO} = \frac{a^{9}_{Ca^{2+}}\, a_{Nd^{3+}}\, a^{5}_{PO_4^{3-}}\, a_{SiO_{2\,(aq)}}\, a_{F^-}}{a^{4}_{H^+}} \qquad (60).$$

Les activités ioniques ont été calculées à l'aide du code de calculs géochimiques PHREEQC (Parkhurst, 1998) avec la base de données Illn (Johnson et al., 2000). Les équilibres pris en compte dans ces calculs sont donnés en annexe 11.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.3. MESURE DE VITESSES DE DISSOLUTION

2.3.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Toutes les vitesses de dissolution présentées dans cette étude ont été déduites d'expériences conduites en réacteurs à circulation. Parmi les différents types de réacteurs couramment utilisés, les réacteurs à circulation (de type *mixed flow*) ont été utilisés avec succès en géochimie expérimentale depuis une vingtaine d'années (Chou et Wollats, 1984 ; Chou et Wollast 1985 ; Rimstidt et Dove, 1985 ; Dove et Crerar, 1990 ; Berger et al., 1994 ; Devidal, 1994 ; Gautier et al., 1994 ; Oelkers et al., 1994). Ils présentent de nombreux avantages pour étudier la réactivité des minéraux, en raison de leur simplicité de conception. Par rapport aux systèmes fermés, les systèmes à circulation présentent le principal avantage de permettre la détermination directe, à l'état stationnaire, de la vitesse de dissolution, sans avoir à suivre l'évolution des concentrations au cours du temps, ni à les intégrer de façon mathématique, comme c'est le cas dans les études menées en réacteur fermé. En effet, lors de la dissolution d'un minéral dans un réacteur de type *mixed flow*, les concentrations dans les effluents sont constantes à partir du moment où l'état stationnaire est atteint. Ainsi, les concentrations élémentaires à l'état stationnaire permettent-elles de déterminer facilement la vitesse de dissolution. Théoriquement, une seule mesure est nécessaire. Pour plus de précision, plusieurs prélèvements ont toujours été effectués à l'état stationnaire ce qui permet d'effectuer une moyenne et d'associer une erreur relative à chaque vitesse. Dans la suite du document, chaque vitesse de dissolution donnée correspond à la moyenne de 4 valeurs minimum.

Par ailleurs, l'utilisation de réacteurs à circulation permet d'opérer dans des conditions physico-chimiques choisies et constantes (composition chimique, affinité chimique de la réaction) alors qu'elles sont imposées et évoluent lors des essais menés en réacteur fermé. Dans un réacteur de type *mixed flow*, il y a peu de variation du rapport eau/roche au cours d'un essai. Les prélèvements sont effectués en sortie du réacteur et le volume de la solution n'est pas modifié. Pour plus de détails sur l'ensemble des avantages d'un tel dispositif dans l'étude des cinétiques de dissolution des minéraux, le lecteur pourra se reporter aux travaux de Rimstidt et Dove, 1985 et Dove et Crerar, 1990.

Le réacteur est constitué d'un bêcher en téflon de 120mL (Savillex®) placé dans une enceinte thermostatée à 25 ± 1 °C. Le corps du réacteur est surmonté d'une tête étanche possédant une entrée et une sortie équipée d'une membrane filtrante. Une pompe péristaltique (Gilson®) assure la circulation de la solution à l'intérieur du réacteur à débit fixe.

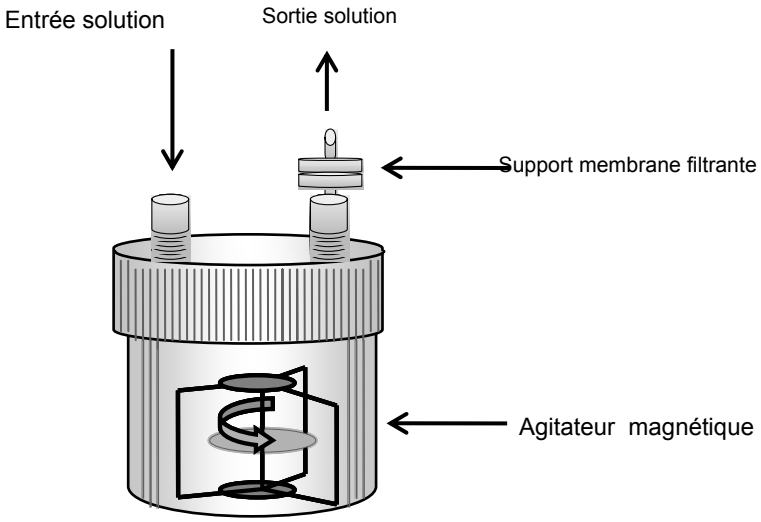


Figure 20 : Schéma d'un réacteur à circulation.

L'ensemble du dispositif, du réservoir de solution aux tubes de circulation en passant par le réacteur lui même, est théoriquement étanche au CO_2 atmosphérique. Pour s'en assurer, deux expériences ont été conduites en milieu basique où l'incorporation du CO_2 atmosphérique dans la solution d'altération est potentiellement la plus importante. Dans la première, aucune précaution particulière n'a été prise ; dans la seconde, la solution d'entrée a été préalablement dégazée quatre heures, puis maintenue sous bullage d'azote pendant deux heures toutes les vingt quatre heures et ce, toute la durée de l'expérience. Aucune différence significative n'a été observée (figure 21) et la teneur de la solution en carbonates (déterminée par dosage d'alcalinité) s'est avérée dans les deux cas de l'ordre de la limite de détection (~10^{-4}mol d'équivalents par litre de solution). Aucune précaution particulière n'a donc été prise dans les expériences cinétiques présentées dans la suite du document.

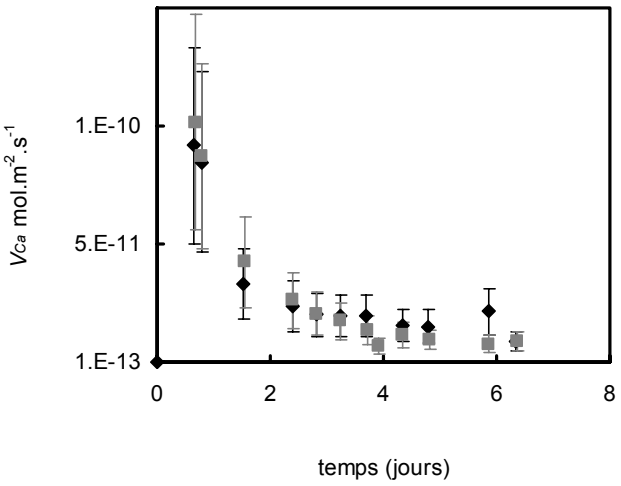


Figure 21 : Comparaison de la vitesse de dissolution de la fluorapatite mesurée à pH 11.7 sous pression de CO_2 contrôlée (♦) et non contrôlée (■).

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.3.2. DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE

Avant toute expérience, la solution d'altération est mise en circulation dans le réacteur afin d'effectuer, après 24h de circulation, un blanc c'est à dire un prélèvement d'un échantillon témoin qui sera analysé comme les autres échantillons pour s'assurer de l'absence de pollution.

L'expérience est ensuite initialisée en introduisant une quantité connue de matériau sous forme de poudre calibrée dans l'enceinte du réacteur et en faisant circuler la solution d'altération. Les solutions d'altération ont été préparées à partir de réactifs ultrapurs Merck ®. Nous n'avons pas utilisé de tampons organiques pour s'affranchir d'un potentiel effet catalyseur ou inhibiteur sur la vitesse de dissolution. La force ionique a été fixée à 0.01M par ajout de sel NaCl et le pH ajusté par ajout de HCl ou NaCl. Les pH neutres et faiblement basiques ont été obtenus par NH_4OH/NH_4Cl. Quelques essais ont également été menés en milieu HCl/KCl afin de s'assurer que le sodium n'avait pas d'effet inhibiteur ou accélérateur sur la cinétique de dissolution de l'apatite. Pour les expériences conduites en présence de calcium, phosphate ou fluor, les solutions d'altération ont été préparées par ajout de $Ca(NO_3)_2$, $K(H_2PO_4)$ ou NaF.

Les effluents sont prélevés à intervalles de temps réguliers et analysés pour déterminer la quantité des éléments libérés par le minéral. Comme pour les prélèvements des expériences menées en réacteurs fermés, le pH est mesuré à température ambiante immédiatement après la prise d'échantillon ; une partie de l'effluent est acidifiée en vue du dosage du calcium ; et la dernière partie est conservée au réfrigérateur jusqu'au dosage des autres éléments.

L'équation de conservation de la masse appliquée à un traceur *i* injecté dans un réacteur de type mixed flow s'écrit :

$$\frac{d[i]}{dt} = \frac{q}{V}\left(1 - [i]\right) \qquad (89)$$

où $[i]$ représente la concentration du traceur *i*, V le volume utile du réacteur et q le débit dans le réacteur. A *t*=0, on a $[i] = 0$ et l'intégration de cette équation donne :

$$\frac{[i](t)}{[i]e} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \qquad (90)$$

où $\tau = V/q$ représente le temps de résidence et $[i]e$ la concentration à l'entrée du réacteur.

La résolution de cette équation montre que la concentration stationnaire est atteinte à 99% au bout d'un temps t_{stat} défini par :

$$t_{stat} = 4{,}6 \times \tau \qquad (91).$$

Chaque expérience a été conduite pendant 3τ après atteinte de l'état stationnaire mécanique pour s'assurer de l'invariance de la solution (pH et concentrations élémentaires) et réaliser les prélèvements nécessaires au calcul de la vitesse de dissolution moyenne et de l'erreur relative associée.

2.3.3. CALCULS DES VITESSES DE DISSOLUTION

La vitesse de dissolution r_i est donnée par :

$$r_i = \frac{q.([i]_s - [i]_e)}{S.m.\upsilon_i} \qquad (92)$$

avec :

q le débit de circulation de la solution (L.sec^{-1}) ; $[i]s$ et $[i]e$ les concentrations en élément *i* respectivement à l'entrée et à la sortie du réacteur (mol.L^{-1}) ; S la surface spécifique du matériau (m²/g) ; m la masse introduite dans le réacteur (g) et υ_i le coefficient stœchiométrique de l'élément *i* dans le minéral.

Dans les expériences réalisées avec des solutions d'entrée dépourvues en éléments constitutifs du minéral ($[i]e = 0$) ; l'expression de la vitesse se simplifie en :

$$r_i = \frac{q.[i]_s}{S.m.\upsilon_i} \qquad (93).$$

Les vitesses de dissolution données dans la suite du document sont normalisées par rapport à la surface spécifique des solides initiaux (tableau 14 et 16).

2.4. TECHNIQUES D'ANALYSES

Le pH a été mesuré à 25°C à l'aide d'un pHmètre Metrohm® 744 couplée à une électrode Metrohm® Pt1000/B/2. L'électrode est calibrée avec des tampons NBS à pH 4.01, 6.86, 9.22, et 11.00, avec une erreur moyenne inférieure à 0.05 unités pH. Le calcium est dosé par spectrométrie d'absorption atomique par flamme. Les mesures sont effectuées sur un appareillage de marque Perkin-Elmer 5100 où la limite de détection est de 0.3 ppm pour cet élément avec une incertitude de 4% environ. Le dosage des éléments P et F est réalisé par chromatographie liquide haute performance (HPLC) (Dionex ® DX 300) après élimination du chlore à l'aide de résine de nitrate d'argent Dionex ® Onguard II $AgNO_3$. Les limites de détection de ces éléments sont respectivement de 0.3 et 0.1 ppm avec une précision de 8%. Le dosage des terres rares libérées a été réalisé par spectromètre de masse à couplage plasma inductif (ICP MS) Thermo Optek ® avec une détection limite de l'ordre de 0.1 ppb et une précision de 5% environ. Enfin, le silicium libéré par la britholite a été dosé par spectromètre d'émission à couplage plasma ICP AES Varian Vista Pro ® avec une détection limite de 0.1 à 1 ppb et une précision de l'ordre de 6%.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

CHAPITRE 5 : CARACTERISATION DE L'INTERFACE APATITE - SOLUTION

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Les mécanismes d'interaction eau-roche sont gouvernés par des processus prenant place à l'interface solide/solution. Nous avons donc cherché dans un premier temps à caractériser cette interface à partir de mesures spectroscopiques, de mesures électrocinétiques et de titrages potentiométriques. Les principaux résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

1. CARACTERISATIONS SPECTROSCOPIQUES

La surface de la fluorapatite naturelle a été caractérisée par spectroscopie infrarouge en montage ATR. Cette technique, spécifiquement sensible à la surface du minéral (sur une profondeur de quelques micromètres), permet de caractériser les transformations éventuelles que subit le minéral lors de son altération en milieu aqueux. Pour cela, deux échantillons de fluorapatite ont été prétraités respectivement en milieu acide et basique. Les conditions de ces traitements d'altération sont présentées dans le tableau 17. A l'issue du traitement, le surnageant a été prélevé, filtré et analysé pour déterminer la quantité d'éléments libérés par le minéral. Les solides ont ensuite été lavés à l'alcool puis séchés à l'air ambiant avant d'être examinés par spectroscopie infrarouge.

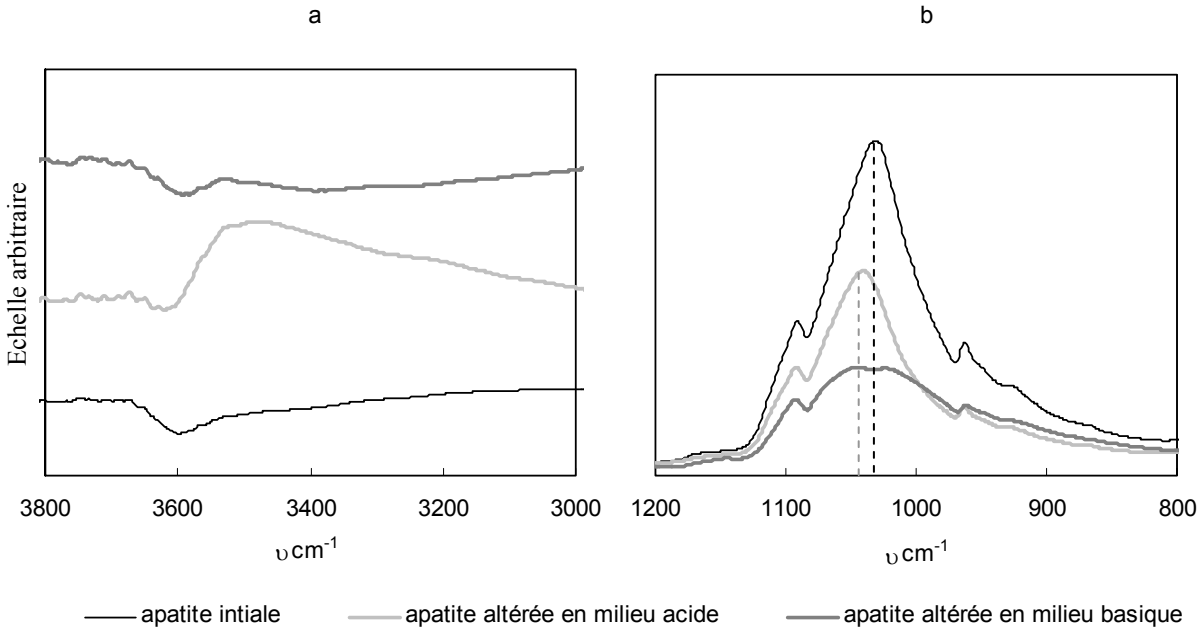
	Masse de solide (g)	Volume solution (mL)	pH	Milieu	Durée (jours)
Fluorapatite altérée en milieu acide	2.0092	24.9475	2	HCl	2
Fluorapatite altérée en milieu basique	2.0065	25.0529	12	NaOH	7

Tableau 17 : Conditions d'altération de la fluorapatite avant caractérisation par spectroscopie infrarouge.

Parmi les quatre modes de vibration fondamentaux des phosphates, seuls deux sont actifs en infrarouge : la vibration d'élongation asymétrique qui décrit la variation de la distance inter atomique ($\nu 3$) et la vibration angulaire qui rend compte de la déformation de l'angle entre deux liens adjacents ($\nu 4$). Ce dernier se situe à de trop faibles nombres d'onde pour être observé en montage ATR qui explore des nombres d'ondes compris entre 650 et 4000 cm^{-1}. Pour cette raison, la discussion sur la nature et l'environnement des phosphates proposée dans ce document se limite à l'étude de la vibration d'élongation asymétrique de ceux-ci.

La vibration d'élongation asymétrique des phosphates est dégénérée ; trois pics sont généralement observés entre 900 et 1200 cm^{-1}. Leur allure est caractéristique des phosphates en environnement apatitique (figure 22 b) mais leurs nombres d'onde diffèrent d'une étude à l'autre de 1025 cm^{-1} (Bhatnagar, 1967b) à 1100cm^{-1} (Klein et al., 1970) (tableau 18). Ross, 1979 soulignait déjà les contradictions des fréquences de vibrations fondamentales des phosphates proposées dans la littérature.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006



Remarque : l'épaulement négatif à 3600 cm^{-1} observé sur le spectre de la fluorapatite initiale n'a aucune signification chimique et doit être vu comme un artéfact de mesure.

Figure 22 : Spectres infrarouges de la fluorapatite initiale, traitée en milieu acide et traitée en milieu basique (a) résolution 8cm^{-1} (b) résolution 4cm^{-1}.

Après altération en milieu acide, une nouvelle bande de vibration apparaît sur le spectre infrarouge de l'échantillon de fluorapatite traité. Celle-ci se situe à 3500 cm^{-1} (figure 22 a) et témoigne de l'incorporation de molécules d'eau ou de protons H_3O^+ dans la structure cristalline.

Dans le domaine de vibration des phosphates, le pic caractéristique de l'élongation asymétrique est initialement observé à 1024 cm^{-1} ; après traitement en milieu acide, ce même pic est observé à un nombre d'onde légèrement plus fort (1038 cm^{-1}). Ce déplacement de la vibration d'élongation asymétrique des phosphates suggère un changement dans leur environnement chimique ou cristallographique. En effet, l'adsorption en infrarouge est due aux transmissions électroniques entre les différents niveaux de vibration et de rotation d'une molécule. Les liaisons vibrent en permanence à une fréquence bien déterminée qui dépend à la fois des atomes de la liaison et de l'environnement de la liaison.

Après altération en milieu basique, le pic de vibration des phosphates s'élargit et se dédouble. Ceci suggère que seule une partie des phosphates voient leur environnement modifié ; l'autre partie demeurant dans la même configuration que les phosphates initialement présents dans la fluorapatite non traitée.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Ces observations sont cohérentes avec celles faites par Dorozhkin, 1997 (a, b, c) sur des monocristaux de fluorapatite naturelle altérés en milieu acide phosphorique. L'auteur avait noté l'apparition d'une bande de vibration caractéristique des liaisons O-H des molécules d'eau ou des protons, ainsi que le déplacement d'une bande d'absorption correspondant au domaine de vibration des phosphates. Dorozhkin, 1997 (b) avait également observé le déplacement d'une bande de vibration située vers 1116 cm^{-1} vers les nombres d'onde légèrement plus faible (1100 cm^{-1}) que nous n'avons pas été en mesure de détecter sur nos spectres malgré la forte résolution d'acquisition.

Ces caractérisations indiquent que la surface de la fluorapatite subit des transformations importantes lors de son altération en milieu aqueux. Ces modifications sont dépendantes des conditions d'altération puisque les spectres infrarouges obtenus sur les échantillons de fluorapatite altérés respectivement en milieu acide et basique sont différents.

L'interprétation des changements relevés dans les spectres infrarouges passe par la comparaison des vibrations observées dans cette étude avec celles rapportées dans la littérature. Pour cela, une analyse bibliographique des vibrations d'élongation asymétrique et de déformation angulaire des phosphates, toutes deux actives en infrarouge, a été réalisée.

Nous nous sommes attachés à récapituler les vibrations des phosphates en fonction de leur nature, en présentant les vibrations d'élongation asymétrique et de déformation angulaire :

- des orthophosphates PO_4^{3-},

- des hydrogénophosphates HPO_4^{2-},

- et des dihydrogénophosphates $H_2PO_4^-$;

selon leurs environnements chimiques et cristallographiques :

- en environnement apatitique : en présentant les vibrations observées sur des échantillons :

    - de fluorapatite (FAP),

    - d'hydroxyapatite (HAP),

    - de chloroapatite (ClAP),

    - et d'hydroxyapatite carbonatée (CHAP) ;

- ainsi qu'en structure calcique non apatitique en rapportant les vibrations observées sur :

    - le phosphate tricalcique (TCP),

    - le phosphate octacalcique (OCP),

    - les phosphates dicalciques dihydraté (DCPD) et anhydre (DCPA)

    - les phosphates monocalciuqyes hydraté (MCPH) et anhydre (MCPA).

Les données publiées sont récapitulées dans le tableau 18.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Nom	Formule		ν3 Elongation asymétrique				ν4 Déformation angulaire			Ref
TCP β	$Ca_3(PO_4)_2$		1085	1030			635	606	568	a *
FAP	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$		1095	1075	1040		603	574	566	b *
FAP	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$		1096	1050	1025		605	580	565	c *
FAP	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	reflection	1100	1071	1058		604	572	570	d*
FAP	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	raman	1082	1054			606	591		e*
			1060	1034			617	582		
HAP	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$		1092	1065	1028		603	574	564	a*
			1095	1055	1035		605	568		f*
CHAP	$Ca_{10}(PO_4,CO_3)_6(OH)_2$		1045	1025			602	572		g*
ClAP	$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$		1095	1082	1040		600	570		c*
OCP	$Ca_8(HPO_4)(PO_4)_5,5H_2O$	PO_4^{3-} (1)	1038				606	576	566	h*
		PO_4^{3-} (2)	1080	1058	1025					
		HPO_4^{2-} (1)	1130	1105			528	525		
		HPO_4^{2-} (2)	1123	1105						
monetite/DCPA	$CaHPO_4$		1170	1130	1070		581	566	530	l*,j*
brushite/DCPD	$CaHPO_4,2H_2O$		1133	1127	1060	1057	580	535	530	h*
			1135	1075			577			
DCPD	$CaHPO_4,2H_2O$		1136	1060						k
MCPA	$Ca(H_2PO4)_2$		1100	1066			900	872		l*
MCPH	$Ca(H_2PO)_2,H_2O$		1120	1190			915	890		m*

(a) Miller and Wilkins, 1952 ; (b) Baddiel and Berry, 1966 ; (c) Bhatnagar, 1967b ; (d) Klein et al., 1970 ; (e) Kravitz et al., 1968 ; (f) Bhatanagar, 1968 a ; (g) LeGeros et al., 1969 ; (h)Berry and Baddiel, 1967 b ; (i,j) Petrov et al., 1967 et 1968 ; (k) Arifuzzaman et Rohani, 2004 ; (l) Lehr et al., 1967 ; (m) Berry, 1968.

* issues de Ross, 1974

Tableau 18 : Fréquences de vibration (nombre d'onde cm^{-1}) des orthophosphates, hydrogénophosphates et dihydrogénophosphates en spectroscopies infrarouge et Raman.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Après altération de la fluorapatite en milieu acide, le pic de vibration des phosphates est observé à 1038 cm^{-1}. La position du pic s'approche alors de l'élongation asymétrique des orthophosphates (1) du phosphate octacalcique (OCP) de formule $Ca_8H_2(PO4)_6.5H_2O$ (Berry et Baddiel, 1967). Ceci est cohérent avec la présence de protons observée aux forts nombres d'onde. Berry et Baddiel, 1967 ont montré que dans la structure de l'OCP, qui s'apparente à une apatite déficiente en calcium, coexistent deux types d'orthophosphates et deux types d'hydrogénophosphates. Les deux types d'orthophosphates, référencés PO_4^{3-} (1) et PO_4^{3-} (2) dans le tableau 18, sont respectivement les unités liant les deux demi cellules antisymétriques (1), et les ions occupant les positions caractéristiques de l'arrangement apatitique (2). Le déplacement du pic de vibration des phosphates observé après traitement en milieu acide, suggère que les phosphates présents en surface de l'échantillon de fluorapatite altéré, ont changé de position par rapport aux groupements phosphates présents dans le minéral initial. Selon Berry et Baddiel, 1967, ces changements de position sont caractéristiques des apatites déficientes en calcium. Cependant, ce type de structure possède également des groupements hydrogénophosphates dont les vibrations caractéristiques n'ont pas pu être observées dans ce travail.

Après traitement en milieu basique, le dédoublement de la bande de vibration d'élongation asymétrique des phosphates suggère que le matériau altéré, comme l'OCP, se caractérise par deux types de groupements PO_4^{3-} qui se distinguent par leur environnement chimique. Les vibrations caractéristiques des groupements hydrogénophosphates de l'OCP (autour de 1105 et 1030 cm^{-1}) n'ont pas été observées, mais celles-ci pourraient être masquées par l'élargissement du pic de vibration des phosphates. Comme pour l'échantillon de fluorapatite traité en milieu acide, ceci indique que le matériau est appauvri en calcium. Le fait qu'une partie des phosphates demeure toujours en environnement apatitique, suggère que l'altération en milieu basique conduit à une réorganisation de la surface minérale moins importante que celle subit lors du traitement en milieu acide.

Les mesures de spectroscopie infrarouge de la surface de la fluorapatite traitée en milieu acide témoignent de l'incorporation d'H_2O ou H_3O^+ dans la structure cristalline et d'un changement de l'environnement des groupements PO_4^{3-} qui suggère un appauvrissement en calcium.

Après altération en milieu basique, la coexistence de deux types de groupements PO_4^{3-} d'environnement chimique différent suggère également un appauvrissement de la surface minérale en calcium, mais de moins forte ampleur que celui observé après traitement en milieu acide.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

La caractérisation de tels changements de composition de la surface minérale est également accessible en dosant les éléments libérés par le minéral lors son altération. En effet, ces changements de composition sont attribués au départ préférentiel de certains éléments de la structure cristalline.

Si la dissolution est stoechiométrique, tous les éléments sont libérés à la même vitesse et le minéral conserve la même stoechiométrie. Dans ce cas, les rapports entre les différents éléments en solution sont les mêmes que dans le minéral :

$$\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solution} = \left(\frac{Ca}{P}\right)_{solide} \qquad (94)$$

et

$$\left(\frac{F}{P}\right)_{solution} = \left(\frac{F}{P}\right)_{solide} \qquad (95).$$

Au contraire, si certains éléments sont libérés préférentiellement de la structure cristalline, les rapports élémentaires mesurés en solution ne sont pas représentatifs de la stoechiométrie du minéral. Si l'élément *i* est libéré préférentiellement par rapport à l'élément *j*, on a alors :

$$\left(\frac{i}{j}\right)_{solution} > \left(\frac{i}{j}\right)_{solide} \qquad (96) ;$$

au contraire, si l'élément *j* est libéré plus rapidement que l'élément *i*, on a :

$$\left(\frac{i}{j}\right)_{solution} < \left(\frac{i}{j}\right)_{solide} \qquad (97).$$

A l'issue des traitements de la fluorapatite en milieu acide et basique, le surnageant a été prélevé et analysé pour déterminer la quantité des éléments libérés par le minéral. Les rapports élémentaires mesurés en solution sont donnés dans le tableau 19.

	pH	Ca/P	F/P
Stoechiométrie de la fluorapatite*	-	1.72	0.30
Fluorapatite traitée en milieu acide	2	2.47	0.35
Fluorapatite traitée en milieu basique	12	4.06	1.72

* Les analyses de la fluorapatite étudiée dans ce travail indiquent une composition : $Ca_{10.3}(PO_4)_6F_{1.8}(OH)_{0.8}$ (cf. chapitre 4).

Tableau 19 : Rapports élémentaires des surnageants prélevés à la fin des traitements d'altération.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Après altération en milieu acide et basique on a :

$$\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solution} > \left(\frac{Ca}{P}\right)_{solide}.$$

Ceci confirme le départ préférentiel du calcium par rapport au phosphore lors de l'altération de la fluorapatite en milieu acide et basique. La présence de protons dans la structure cristallographique observée par spectroscopie infrarouge suggère que le départ préférentiel du calcium résulte d'une réaction d'échange ionique Ca^{2+}/H^{+} mettant en jeu les protons de la solution. Pour les minéraux silicatés subissant ce type de réactions d'échange ionique (Luce et al., 1972 ; Schott et al., 1981 ; Blum et Lasaga, 1988 ; Pokrovsky et Schott, 2000, Oelkers et al., 1994 ; Schott et Oelkers, 1995), il a été montré que celles-ci mettent en jeu autant de protons que de charges portées par le cation de manière à satisfaire l'électroneutralité de la structure. Dans le cas de la fluorapatite, l'échange Ca^{2+}/H^{+} s'écrit donc :

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 2x\ H^{+} = Ca_{10-x}H_{2x}(PO_4)_6F_2 + x\ Ca^{2+} \qquad (98).$$

Guidry et Mackenzie, 2003 avaient déjà suggéré l'existence de cet échange ionique lors de l'interaction fluorapatite-solution. Ces auteurs avaient observé la libération préférentielle du calcium par rapport au fluor et au phosphate et une augmentation concomitante du pH lors d'expériences cinétiques.

Après altération en milieu acide, les analyses élémentaires du surnageant indiquent par ailleurs :

$$\left(\frac{F}{P}\right)_{solution} \approx \left(\frac{F}{P}\right)_{solide}.$$

Ceci suggère que la libération du fluor et du phosphore lors de la dissolution de la fluorapatite est stoechiométrique. Cette observation est contradictoire avec l'appauvrissement en fluor observé par Dorozhkin, 1997b après altération de la fluorapatite en milieu acide.

Au contraire, après altération de la fluorapatite en milieu basique $\left(\frac{F}{P}\right)_{solution} > \left(\frac{F}{P}\right)_{solide}$; ceci indique que le fluor est libéré préférentiellement par rapport au phosphore. La libération préférentielle du fluor se comprend facilement si l'on considère sa position particulière dans les canaux de la structure apatitique qui lui confère une mobilité importante. De plus, l'existence d'une solution solide continue entre la fluorapatite et l'hydroxyapatite (Schaeken et al., 1975), suggère que les hydroxyles présents en solution peuvent remplacer une partie des ions fluorures suivant :

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + y\ OH^{-} = Ca_{10}(PO_4)_6F_{(2-y)}(OH)_y + y\ F^{-} \qquad (99)$$

avec $0 \leq y \leq 2$.

En effet, les ions fluorures de la fluorapatite occupent une position analogue à celles des groupements hydroxyles de l'hydroxyapatite. Cependant, d'après Rendon-Angeles et al., 2000 cet échange ionique F^{-}/OH^{-} n'est possible qu'en condition hydrothermale (à hautes température et pression) ; mais les études dentaires réalisées dans le cadre de la prévention des caries, indiquent qu'un tel échange peut avoir lieu à température ambiante (Triller, 1998). En effet, les thérapies fluorées consistent à enrichir

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

les dentifrices en fluor. Sous l'effet d'une action mécanique (brossage), cet élément substitue une partie des hydroxyles de l'hydroxyapatite qui constitue les dents, de façon à former une fluoro-hydroxyapatite, moins sensible aux attaques acides que subissent les dents lors d'ingestion d'aliments par exemple.

Lors de l'altération en milieu aqueux, la surface de la fluorapatite se transforme.

Après traitement en milieu acide, le minéral est appauvri en calcium. Cet appauvrissement est attribué à la présence d'une réaction d'échange ionique Ca^{2+}/H^{+} mettant en jeu les protons de la solution aqueuse. Il en résulte une surface minérale appauvrie en calcium et enrichie en protons. Dorozhkin, 1997b indique que l'altération de la fluorapatite en milieu acide appauvrit la surface en calcium et en fluor. Ce dernier appauvrissement n'a pas pu être identifié à ce stade de l'étude.

Après altération en milieu basique, le minéral se caractérise par un appauvrissement relatif en calcium et en fluor. Ce dernier est attribué à la présence d'un échange ionique F^{-}/OH^{-} mettant en jeu les hydroxyles présents en solution.

2. ELECTROPHORESE

2.1. POTENTIEL ZETA DE LA FLUORAPATITE EN FONCTION DU pH ET DE LA FORCE IONIQUE

Le potentiel zêta (ζ) de la fluorapatite a été mesuré dans différentes conditions de pH et de force ionique. Les résultats sont présentés sur la figure 23.

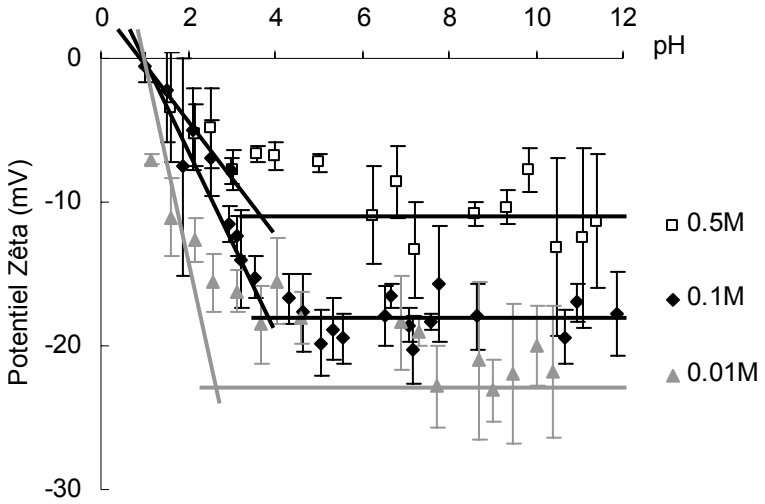


Figure 23 : Evolution du potentiel zêta de la fluorapatite en fonction du pH en milieu NaCl à différentes forces ioniques.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

En milieu NaCl, on constate que quelle que soit la force ionique, le potentiel zêta est négatif dans toute la gamme de pH explorée (1<pH<12), et présente la même évolution en fonction du pH :

- en milieu basique et neutre (jusqu'à pH $\approx$ 4), le potentiel zêta est négatif et constant ;

- en milieu acide (pH<4), le potentiel zêta augmente linéairement en fonction du pH et s'annule pour une valeur de pH égale à pH_{PIE} = 1 $\pm$ 0.5.

On constate par ailleurs que plus la force ionique augmente, plus la valeur absolue du potentiel zêta est faible. Ceci s'explique par l'effet des contre ions présents en solution. Aux fortes forces ioniques, les contre ions, plus nombreux, se concentrent au voisinage de l'interface solide-solution et empêchent ainsi le développement de la charge de surface sur de longues distances (figure 24). De ce fait, le potentiel zêta mesuré au niveau du plan de cisaillement hydrodynamique de la particule est plus faible (en valeur absolue). On parle de compression de la double couche.

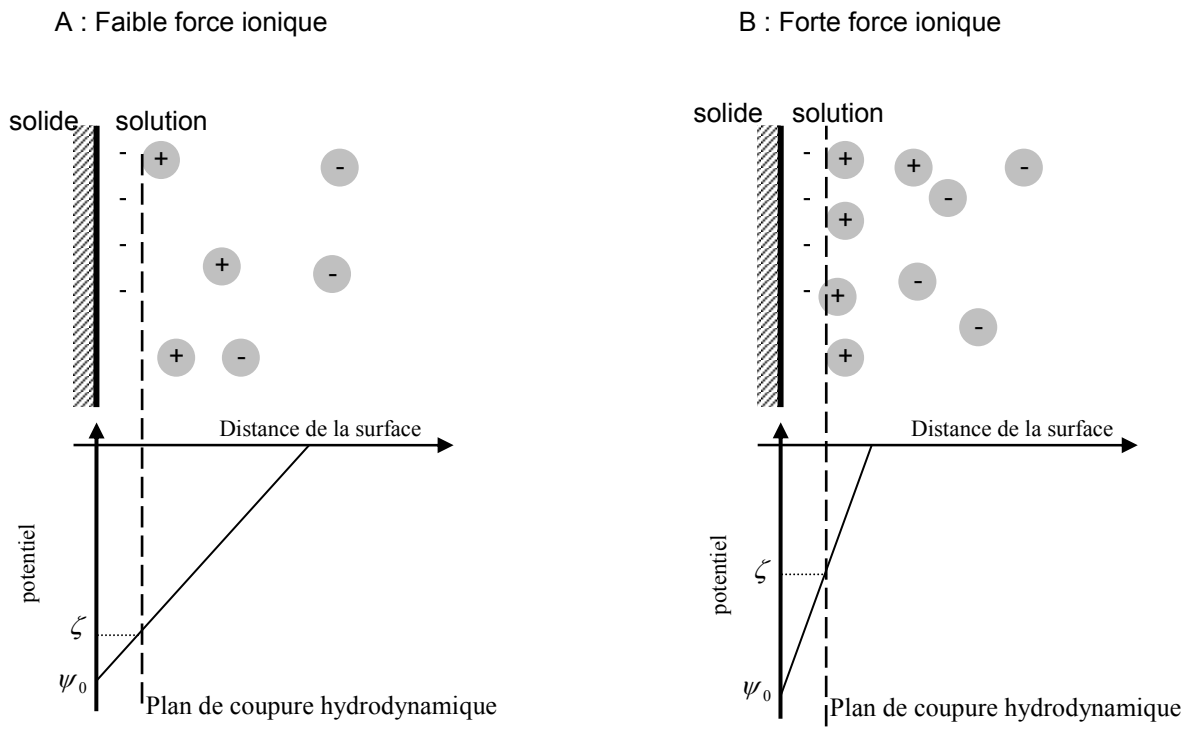


Figure 24 : Schéma de l'interface solide-solution et représentation du potentiel en fonction de la distance, à faible (A) et forte (B) force ionique.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

La valeur du point isoélectrique de la fluorapatite déduite de ces mesures (pH_{PIE} = 1 ± 0.5) est inférieure aux données de la littérature (figure 25). Comme mentionné au chapitre 3, les propriétés de surfaces des apatites sont dépendantes de leur composition, aussi la comparaison du point isoélectrique déduit de ces mesures avec ceux des carbonate-apatites (Perrone, 1999 ; Cases et al., 1989) ou des chloroapatites (Cases et al., 1989) est-elle délicate. Néanmoins, on peut noter que le point isoélectrique des carbonate-apatites (Cases et al., 1989 ; Perrone, 1999) apparaît intermédiaire entre le point isoélectrique de la fluorapatite déterminé dans cette étude, et celui de la calcite $CaCO_3$ (pH_{PIE}≈9.5, Vdovic, 2001).

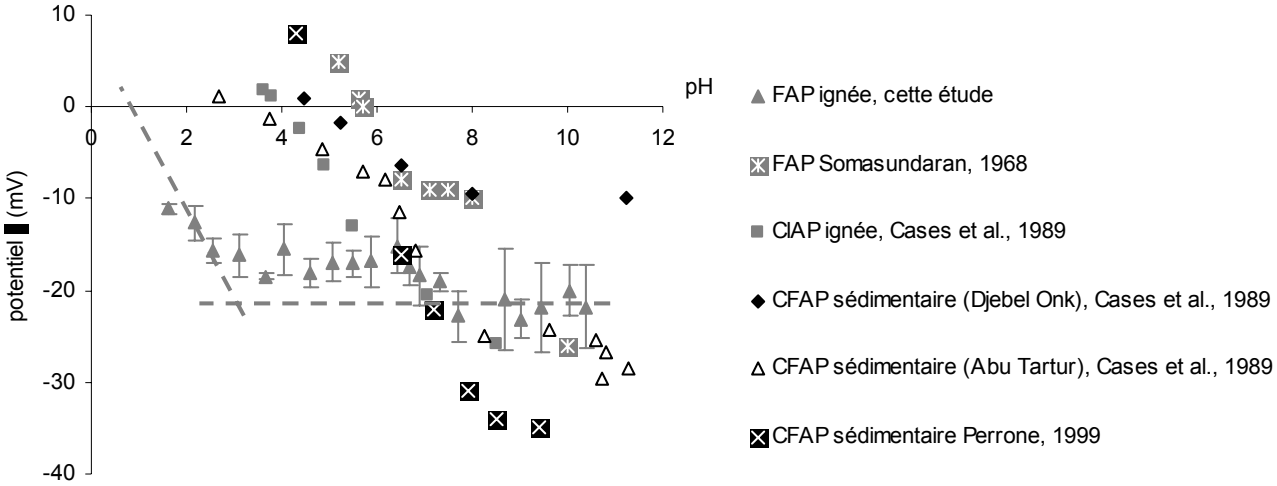


Figure 25 : Comparaison du potentiel zêta de la fluorapatite mesuré dans cette étude et dans la littérature avec le potentiel zêta de la chloroapatite (ClAP), de carbonate-fluorapatites (CFAP) à *I*=0.01M.

Le point isoélectrique déterminé dans cette étude est inférieur de plusieurs unités pH à celui mesuré par Somasundaran, 1968 sur une fluorapatite (pH_{PIE}≈5.8). La nature et la composition exacte du minéral étudié par Somasundaran, 1968 ne sont pas rapportées et l'écart observé entre les points isoélectriques peut provenir d'une différence de composition ou de nature (naturelle ou précipitée ; hydrothermale ou sédimentaire…). On notera également que Cases et al., 1989 ont observé des points isoélectriques variables sur des carbonate-apatites de nature et de composition similaires mais d'origine différente.

L'écart observé entre le point isoélectrique déterminé dans cette étude et par Somasundaran, 1968 pourrait également provenir de l'influence du milieu dans lequel les mesures ont été réalisées. En effet, dans ce travail le potentiel zêta a été mesuré en milieu NaCl alors que les mesures de Somasundaran, 1968 ont été réalisées en présence de KNO_3. Certains auteurs ont observé un déplacement du point isoélectrique d'apatites vers les pH acides en présence de sodium (tableau 20).

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Références	Matériaux	Electrolyte	pH_{PIE}
Bell et al., 1973	Hydroxyapatite synthétique $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$	KCl NaCl	8,6 7,6
Perrone, 1999	Carbonate apatite naturelle $Ca_{10}(PO_4)_{4.7}(CO_3)_{1.3}F_{1.9}(OH)_{1.5}$	KNO_3 $NaNO_3$	4,8 4,3

Tableau 20 : Effet de la nature de l'électrolyte sur le pH_{PIE} des apatites à *I*=0.1M.

Ce déplacement du point isoélectrique vers le milieu acide est interprété par le fait que les ions Na^+ présentent une forte affinité avec la surface apatitique, pouvant aller jusqu'au remplacement des Ca^{2+} (Perrone, 1999). Un tel échange ionique induirait en effet un déficit de charge positive de la surface, et par conséquent un potentiel zêta plus négatif. Pour tester cette hypothèse, l'évolution du potentiel zêta de la fluorapatite a été mesurée en milieu potassique.

2.2. EFFET DE LA NATURE DE L'ELECTROLYTE SUR LE POTENTIEL ZETA

La figure 26 présente l'évolution du potentiel zêta de la fluorapatite en fonction du pH à *I*=0.01M, fixée respectivement par ajout de NaCl et KCl. Aucune différence significative n'est observée entre les deux séries de mesures ; les électrolytes NaCl et KCl se comportent donc à priori de la même manière vis-à-vis de la fluorapatite. Ces mesures confirment la valeur du point isoélectrique de la fluorapatite préalablement établie : $pH_{PIE} = 1 \pm 0.5$.

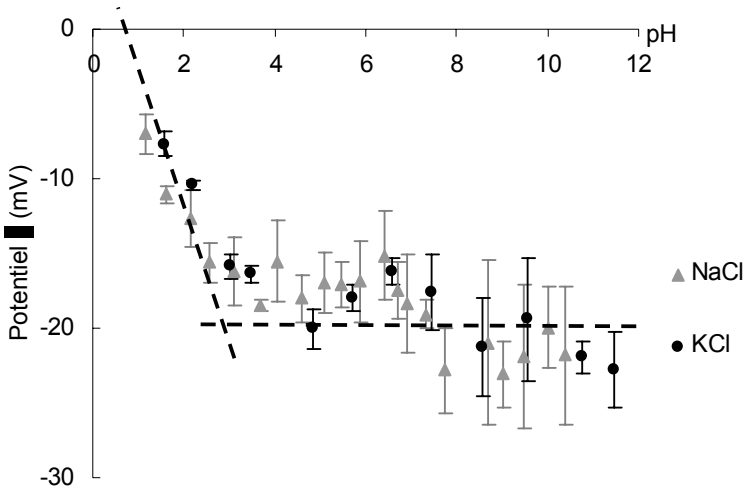


Figure 26 : Effet de la nature de l'électrolyte sur l'évolution du potentiel zêta de la fluorapatite en fonction du pH à *I*=0.01M.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.3. EFFET DES TRAITEMENTS D'ALTERATION SUR LE POTENTIEL ZETA DE LA FLUORAPATITE

Le potentiel zêta des échantillons de fluorapatite traités respectivement en milieu acide et basique (tableau 17) a été mesuré. Les résultats sont présentés sur la figure 27, où sont superposés à chaque pH les potentiels zêta mesurés respectivement sur la fluorapatite initiale et sur les échantillons traités en milieu acide ou basique.

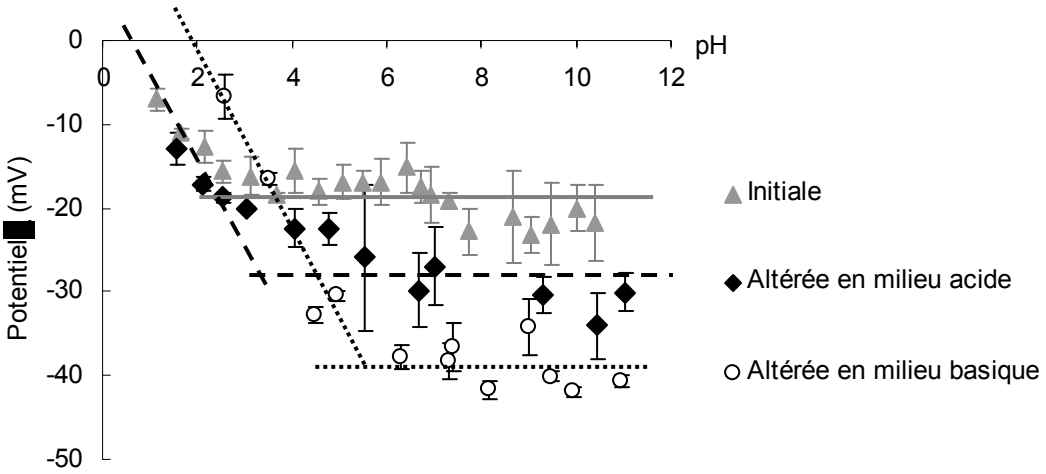


Figure 27 : Effet du traitement d'altération sur l'évolution du potentiel zêta de la fluorapatite en fonction du pH à *I*=0.01M (NaCl).

Le potentiel zêta des échantillons de fluorapatite traités présente la même allure que celui du minéral initial. Le potentiel zêta est négatif sur toute la gamme de pH explorée (1<pH<12) ; il est constant à pH>4 puis augmente linéairement à pH<4.

L'échantillon de fluorapatite traité en milieu acide présente un point isoélectrique analogue à celui observé pour la fluorapatite initiale ($pH_{PIE}\approx1$). Au contraire, le point isoélectrique déterminé sur le matériau altéré en milieu basique est légèrement plus élevé ($pH_{PIE}\approx2$). Cette observation est cependant à nuancer compte tenu des incertitudes expérimentales associées aux valeurs de pH_{PIE}. En effet, pour des raisons expérimentales, le potentiel zêta ne peut pas être mesuré à pH<1. Les points isoélectriques proposés dans cette étude sont donc déduits par extrapolation des courbes de potentiel zêta en fonction du pH à pH<4. Bien que les pH soient mesurés à ± 0.05, les valeurs de pH_{PIE} sont entachées d'une incertitude expérimentale importante, estimée à ± 0.5 unité pH.

Si les points isoélectriques sont sensiblement les mêmes avant et après altération de la fluorapatite, la valeur du potentiel zêta de la fluorapatite mesurée en milieu neutre et basique diffère fortement d'un échantillon à l'autre. Les potentiels zêta mesurés sur les échantillons traités ($\zeta \approx$ -40 mV après altération en milieu basique et $\zeta \approx$ -30 mV après traitement en milieu acide) ont des valeurs plus négatives que celles mesurées sur le matériau initial ($\zeta \approx$ -20 mV).

La valeur du potentiel zêta mesurée après traitement en milieu acide traduit une diminution de la charge de surface qui résulte d'un déficit de charge positive et/ou d'un excès de charge négative en surface. Les analyses spectroscopiques de ce même échantillon témoignent de l'incorporation de protons dans la structure cristalline (figure 22 a) ; l'appauvrissement en calcium par échange ionique Ca^{2+}/H^{+} est donc suivi de la pénétration d'une partie des protons dans le réseau cristallin. Cette pénétration de protons crée un déficit de charge positive en surface et donc un potentiel zêta fortement négatif (figure 26). Ce type de phénomène a déjà été observé sur la forstérite $MgSiO_4$ (Pokrovsky et Schott, 2000) ; comme dans le cas de la fluorapatite, une réaction d'échange ionique (Mg^{2+}/H^{+}) est suivie de la pénétration d'une partie des protons dans le réseau cristallin ce qui se traduit par une valeur plus négative du potentiel zêta.

Dans la littérature, seuls Cases et al., 1989 ont comparé les potentiels zêta d'une apatite carbonatée avant et après altération en milieu acide (HCl 0.5M pendant 1heure). Contrairement aux observations faites dans cette étude sur la fluorapatite, ces auteurs constatent un léger déplacement du point isoélectrique de 3.25 à 2.85, mais aucune différence significative des coordonnées du potentiel zêta minimum (figure 28).

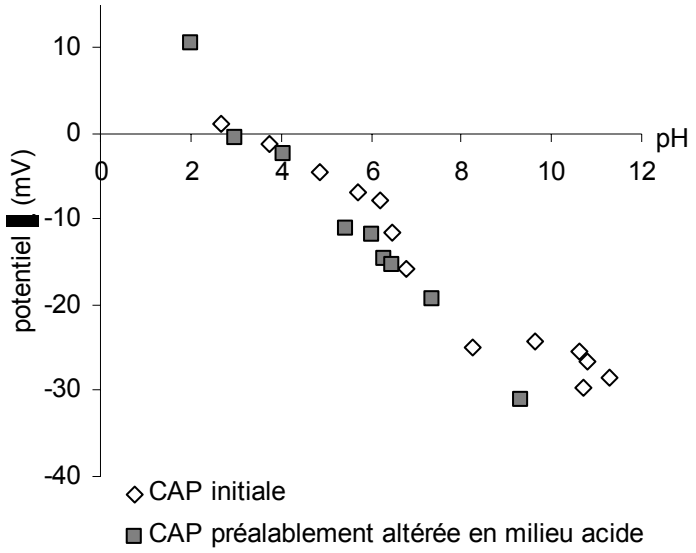


Figure 28 : Effet de l'altération sur l'évolution du potentiel zêta d'une carbonate-apatite (CAP) sédimentaire (origine Abu Tartur, Egypte) en fonction du pH à *I*=0.01M (KCl) (Cases et al., 1989)

Après traitement en milieu basique, la valeur absolue du potentiel zêta est plus forte que celle de la fluorapatite initiale. Le départ préférentiel du fluor, attribué à la présence d'un échange ionique F^{-}/OH^{-}, ne devrait conduire à aucune modification du potentiel zêta puisqu'un anion monovalent est remplacé par un autre anion monovalent. Cependant, les analyses spectroscopiques de ce même échantillon indiquent un appauvrissement de la surface minérale en calcium. Le départ préférentiel du calcium lors de l'altération en milieu acide est attribué à une réaction d'échange ionique Ca^{2+}/H^{+}. En milieu basique, où les protons sont fortement minoritaires, cette libération préférentielle conduit à l'apparition d'un déficit de charge positive et donc à un potentiel zêta fortement négatif (figure 27).

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Le potentiel zêta de la fluorapatite est négatif dans toute la gamme de pH explorée et s'annule pour une valeur de pH proche de 1. C'est le point isoélectrique de la fluorapatite.

Lorsque la force ionique augmente, la valeur absolue du potentiel zêta diminue par compression de la double couche.

Après traitement en milieu acide, le potentiel zêta de la fluorapatite confirme la présence de protons dans la structure cristalline.

3. TITRAGES ACIDO-BASIQUES DE LA SURFACE DE LA FLUORAPATITE

3.1. REPRODUCTIBILITE DES TITRAGES ACIDO-BASIQUES

Afin de tester la reproductibilité des résultats, trois titrages ont été réalisés dans les mêmes conditions pour chacune des forces ioniques étudiées (*I*=0.01M, *I*=0.1M et *I*=0.5M). La figure 29 présente à titre d'illustration la superposition des trois courbes de titrages obtenues à *I*=0.1M. On constate une bonne reproductibilité de la consommation en protons mesurée entre 4<pH<7. A pH>7, les consommations mesurées diffèrent légèrement d'une expérience à l'autre. Dans la suite du rapport, chaque courbe de titrage présentée est la moyenne des trois titrages effectués, à laquelle est associée une erreur de reproductibilité égale à 2σ, avec σ l'écart type calculé entre les différentes valeurs expérimentales.

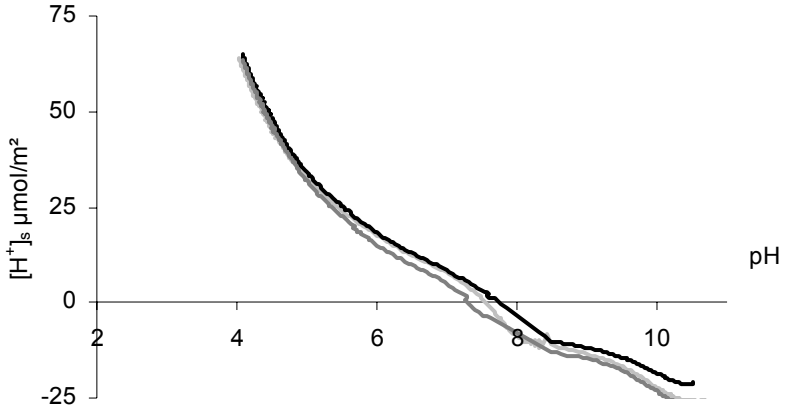


Figure 29 : Consommation en protons par la fluorapatite en fonction de pH au cours de trois titrages acido-basiques à *I*=0.1M (NaCl).

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3.2. EFFET DE LA FORCE IONIQUE ET IDENTIFICATION DU POINT DE CHARGE NULLE

La figure 30 présente l'évolution de la consommation en protons mesurée lors des titrages acido-basiques de la fluorapatite en fonction du pH à différentes forces ioniques (*I*=0.01M, *I*=0.1M et *I*=0.5M). Quelle que soit la force ionique, la consommation en protons par la fluorapatite présente la même évolution : en milieu acide elle est importante (de l'ordre de 60 µmol/m² à pH=4) puis elle diminue régulièrement et devient négative en milieu basique avec une consommation des protons comprise entre -10 et -25 µmol/m² à pH=10. Les courbes de titrages sont superposables entre 6<pH<8, ce qui induit une incertitude importante sur la valeur du point de charge nulle déduit graphiquement de ces données. On rappelle que le point de charge nulle correspond au pH pour lequel la consommation des protons s'annule soit pH_{PCN} = 7.7 ± 0.5. Cette valeur s'inscrit dans le domaine des points de charge nulle publiés pour la fluorapatite (tableau 8) qui sont compris entre 6.8 (Somasundaran, 1968) et 8.2 (Wu et al., 1991). Notons que l'allure de la consommation en protons mesurée à *I*=0.1M entre 7.5<pH<9 suggère la présence d'une contamination de la suspension en carbonates.

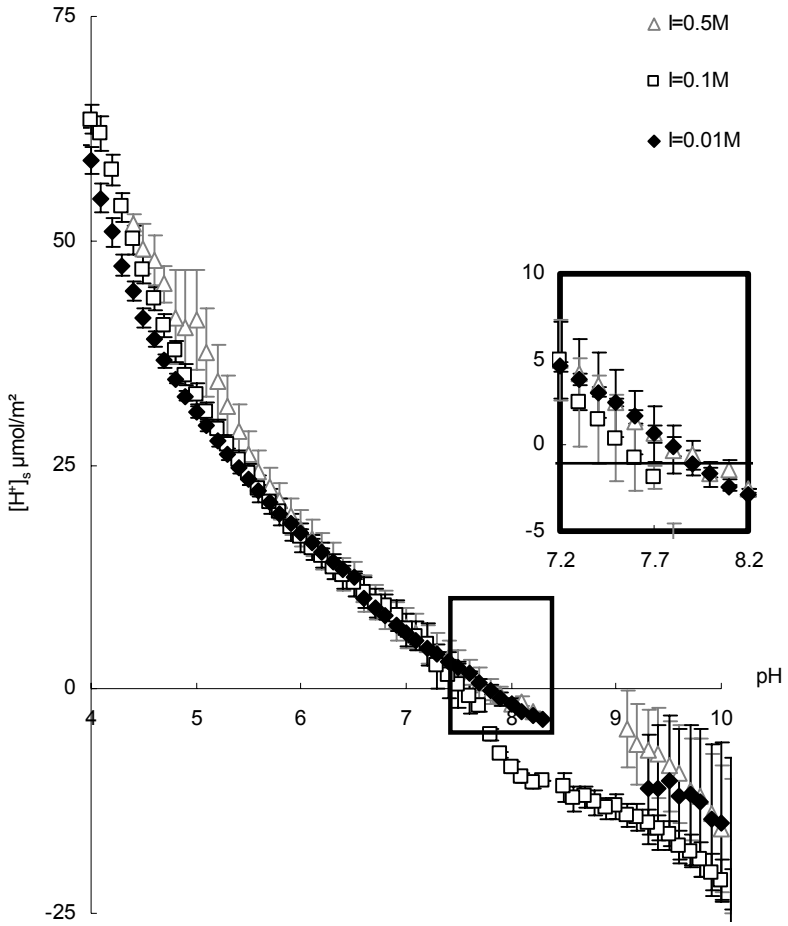


Figure 30 : Comparaison de la consommation en protons mesurée au cours des titrages acido-basiques de la fluorapatite en fonction du pH à *I*=0.01M, *I*=0.1M et *I*=0.5M (NaCl).

Comme mentionné dans le chapitre 3, la consommation en protons lors d'un titrage acido-basique est étroitement dépendante de la nature et de la composition de l'apatite étudiée. On se limitera donc à comparer la consommation en protons mesurée dans cette étude avec celle mesurée par Wu et al., 1991 sur une fluorapatite naturelle hydrothermale, similaire au minéral étudié dans le cadre de ce travail (figure 31). On constate un bon accord entre nos données brutes et celles obtenues par Wu et al., 1991.

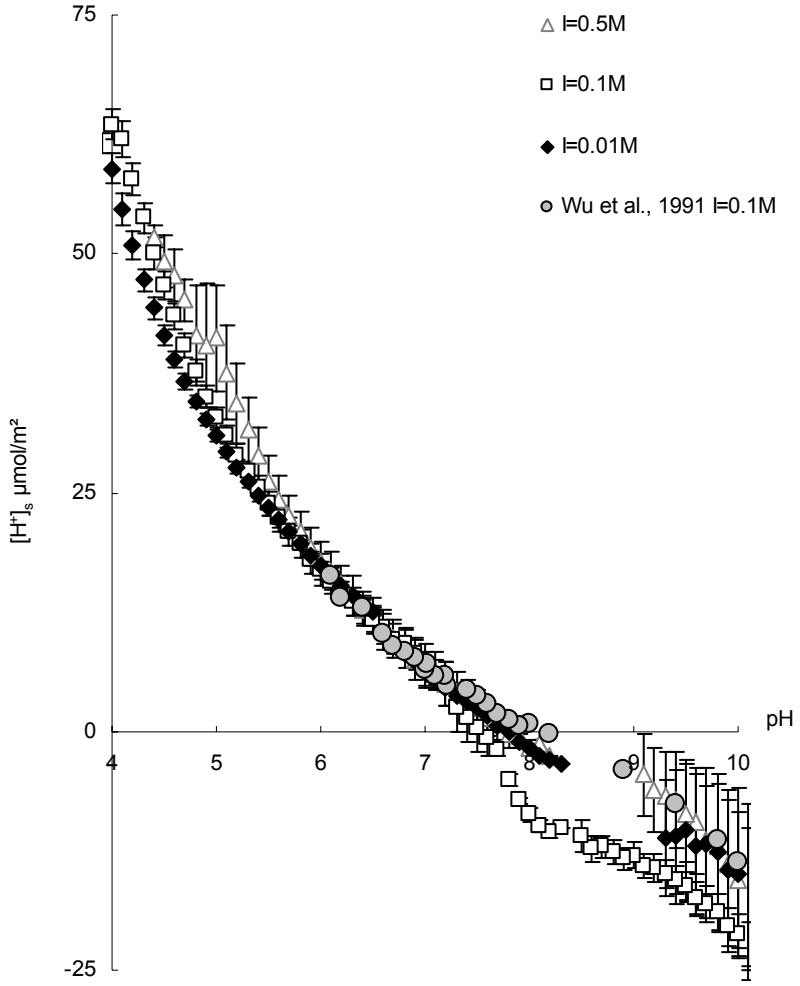


Figure 31 : Consommation des protons par la fluorapatite naturelle en fonction du pH mesurée par titrage acido-basique dans cette étude et par Wu et al., 1991.

A partir de la consommation en protons mesurée, Wu et al., 1991, proposent de rendre compte des propriétés acido-basiques de la fluorapatite à partir d'un modèle de complexation de surface à capacité constante. Celui-ci présume de l'existence de deux sites primaires d'hydratation à la surface de la fluorapatite, notés >P—OH et >Ca—OH, correspondant respectivement aux groupements phosphate et calcium. Ces derniers sont susceptibles de se protoner et se déprotoner suivant :

$$>P—O^- + H^+ = >P—OH \qquad Log(K_{>P—O}) = -6.6 \qquad (74)$$

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

et

$>Ca—OH + H^+ = >Ca—OH_2^+$ $\quad Log(K_{>Ca—O}) = 9.7$ (75).

Wu et al., 1991 proposent une densité de sites de 20.5 µmole/m² soit 12.3 sites/nm². Cette densité surfacique est du même ordre de grandeur que les densités de sites de surface classiquement calculées pour les minéraux : 12 sites/nm² à la surface de la magnésite $MgCO_3$ (Pokrovsky et al., 1999) ; 9.6 sites/nm² à la surface de la brucite $Mg(OH)_2$ (Sverjensky et Sahai, 1996 ; Pokrovsy et Schott, 2004).

Compte tenu de la similitude entre nos courbes de titrages et celle de Wu et al., 1991, un modèle analogue pourrait être proposé. La figure 32 présente une comparaison de la consommation en protons mesurée au cours des titrages acido-basiques de la fluorapatite dans cette étude et par Wu et al., 1991 avec la consommation en protons calculée à partir du modèle de chimie de coordination proposé par Wu et al., 1991.

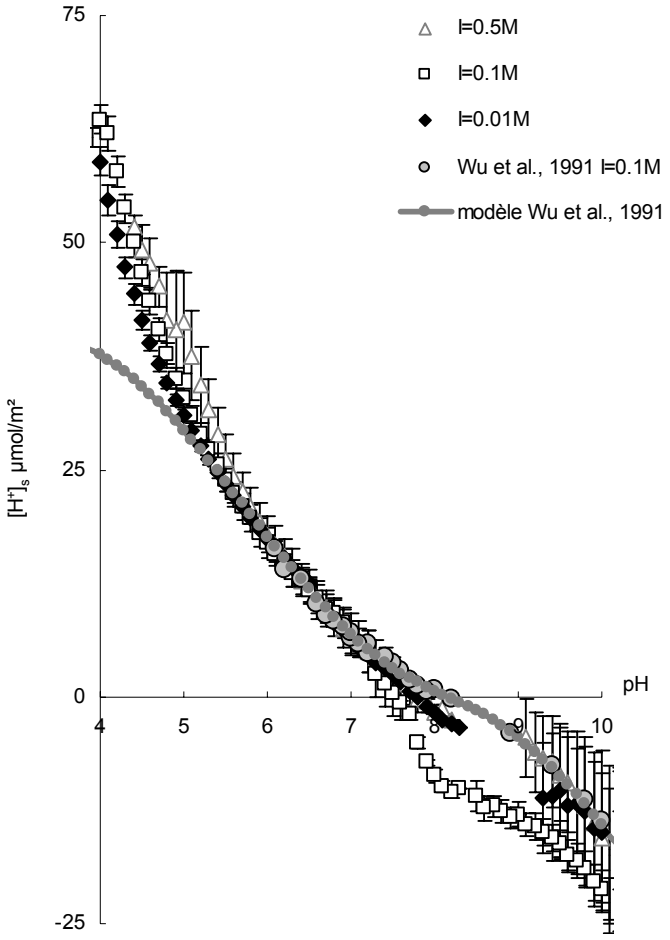


Figure 32 : Comparaison de la consommation en protons mesurée en fonction du pH à différentes forces ioniques dans cette étude et par Wu et al., 1991 avec la consommation en protons calculée à partir du modèle de complexation de surface proposé par Wu et al., 1991 avec *C*=100 F/m².

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

On constate un bon accord entre les données expérimentales et calculées entre 6<pH<10. En revanche, les données acquises dans cette étude en milieu acide (pH<6) diffèrent considérablement de la consommation en protons prédite par le modèle de Wu et al., 1991. Selon Bell et al., 1973 la dissolution perturbe les titrages acido-basiques des apatites en milieu acide.

De plus, le fort écart observé entre le point de charge nulle (pH_{PCN} = 7.7 ± 0.5) et le point isoélectrique (pH_{PIE} = 1 ± 0.5) de la fluorapatite remet en cause la valadité d'un tel modèle. En effet, un tel écart indique que d'autres réactions que la protonation/déprotonation des sites de surface interviennent au cours des titrages. On rappelle que le point de charge nulle, pH_{PCN}, est le pH auquel la charge de surface, quelle que soit son origine, est nulle. L'adsorption des protons et des hydroxyles, mais aussi l'adsorption spécifique des ions présents en solution et les réactions d'échange ionique sont donc susceptibles de participer à cette charge de surface (Parks, 1967 ; Parks, 1990). Le point isoélectrique, déterminé à partir de mesures électrocinétiques, correspond au pH auquel il y a autant d'espèces chargées positivement que d'espèces chargées négativement à la surface du solide. Suivant ces définitions, on comprend bien qu'en absence de réaction d'échange ionique ou d'adsorption spécifique, les point de charge nulle et point isoélectrique sont confondus (Stillings et al., 1995) ; c'est en particulier le cas des oxydes, des hydroxydes et des minéraux carbonatés (Pokrovsky et al., 1999 (a) et (b) ; Pokrovsky et Schott, 1999). A contrario, lorsque le point de charge nulle diffère du point isoélectrique, d'autres réactions que la simple adsorption/désorption de protons et/ou hydroxyles interviennent au cours des titrages. Dans le cas de la fluorapatite, l'écart observé entre pH_{PIE} et pH_{PCN} confirme la présence de réactions d'échange ionique. Ces échanges ioniques ne modifient pas le pH_{PIE} comme observé figure 26, mais contribuent à la consommation des protons par le minéral mesurée lors d'un titrage acido-basique.

De même, Bell et al., 1973 ont observé une perturbation des titrages surfaciques en milieu acide qu'ils attribuent à la dissolution de l'apatite. Selon ces auteurs, la dissolution de l'apatite, importante en milieu acide, contribue à la consommation en protons mesurée par titrage de l'apatite.

Par conséquent, la consommation en protons mesurée au cours d'un titrage ne peut pas être uniquement attribuée à l'adsorption/désorption des protons/hydroxyles sur les sites de surface. Afin de vérifier la validité du modèle proposé par Wu et al., 1991, il apparaît indispensable de s'assurer que la quantité de protons consommés par échange ionique et dissolution de l'apatite est négligeable par rapport à la consommation en protons par adsorption/désorption des sites de surface. Pour cela, un bilan chimique de la consommation en protons pendant un titrage acido-basique a été établi. C'est ce qui fait l'objet de la prochaine section.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3.3. BILAN DE LA CONSOMMATION EN PROTONS AU COURS DES TITRAGES ACIDO-BASIQUES DE LA FLUORAPATITE

Dans le cas de la fluorapatite, la consommation en protons mesurée au cours d'un titrage résulte des réactions de protonation/déprotonation des sites de surface, auxquelles se superposent les réactions d'échange ionique. Par ailleurs, Bell et al., 1973 suggèrent que la dissolution de l'apatite perturbe les titrages acido-basiques en milieu acide. La consommation en protons mesurée lors d'un titrage acido-basique résulte donc au moins de trois processus parallèles :

- l'adsorption,

- la dissolution,

- les réactions d'échange ionique.

On a donc :

$$[H^+]_s = [H^+]_{ads} + [H^+]_d + [H^+]_e \qquad (100)$$

avec $[H^+]_{ads}$ la quantité de protons consommés par adsorption sur les sites de surface, $[H^+]_d$ la quantité des protons consommés par la réaction de dissolution, et $[H^+]_e$ la quantité de protons consommés par échange ionique.

3.3.1. CONSOMMATION DES PROTONS PAR DISSOLUTION

La réaction de dissolution de la fluorapatite s'écrit :

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 = 10\ Ca^{2+} + 6\ PO_4^{3-} + 2\ F^- \qquad (41).$$

Dans ce formalisme, la dissolution ne consomme pas de protons de manière directe. En revanche, l'hydrolyse des espèces libérées consomme des protons. Dans la gamme de pH explorée au cours des titrages (4<pH<10), les espèces calcium et fluor demeurent majoritairement sous la forme Ca^{2+} et F^- et ne participent donc pas à la consommation en protons mesurée. Au contraire, les phosphates libérés par dissolution s'hydrolysent en HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ et H_3PO_4 selon le pH de la solution. Ces réactions d'hydrolyse consomment des protons selon :

$$PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-} \qquad (101),$$

$$PO_4^{3-} + 2\ H^+ = H_2PO_4^- \qquad (102),$$

$$PO_4^{3-} + 3\ H^+ = H_3PO_4 \qquad (103).$$

Dans la gamme de pH explorée lors des titrages acido-basiques, l'espèce H_3PO_4 est toujours négligeable ; la quantité de protons consommés par la dissolution de la fluorapatite et l'hydrolyse des phosphates se limite donc à :

$$\left[H^+\right]_d = \left[HPO_4^{2-}\right] + 2\left[H_2PO_4^-\right] \qquad (104)$$

soit en normalisant par la surface exposée au cours d'un titrage :

$$\left[H^+\right]_d = \frac{1}{S_{\exp}} \times \left(\left[HPO_4^{2-}\right] + 2\left[H_2PO_4^-\right]\right) \quad (105)$$

avec $\left[HPO_4^{2-}\right]$ et $\left[H_2PO_4^-\right]$ les concentrations respectives en HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$. Celles-ci sont calculées à l'aide du code de calculs géochimiques PHREEQC (Parkhurst, 1998) avec la base de données llnl (Johnson et al., 2000), à partir de la quantité totale de phosphates libérés à chaque pH.

La détermination de la quantité de protons consommés par dissolution et hydrolyse des espèces aqueuses exige donc de connaître la quantité de phosphore libéré au cours du titrage acido-basique. Pour cela, des titrages ont été spécifiquement conduits pendant lesquels des prélèvements ont été réalisés à différents pH. Les échantillons ont été filtrés puis analysés. L'analyse du phosphore a permis de quantifier $\left[H^+\right]_d$ selon l'équation (105). Les résultats sont présentés figure 33.

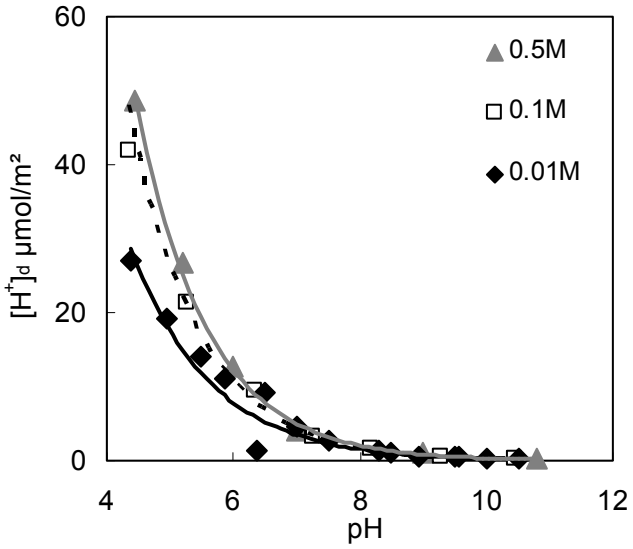


Figure 33 : Quantité de protons consommés par dissolution de la fluorapatite et hydrolyse des espèces aqueuses au cours des titrages acido-basiques en fonction du pH aux différentes forces ioniques testées dans cette étude (*I*=0.5M, *I*=0.1M et *I*=0.01M).

La consommation en protons par dissolution et hydrolyse des phosphates est importante en milieu acide puis diminue considérablement lorsque le pH augmente. Ceci est cohérent d'une part avec la dissolution importante mesurée par Guidry et Mackenzie, 2003 en milieu acide, et d'autre part avec la prédominance de l'espèce $H_2PO_4^-$ (qui consomme deux moles protons par mole de P libéré) jusqu'à pH≈7. On observe par ailleurs, une augmentation de la consommation en protons lorsque la force ionique augmente.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3.3.2. CONSOMMATION DES PROTONS PAR ECHANGE IONIQUE

Comme mentionné précédemment, on suspecte l'existence de deux réactions d'échange ionique conduisant respectivement au départ du calcium et du fluor. Pour vérifier cette hypothèse, on compare (figure 34) les rapports élémentaires $\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solution}$ et $\left(\frac{F}{P}\right)_{solution}$ mesurés en solution au cours des titrages avec les rapports caractéristiques de la stoechiométrie du minéral $\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solide}$ et $\left(\frac{F}{P}\right)_{solide}$.

L'évolution des rapports molaires mesurés en solution présente la même allure quelle que soit la force ionique. Les rapports Ca/P sont systématiquement supérieurs au rapport stoechiométrique. Ceci confirme la libération préférentielle du calcium par rapport au phosphore.

Les rapports $\left(\frac{F}{P}\right)_{solution}$ sont proches de la stoechiométrie de la fluorapatite à 2<pH<10 puis augmente à pH>10 où le rapport $\left(\frac{F}{P}\right)_{solution}$ est compris entre 1 et 2 au lieu de 0.3 comme indiqué par la stoechiométrie du minéral.

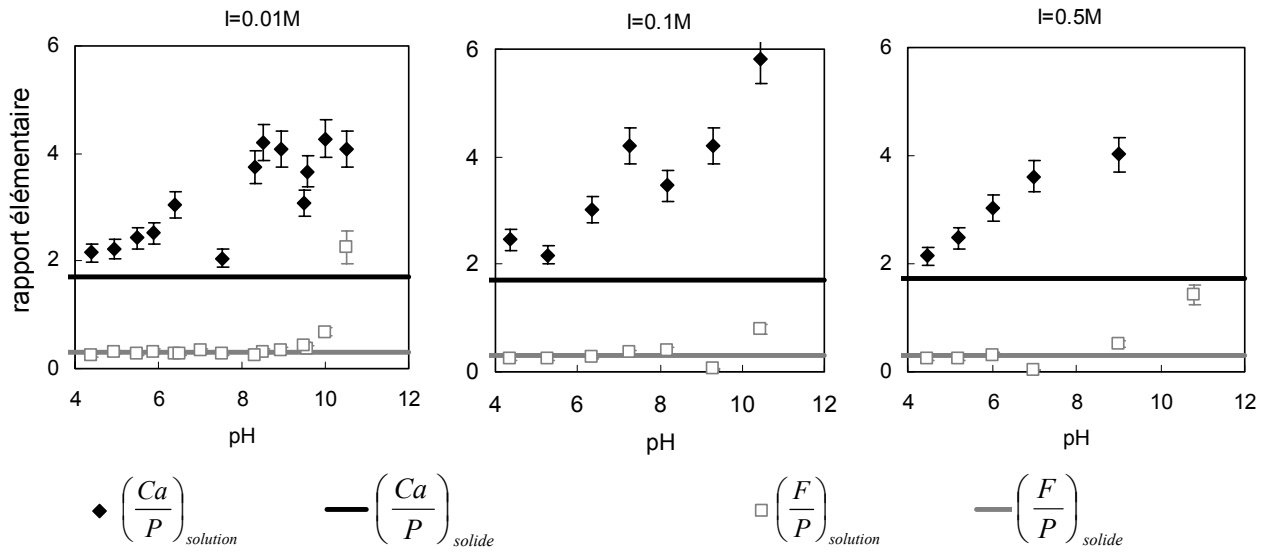


Figure 34 : Comparaison des rapports élémentaires mesurés en solution en fonction du pH au cours des titrages acido-basiques à *I*=0.01M, *I*=0.1M et *I*=0.5M avec les rapports élémentaires caractéristiques de la stoechiométrie de la fluorapatite.

Le phosphore libéré peut être considéré comme "*traceur*" de la dissolution de la fluorapatite puisqu'il ne subit pas d'autres réactions que sa libération par dissolution. La quantité de calcium et de fluor

échangé peut alors être estimée à partir de la différence entre la quantité totale d'éléments libérés et la quantité d'éléments libérés par dissolution stœchiométrie de la fluorapatite. En effet, la dissolution de la fluorapatite est stoechiométrique (cf. chapitre 6) et peut s'écrire :

$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 = 10\ Ca^{2+} + 6\ PO_4^{3-} + 2\ F^-$ (41).

La quantité de calcium échangé $\left[Ca^{2+}\right]_e$ s'écrit donc :

$$\left[Ca^{2+}\right]_e = \left(\left[Ca^{2+}\right] - \frac{10}{6}[P]\right) \quad (106)$$

avec $\left[Ca^{2+}\right]$ la quantité totale de calcium libéré et $[P]$ la quantité totale de phosphore libéré par le minéral. De même, la quantité de fluor échangé $\left[F^-\right]_e$ s'écrit :

$$\left[F^-\right]_e = \left(\left[F^-\right] - \frac{2}{6}[P]\right) \quad (107)$$

Les quantités de calcium et fluor échangés en fonction du pH sont présentées sur la figure 35.

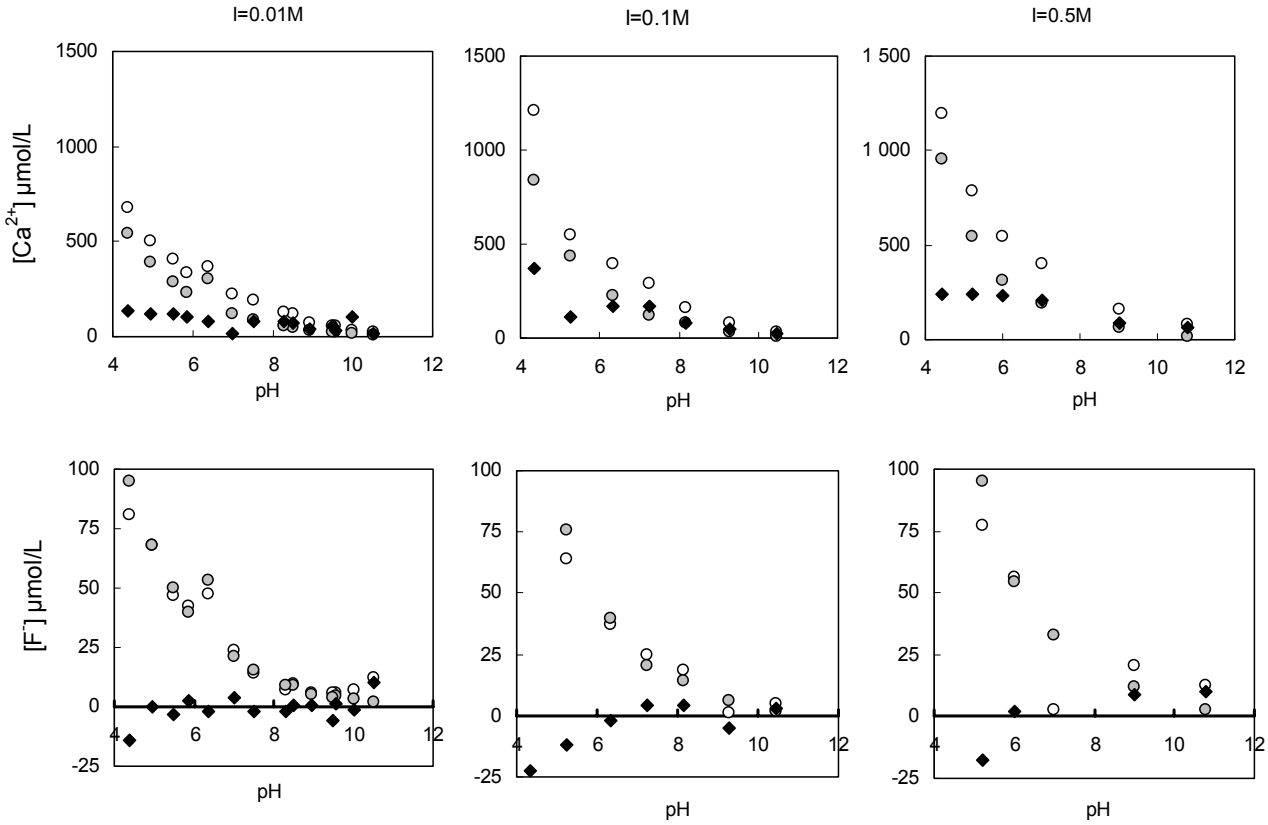


Figure 35 : Quantité totale d'élément libéré (o), quantité d'élément libéré par dissolution stœchiométrique de la fluorapatite (●) et quantité d'élément échangé (♦) en fonction du pH et pour différentes forces ioniques.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

La quantité de calcium échangé diminue lorsque le pH augmente. Ceci confirme que le calcium est libéré préférentiellement par échange ionique Ca^{2+}/H^{+}. Au contraire, la quantité de fluor échangé n'est quantifiable qu'en milieu fortement basique. Cette observation confirme que le départ du fluor résulte d'une réaction d'échange ionique F^{-}/OH^{-}.

De ces échanges ioniques résulte la formation d'une couche superficielle de composition différente de celle du minéral initial. En supposant que ces échanges ioniques libèrent la totalité de l'élément considéré, on peut estimer l'épaisseur de cette couche superficielle à partir de la quantité d'élément échangé. L'épaisseur de la couche superficielle dépourvue en calcium (eCa) augmente lorsque le pH diminue, tandis que l'épaisseur de la couche dépourvue en fluor (eF) augmente lorsque le pH augmente (figure 36). Ceci confirme que l'échange ionique Ca^{2+}/H^{+} est favorisé en milieu acide tandis que l'échange ionique F^{-}/OH^{-} est favorisé en milieu alcalin.

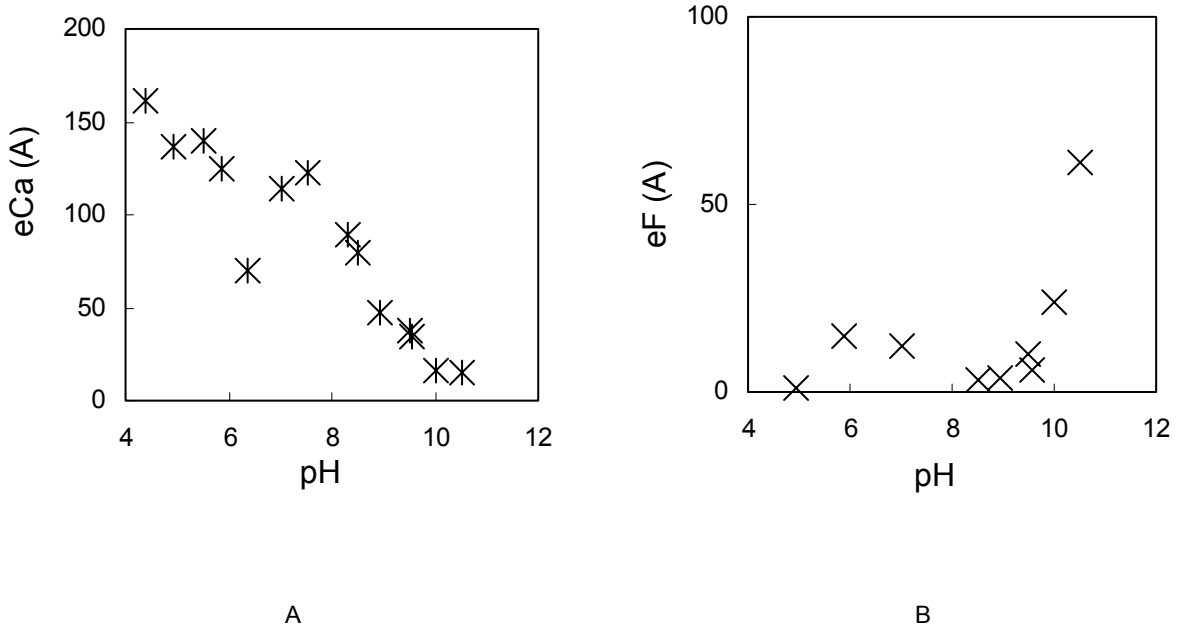


Figure 36 : Evolution de l'épaisseur de la couche superficielle dépourvue de calcium (A) et de fluor (B) en fonction du pH au cours du titrage acido-basique de la fluorapatite à *I*=0.01M.

Notons que la quantité de fluor échangé est négligeable devant la quantité de calcium échangé quel que soit le pH considéré. Par conséquent, l'échange F^{-}/OH^{-} sera négligé dans la quantification des protons consommés par échange ionique au cours d'un titrage acido-basique.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

En combinant l'équation (98) avec l'équation (106), la quantité des protons consommés par échange ionique Ca^{2+}/H^{+} s'écrit donc :

$$\left[H^{+}\right]_{e} = 2 \times \left(\left[Ca^{2+}\right] - \frac{10}{6}\left[P\right] \right) \tag{108}$$

soit en normalisant par rapport à la surface de solide exposée S_{exp} au cours du titrage :

$$\left[H^{+}\right]_{e} = \frac{2}{S_{\exp}} \times \left(\left[Ca^{2+}\right] - \frac{10}{6}\left[P\right] \right) \tag{109}$$

La quantité de protons consommés par échange ionique en fonction du pH au cours des titrages acido-basiques de la fluorapatite est présentée sur la figure 37.

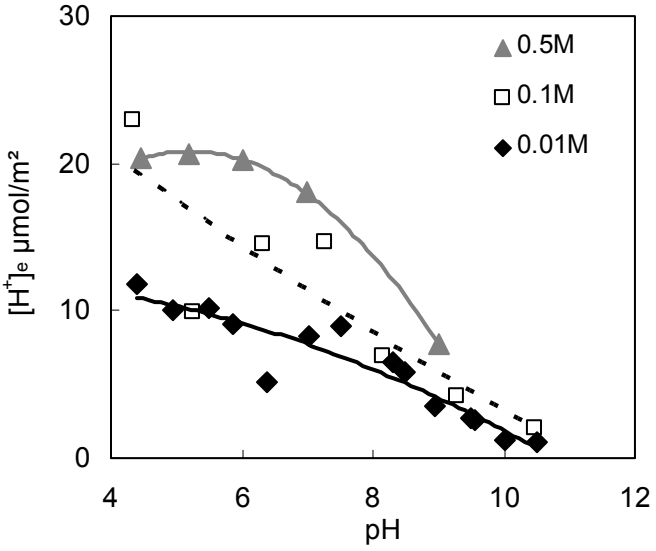


Figure 37 : Quantité de protons consommés par échange ionique Ca^{2+}/H^{+} au cours des titrages acido-basiques de la fluorapatite en fonction du pH et de la force ionique.

La quantité de protons consommés par échange ionique Ca^{2+}/H^{+}, augmente lorsque la force ionique augmente. Ceci suggère que le sodium présent dans l'électrolyte (NaCl) contribue au remplacement du calcium en surface. Bell et al., 1973 et Perrone, 1999 avaient déjà proposé l'existence de cet échange ionique Ca^{2+}/Na^{+} à partir de mesures électrocinétiques mais la présence de cette réaction n'a pas pu être vérifiée à partir des mesures de potentiel zêta réalisées dans cette étude. La quantité des protons consommés par échange ionique est donc vraisemblablement surestimée en particulier à forte force ionique.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3.3.3. CONSOMMATION DES PROTONS PAR ADSORPTION DES SITES SURFACIQUES

La dernière réaction consommant des protons au cours des titrages acido-basiques est l'adsorption/désorption de protons/hydroxyles sur les sites de surface. Celle-ci est déduite de la différence entre la consommation totale en protons et des quantités de protons consommés par hydrolyse des espèces libérées par dissolution de la fluorapatite et échange ionique ; soit à partir de l'équation (100) :

$$\left[H^+\right]_{ads} = \left[H^+\right]_s - \left[H^+\right]_d - \left[H^+\right]_e \qquad (110) ;$$

en combinant les équations (104), (108) et (110), on a :

$$\left[H^+\right]_{ads} = \left[H^+\right]_s - \left(\left[HPO_4^{2-}\right] + 2\left[H_2PO_4^-\right]\right) - 2\times\left(\left[Ca^{2+}\right] - \frac{6}{10}\left[P\right]\right) \qquad (111) \text{ soit}$$

en normalisant par rapport à la surface de solide exposée au cours d'un titrage :

$$\left[H^+\right]_{ads} = \frac{1}{S_{\exp}}\times\left(\left[H^+\right]_s - \left(\left[HPO_4^{2-}\right] + 2\left[H_2PO_4^-\right]\right) - 2\times\left(\left[Ca^{2+}\right] - \frac{6}{10}\left[P\right]\right)\right) \qquad (112).$$

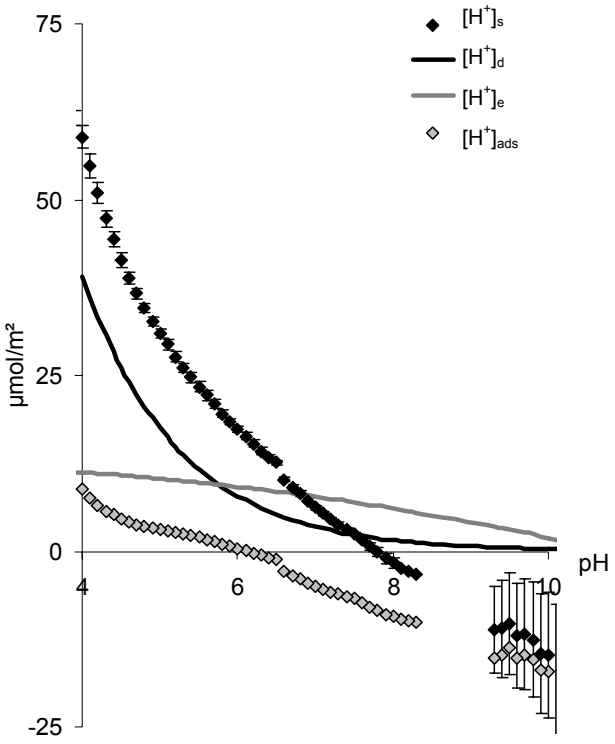
Les consommations en protons par adsorption/désorption des sites de surface calculées à partir de l'équation (112) sont présentées sur la figure 38.

L'incertitude associée à la quantité des protons consommés par adsorption résulte de l'incertitude liée à la reproductibilité des titrages, à laquelle s'ajoute l'incertitude liée aux quantités de protons consommés par dissolution, hydrolyse des espèces aqueuses et échange ionique. Celle-ci peut être estimée à partir de l'erreur expérimentale moyenne (8% environ) commise sur les dosages de calcium et phosphate à partir desquels les corrections $[H^+]_d$ *et* $[H^+]_e$ ont été quantifiées. Ces incertitudes sont importantes ; pour faciliter la lecture des graphiques, celles-ci n'ont pas été représentées sur la figure 38.

A I=0.01M et pH=4, la consommation totale en protons correspond à 60 µmol/m² environ, parmi lesquelles 40 µmol/m² correspondent à la consommation en protons par hydrolyse des espèces libérées par dissolution, et 10 µmol/m² aux protons consommés par échange ionique. La quantité de protons consommés par adsorption/désorption de protons/hydroxyles sur les sites de surface correspond donc environ à 10 µmol/m², soit moins de 20% de la consommation en protons mesurée au cours du titrage. La courbe corrigée ($[H^+]_{ads}$) présente un point de charge nulle plus acide que celui déduit de la consommation totale en protons ($pH_{PCN} \approx 6$). Cette valeur reste néanmoins très différente de la valeur du point isoélectrique de la fluorapatite ($pH_{PIE} \approx 1 \pm 0.5$). Ceci indique que la quantité $[H^+]_{ads}$ calculée ne correspond pas à la seule réaction de protonation/déprotonation des sites de surface. La pénétration de protons dans le réseau cristallin, mise en évidence par spectroscopie infrarouge et mesures électrocinétiques de la fluorapatite traitée en milieu acide, participe vraisemblablement également à la consommation en protons au cours des titrages acido-basiques.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

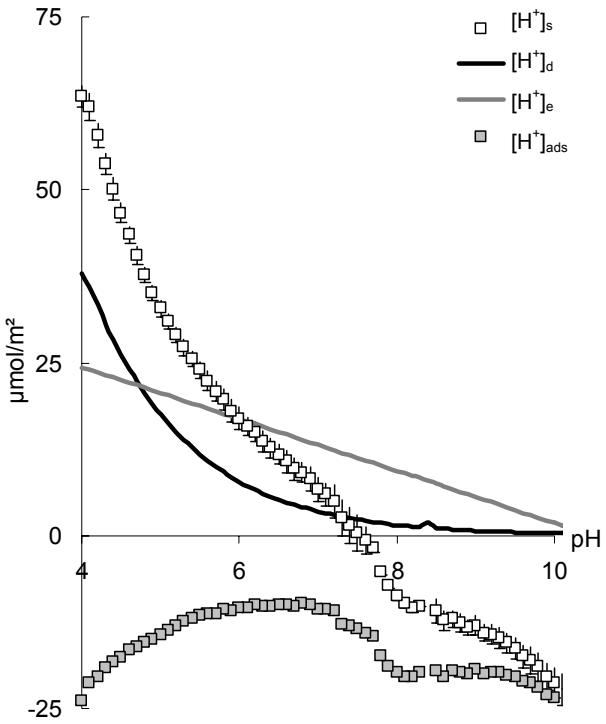
A *I*=0.1 et *I*=0.5M les quantités $[H^+]_d$ *et* $[H^+]_e$ sont du même ordre de grandeur que la consommation totale en protons mesurée au cours des titrages. Il en résulte une incertitude très importante sur la quantité $[H^+]_{ads}$. De plus, la réaction d'échange ionique Ca^{2+}/Na^+ conduit vraisemblablement à surestimer la quantité de protons consommés par échange ionique.



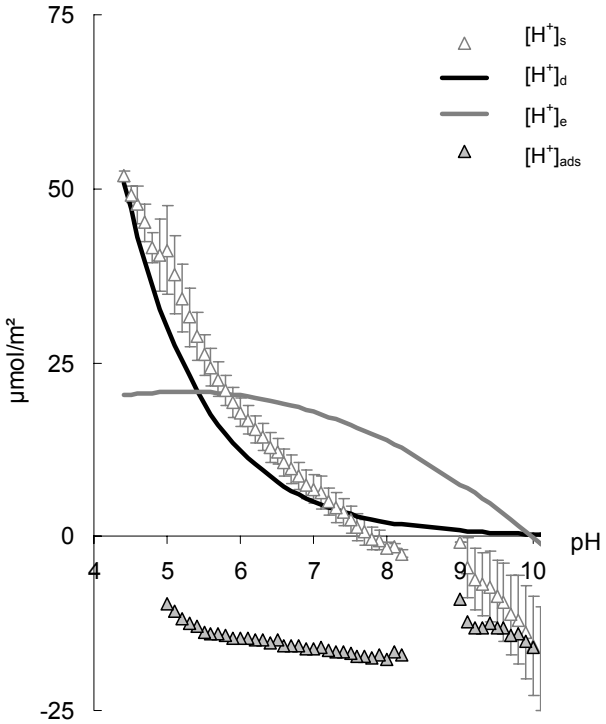
I=0.01M

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006



I=0.1M



I=0.5M

Figure 38 : Bilan de la consommation en protons en fonction du pH lors des titrages acido-basiques de la fluorapatite à différentes forces ioniques.

Le fort écart observé entre le point de charge nulle (pH_{PCN}=7.7± 0.5) et le point isoélectrique (pH_{PIE}=1± 0.5) de la fluorapatite indique que d'autres réactions que la protonation/déprotonation des sites de surface participent à la consommation en protons mesurée au cours des titrages acido-basiques. Un bilan chimique de la consommation en protons montre que celle-ci résulte de plusieurs processus chimiques : dissolution et hydrolyse des espèces aqueuses, échange ionique, adsorption et pénétration des protons. La quantification des ces différentes réactions indique que la quantité de protons consommés par adsorption correspond à moins de 20% de la consommation totale en protons mesurée. Un modèle de complexation de surface capable de rendre compte des propriétés acido-basiques de la fluorapatite ne doit, par définition, considérer que la quantité de protons consommés par adsorption. Aussi la prise en compte de ces différentes réactions est-elle indispensable.

Ceci remet en cause la valadité des modèles de complexation de surface proposés dans la littérature pour rendre compte des propriétés acido-basiques des apatites (Wu et al., 1991 ; Perrone, 1999) dans lesquels la consommation en protons mesurée par titrage a été intégralement attribuée à l'adsorption des sites de surface.

4. CONCLUSION

L'interface fluorapatite/solution a été caractérisée à partir de mesures spectroscopiques, de mesures électrocinétiques et de titrages surfaciques. Un écart de plus de six unités pH entre le point isoélectrique et le point de charge nulle de la fluorapatite a été mis en évidence. Ceci témoigne de l'existence de réactions d'échange ionique. Les caractérisations spectroscopiques et les mesures des éléments libérés en solution par le minéral indiquent que ces échanges ioniques mettent en jeu les protons et hydroxyles de la solution suivant les réactions suivantes :

$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 2x\ H^+ = Ca_{10-x}H_{2x}(PO_4)_6F_2 + x\ Ca^{2+}$

$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + y\ OH^- = Ca_{10}(PO_4)_6F_{2-y}(OH)_y + y\ F^-$.

Ces échanges ioniques conduisent à la formation d'une couche superficielle de composition différente de celle du minéral initial. En milieu acide, cette couche de surface est appauvrie en calcium et enrichie en protons tandis qu'en milieu basique elle est appauvrie en calcium et en fluor.

La consommation en protons mesurée au cours d'un titrage résulte de plusieurs réactions parallèles. La prise en compte et quantification rigoureuse de ces différents processus sont indispensables pour accéder aux paramètres de surface de la fluorapatite (propriétés thermodynamiques et densité de sites). L'établissement d'un bilan chimique de la consommation en protons montre que la dissolution, l'hydrolyse des espèces aqueuses et l'échange ionique Ca^{2+}/H^+ représentent plus de 80 % de la consommation en protons mesurée au cours d'un titrage. La quantification des différents processus

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

permet de déduire la quantité de protons consommés par la surface minérale. Celle-ci est cependant entachée d'une erreur importante compte tenu des fortes corrections effectuées, en particulier à force ionique élevée. Ceci invite à travailler à de plus faibles forces ioniques (I<0.01M) afin de minimiser les quantités de protons consommés respectivement par hydrolyse des espèces libérées par dissolution et par échange ionique. Par ailleurs, afin d'augmenter la proportion des protons consommés par adsorption surfacique, on pourrait envisager de conduire de nouveaux titrages acido-basiques en exposant une surface solide plus importante.

La modélisation des données issues des titrages acido-basiques est généralement effectuée en considérant un modèle de complexation de surface. Ceci permet d'accéder aux différents paramètres de surface (densité de sites et propriétés thermodynamiques) et, dans le cadre de la chimie de coordination, de relier la cinétique de dissolution à la densité de sites surfaciques dont la protonation/déprotonation est le moteur de la dissolution. Cette démarche a été appliquée avec succès aux oxydes et hydroxydes simples (e.g. Pokrovsky et al., 2005), aux silicates (e.g. Pokrovsky et Schott, 1999) et aux carbonates (e.g. Pokrovsky et al., 1999).

Dans le cas de l'apatite, l'existence d'échange ionique rend cette approche plus délicate. Dans la littérature (Wu et al., 1991 ; Perrone, 1999), la consommation de protons mesurée par titrages acido-basiques a été intégralement attribuée à l'adsorption des sites de surfaces. Les modèles de chimie de coordination proposés dans ces études ne peuvent donc pas être utilisés pour rendre compte des propriétés surfaciques de l'apatite. Celles-ci doivent être déterminées à partir de la quantité de protons consommés par la seule protonation/déprotonation des sites de surface. On pourrait donc envisager de déterminer les paramètres de surface de la fluorapatite en modélisant la quantité de protons consommés par la surface minérale ($[H^+]_{ads}$) dans le cadre de la chimie de coordination. Cependant, le point de charge nulle obtenu après correction, diffère toujours du point isoélectrique ce qui indique que d'autres processus devraient être pris en considération. En particulier, les caractérisations spectroscopiques témoignent de l'incorporation de protons dans le réseau cristallin qui conduit à surestimer de la quantité $[H^+]_{ads}$ en milieu acide.

De plus, les modèles de chimie de coordination reposent sur le postulat qu'existent, à la surface du solide, des sites actifs en nombre fini et constant. La mise en évidence du changement de composition de la couche de surface qui se forme lors de l'interaction apatite/solution en fonction du pH, ne permet pas de vérifier ce postulat. Pour ces raisons, la spéciation de surface de la fluorapatite ne peut être déduite des données de titrages.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

CHAPITRE 6 : CINETIQUE DE DISSOLUTION DES MINERAUX APATITIQUES

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

1. INTRODUCTION

La compréhension des mécanismes élémentaires gouvernant la dissolution des matériaux à structure apatitique passe par l'acquisition de données cinétiques dans différentes conditions d'altération.

La connaissance du produit de solubilité des matériaux est indispensable pour évaluer la proximité de l'équilibre thermodynamique dans les expériences de dissolution. Il permet de s'assurer que les vitesses de dissolution mesurées ne sont pas influencées par l'équilibre thermodynamique de la solution vis-à-vis du matériau initial, ou au contraire, d'évaluer l'effet de l'affinité chimique sur la cinétique de dissolution. L'étude de la solubilité de la fluorapatite et de la britholite est présentée dans la première section de ce chapitre. Le second paragraphe est consacré à l'étude de la réaction de dissolution des matériaux à structure apatitique. A ce titre, la stoechiométrie de la réaction, puis la cinétique de dissolution de la fluorapatite naturelle et de la britholite en fonction des conditions d'altération y sont présentées. L'étude de l'effet du pH sur la vitesse de dissolution permet d'accéder à l'ordre de la réaction par rapport au processus de protonation, tandis que l'influence potentielle des éléments présents en solution permet de préciser la nature et les réactions de formation du complexe activé.

A partir de ces différentes observations expérimentales, on propose dans une dernière partie un schéma réactionnel décrivant le mécanisme de dissolution des matériaux à structure apatitique à partir duquel une loi cinétique globale a pu être établie.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.1. MESURES DE SOLUBILITE

2.1.1. SOLUBILITE DE LA FLUORAPATITE NATURELLE

La solubilité des apatites a fait l'objet de nombreux travaux mais reste encore très discutée à l'heure actuelle. A titre d'illustration, le lecteur pourra se référer au tableau 7 (chapitre 3) où est présentée une liste non exhaustive des produits de solubilité publiés pour la fluorapatite et l'hydroxyapatite. Il est bien évident qu'une comparaison directe entre ces valeurs est délicate dans la mesure où l'on est rarement en mesure de remonter au mode de détermination de ces données (calcul thermodynamique, mesure par calorimétrie, mesure par dissolution-précipitation…), au jeu de données brutes, ou aux complexes aqueux et constantes de formation pris en compte dans les calculs d'activités ioniques.

Une des raisons évoquées pour expliquer ces différences, est la dépendance directe de la solubilité des apatites en fonction de leur nature ; cristallinité, défauts structuraux, écarts à la stoechiométrie et modes de formation sont des facteurs influençant en effet fortement les propriétés thermodynamiques des apatites. Viellard et Tardy, 1984 ont par exemple observé des écarts de plus de 30 ordres de grandeur entre le produit de solubilité d'une fluorapatite naturelle (logK=-136.3), synthétique (logK=-119.3), et précipitée (logK=-102.2). Piantone et al., 1997 ont par ailleurs montré que le logarithme du

produit de solubilité d'une fluorapatite varie linéairement avec le taux de substitution phosphate/carbonate avec une pente proche de 10. Enfin, comme le souligne Rakovan, 2002, la cinétique de réaction des phosphates de calcium est lente, ce qui rend la mesure expérimentale de solubilité difficile.

Nous avons mesuré la solubilité de la fluorapatite naturelle en réacteur fermé à 25°C pour différentes valeurs du pH initial. Les conditions expérimentales de ces essais sont récapitulées dans le tableau 21.

Expérience	pH initial	Force ionique I (mol/kg)	milieu	S/V cm^{-1}
B1FAP3	3	0.01	HCl/NaCl	7.6
B2FAP4	4	0.01	HCl/NaCl	7.6
B3FAP5	5	0.01	HCl/NaCl	7.6
BOFAP9	9	0.01	NaOH/HCl	29.7

Tableau 21 : Conditions des expériences de solubilité menées en réacteurs fermés sur la fluorapatite naturelle à 25°C.

Les concentrations aqueuses des éléments libérés par la dissolution du minéral ont été suivies au cours du temps grâce à des prélèvements réguliers. L'évolution des concentrations élémentaires mesurées au cours du temps pour chaque pH est illustrée sur la figure 39. Pendant les premiers temps de la réaction, les concentrations augmentent régulièrement puis tendent vers un état stationnaire où la composition de la solution (pH et concentrations élémentaires) reste constante.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

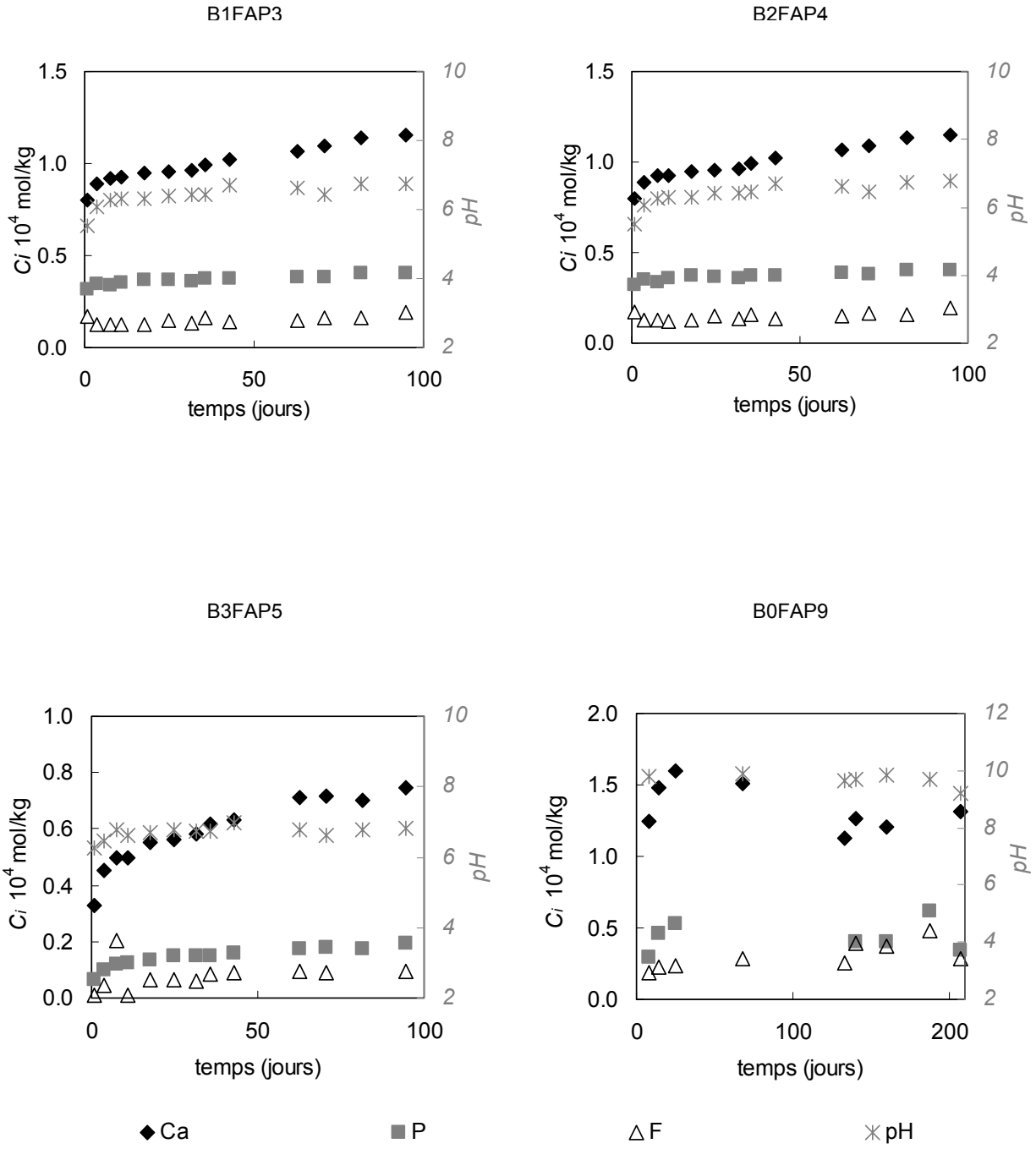


Figure 39 : Evolution du pH et des concentrations des éléments libérés par la fluorapatite en fonction du temps au cours des expériences en réacteurs fermés à 25°C.

A partir des concentrations élémentaires et du pH mesurés à l'état stationnaire de chaque expérience, le produit de solubilité de la fluorapatite peut être déterminé à partir des activités ioniques en solution (eqn. 43). Les résultats sont présentés dans le tableau 22.

Expérience	pH final	Log K_{FAP}
B1FAP3	5.6	-113.1
B2FAP4	6.7	-116.3
B3FAP5	6.7	-119.9
B0FAP9	9.6	-94.6

Tableau 22 : Produits de solubilité calculés à partir des solutions à l'état stationnaire des expériences menées en réacteurs fermés sur la fluorapatite à 25°C.

On constate que les produits de solubilité déterminés à partir des expériences conduites en milieu neutre (B1FAP, B2FAP4 et B3FAP5) sont proches et conduisent à une valeur moyenne du produit de solubilité $LogK_{FAP}$ = -116.4 $\pm$ 3.4.

Cette valeur s'inscrit dans la large gamme des données publiées qui sont comprises entre $LogK_{FAP}$ = -116.3 (Jaynes et al., 1999) et $LogK_{FAP}$ = -142.2 (Robie et al., 1978). La valeur obtenue est en particulier en relativement bon accord avec celles proposées par Jaynes et al., 1999 ($LogK_{FAP}$ = -116.3), Lindsay, 1979 ($LogK_{FAP}$ = -117.8) et Stumm et Morgan, 1996 ($LogK_{FAP}$ = -118). En revanche, l'expérience conduite en milieu basique (B0FAP9) conduit à un produit de solubilité plus élevé.

La figure (40) illustre l'évolution des rapports élémentaires $\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solution}$ et $\left(\frac{F}{P}\right)_{solution}$ mesurés en solution dans chaque expérience en fonction du temps. A l'exception de l'expérience B1FAP3, les rapports $\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solution}$ et $\left(\frac{F}{P}\right)_{solution}$ mesurés à l'état stationnaire sont supérieurs aux valeurs caractéristiques de la stœchiométrie de la fluorapatite.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

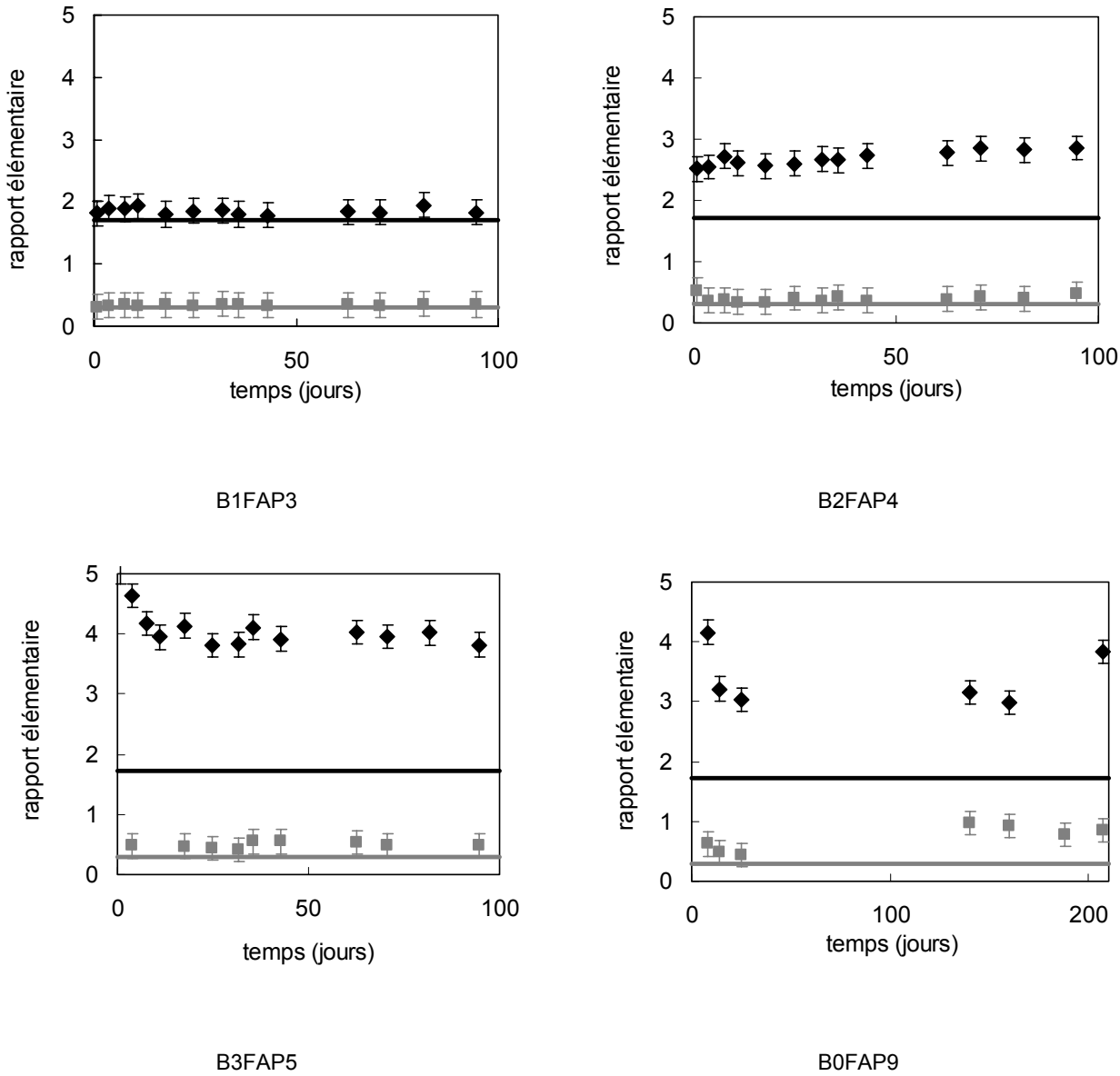


Figure 40 : Comparaison des rapports élémentaires $\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solution}$ (♦) et $\left(\frac{F}{P}\right)_{solution}$ (■) mesurés en solution au cours des expériences en réacteurs fermés avec les rapports stœchiométriques de la fluorapatite $\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solide}$ ( ) et $\left(\frac{F}{P}\right)_{solide}$ ( ). —

Les écarts observés entre les rapports élémentaires mesurés en solution et les rapports stœchiométriques témoignent donc de la libération préférentielle du calcium et du fluor par rapport au phosphore. Ceci confirme la présence des échanges ioniques mis en évidence au cours des titrages acido-basiques (cf. chapitre 5). La stœchiométrie des solutions est alors représentative de la

composition de la couche de surface qui résulte de ces échanges ioniques. Les rapports élémentaires mesurés en solution indiquent que la stoechiométrie de la couche superficielle varie selon les conditions d'altération. Les produits de solubilité mesurés dans ces expériences correspondent à la solubilité apparente de la couche de surface qui évolue en fonction du pH d'altération. Ceci est illustré sur la figure 41 où sont présentés les produits de solubilité déterminés respectivement dans cette étude et par Harouyia, 2005 sur le même lot de fluorapatite en fonction du pH. On constate que la couche superficielle est d'autant plus soluble que le pH augmente.

Levinskas et Neuman, 1955 avaient déjà proposé qu'un produit de solubilité unique ne puisse pas gouverner la solubilité des apatites. Selon eux, la surface d'une apatite immergée présente une composition différente de celle du matériau initial et variable selon les conditions d'altération et qui gouverne le comportement à l'altération du minéral. De même Nancollas, 1984 suggère qu'une couche superficielle se développe à la surface de l'hydroxyapatite et gouverne ses propriétés de solubilité en milieu acide (pH<5).

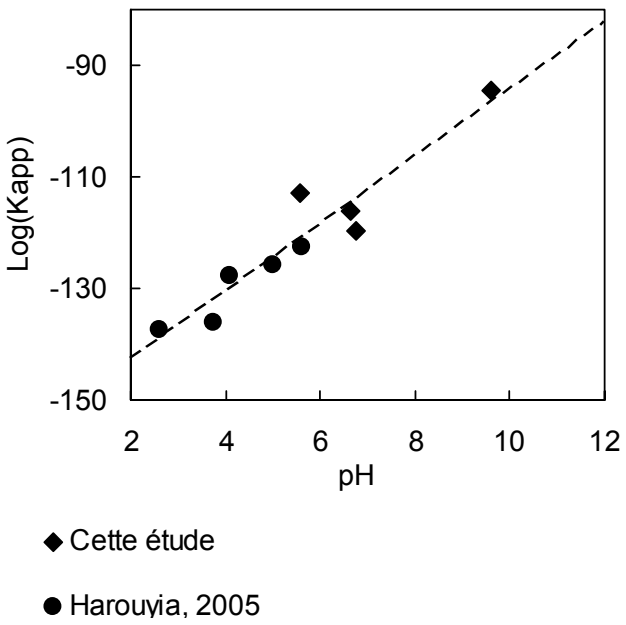


Figure 41 : Evolution des produits de solubilité apparents mesurés sur la fluorapatite naturelle à 25°C en réacteurs fermés en fonction du pH.

La solubilité mesurée dans ces expériences correspond à la solubilité apparente de la couche superficielle formée par échange ionique qui constitue le minéral réactif et gouverne les processus d'interaction apatite-solution. Sa composition et sa solubilité évoluent en fonction du pH d'altération.

L'état de saturation des solutions expérimentales à l'état stationnaire a été calculé avec le code de calculs géochimiques PHREEQC (Parkhurst, 1998). Les constantes thermodynamiques prises en

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

compte dans ces calculs sont issues de la base de donnée llnl (Johnson et al., 2000) auxquelles ont été ajoutées la valeur du produit de solubilité l'hydroxyapatite déterminée par Stumm et Morgan, 1996 et celles des phosphates de calcium proposés comme précurseurs de précipitation de l'apatite. En effet, dans la plupart des cas, la précipitation de l'apatite est précédée de la précipitation d'autres phosphates de calcium, moins stables, qui se transforment ensuite en apatite (Rakovan, 2002). De nombreux auteurs ont proposé que le précurseur de l'apatite précipitée est un phosphate de calcium amorphe (ACP) (Eanes et al., 1966 ; Brecevic et Furedi-Milhofer, 1972 ; Termine et al., 1970) ; d'autres ont suggéré que la formation de phosphate octacalcique OCP (Brown, 1966) précédait la précipitation de l'apatite ; enfin les phosphates tricalcique TCP (Eanes et al., 1966) et dicalcique DCP (Francis et Web, 1971) ont également été proposés. Les produits de solubilité de ces phases utilisés dans les calculs sont présentés dans le tableau 23.

Nom		Equation	Log K	Référence
Hydroxyapatite	(HAP)	$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2 = 10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^-$	-114	Stumm et Morgan, 1996
Fluorite		$CaF_2 = Ca^{2+} + 2F^-$	-10.04	Johson et al., 2000
Brushite		$CaHPO_4,2H_2O = Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2\ H_2O$	6.55	Johson et al., 2000
Portlandite		$Ca(OH)_2 + 2H^+ = Ca^{2+} + 2H_2O$	22.55	Johson et al., 2000
Phosphate de calcium amorphe	(ACP)		variable	Valsami-Jones, 2001
Phosphate octacalcique	(OCP)	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4,5H_2O = 8Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + H^+ + 5H_2O$	-93.8	Stumm et Morgan, 1996
Phosphate tricalcique	(TCP)	$Ca_3(PO_4)_2 + 2H^+ = 3Ca^{2+} + 2HPO_4^{2-}$	-7.96	Wagman et al., 1982
Phosphate dicalcique anhydre	(DCPA)	$CaHPO_4 = Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$	-6.7	Wagman et al., 1982
Phosphate dicalcique dihydraté	(DCPD)	$CaHPO_4,2H_2O = Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2H_2O$	-6.6	Wagman et al., 1982

Tableau 23 : Produits de solubilité des phosphates de calcium utilisés pour calculer l'état de saturation des solutions expérimentales à 25°C.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Les indices de saturation obtenus pour chacune de ces phases sont présentés dans le tableau 24. Dans les expériences B1FAP3, B2FAP4 et B3FAP5, aucune phase secondaire n'est susceptible de précipiter.

Au contraire, dans l'expérience conduite en milieu basique (B0FAP9), les calculs indiquent qu'à l'état stationnaire, certaines phases secondaires sont susceptibles de se former : hydroxyapatite et TCP présentent en effet un indice de saturation positif. La précipitation d'hydroxyapatite n'est possible qu'à haute température et sa formation n'est pas possible dans nos conditions expérimentales. Bien qu'on ne puisse pas exclure la précipitation de phosphate tricalcique (TCP) au cours de l'expérience B0FAP9, aucune précipitation n'a pu être mise en évidence dans cet essai que soit visuellement dans l'enceinte du réacteur ou par microscopie électronique à balayage.

	FAP	HAP	Fluorite	Brushite	Portlandite	TCP	OCP	DCPA	DCPD
B1FAP3	5.0	-8.0	-1.2	-15.1	-14.7	-1.3	-15.8	-1.8	-1.9
B2FAP4	1.7	-7.3	-3.8	-15.9	-13.4	-1.5	-17.8	-2.6	-2.7
B3FAP5	-1.7	-9.9	-4.6	-16.3	-13.4	-2.4	-20.4	-3.1	-3.2
B0FAP9	23.6	19.7	-3.0	-15.3	-7.4	5.5	-2.7	-2.1	-2.2

Tableau 24 : Indices de saturation (Log(Q/K)) des solutions à l'état stationnaire des expériences de solubilité conduites en réacteurs fermés sur la fluorapatite à 25° vis-à-vis des phosphates de calcium.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.1.2. SOLUBILITE DE LA BRITHOLITE SYNTHETIQUE

Aucune donnée thermodynamique n'est disponible sur la britholite. Des expériences en réacteur fermé ont donc été conduites sur ce matériau. Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau 25.

Expérience	pH initial	Force ionique I (mol/L)	milieu	S/V cm-1
B4BRI3	3	0.01	HCl/NaCl	2.1
B5BRI4	4	0.01	HCl/NaCl	2.1
B6BRI5	5	0.01	HCl/NaCl	2.1

Tableau 25 : Conditions des expériences de solubilité menées en réacteurs fermés sur la britholite à 25°C.

La concentration en fluor n'a pas pu être déterminée et celle en néodyme s'est avérée inférieure aux limites de détection de l'appareillage (Nd<10^{-12}mol/kg). La teneur en néodyme est donc inférieure aux concentrations des autres constituants de la britholite de plusieurs ordres de grandeur. Ceci indique l'incorporation du néodyme dans une phase secondaire. La figure 42 présente l'évolution des concentrations en Ca, P, Si et du pH mesurés en fonction du temps au cours de ces expériences.

Les concentrations en Ca, P et Si augmentent jusqu'à 50 jours environ où elles atteignent une valeur constante. Lorsque cet état stationnaire est atteint, les rapports élémentaires $\left(\frac{Si}{Ca}\right)_{solution}$ tendent vers des valeurs proches de la stœchiométrie du matériau. Au contraire, le rapport $\left(\frac{P}{Ca}\right)_{solution}$ mesuré en solution est systématiquement légèrement inférieur au rapport $\left(\frac{P}{Ca}\right)_{solide}$ caractéristique de la stoechiométrie de la britholite.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

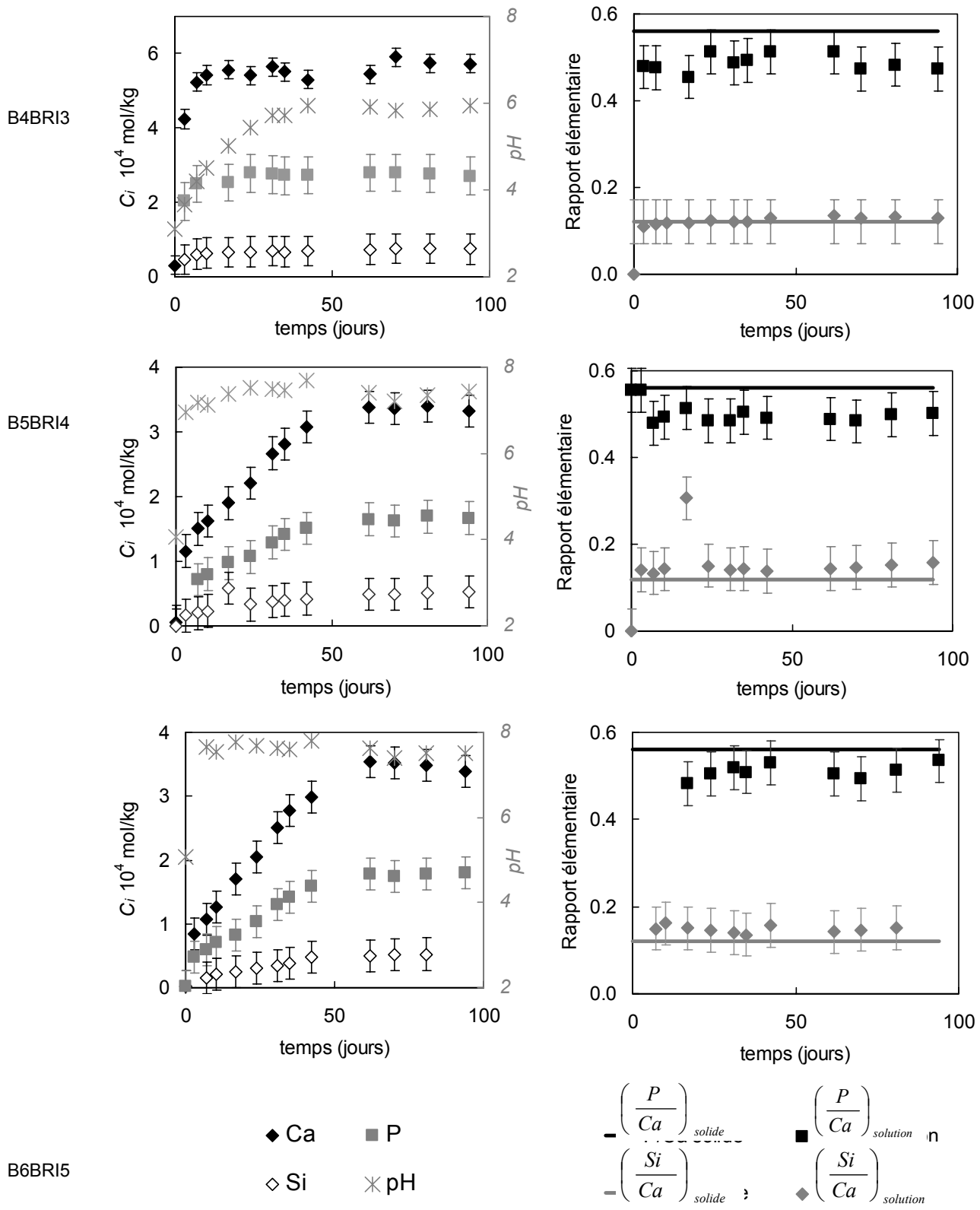


Figure 42 : Evolution du pH et des concentrations des éléments libérés par la britholite en fonction du temps au cours des expériences en réacteurs fermés à 25°C et comparaison des rapports élémentaires mesurés en solution avec les rapports stœchiométriques de la britholite.

L'observation au microscope électronique à balayage des poudres altérées a révélé la présence systématique de précipités sous forme de baguettes (figure 43).

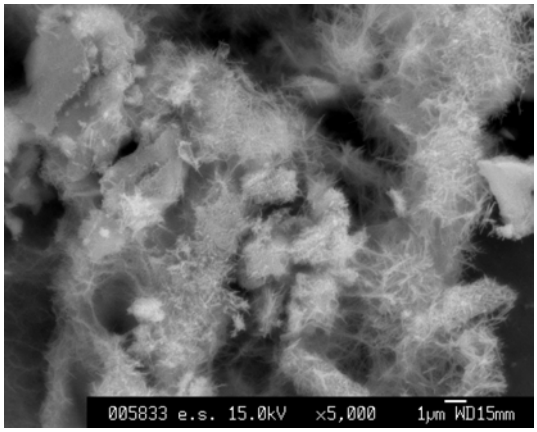


Figure 43 : Cliché MEB de la britholite altérée en réacteur fermé (expérience B4BRI3) faisant apparaître une multitude de baguettes.

L'analyse par spectrométrie dispersive en énergie (EDS) des précipités indique une forte teneur en néodyme et phosphore. Ceci suggère que la phase précipitée est un phosphate de néodyme.

La formation de phosphates de terres rares a déjà été observée pendant la dissolution d'apatite (Banfield et Eggleton, 1989 ; Köhler et al., 2005), de monazite et xenotime (Braun et al., 1998), de granites (Sawka et al., 1986 ; Taunton et al., 2000 (a et b)), de phosphate di phosphate de thorium dopés en terres rares (Robinson et al., 2002) et de verres nucléaires (Buck et Bates, 1999). Les phosphates de terres rares présentent en effet une très faible solubilité. Ils peuvent cristalliser sous différentes formes. Les orthophosphates de terre rare ($REEPO_4$) les plus abondants sont la monazite qui présente une structure monoclinique, et le xenotime à structure téragonale. Les terres rares légères (La, Ce, Pr, Nd, Pm, …) ont tendance à cristalliser dans une structure monoclinique, alors que les terres rares plus lourdes (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, …) précipitent dans une structure tétragonale. Des phosphates de terres rares hydratés ont également été rapportés (Boatner, 2002) tels que les rhabdophanes $REE(PO_4).nH_2O$, dont la structure hexagonale incorpore les terres rares légères (REE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb) ou les weinschenkites $REE(PO_4).2H_2O$ qui incorporent les terres rares lourdes (REE = Dy, Er, Yb, Lu). Le phosphate de néodyme est donc susceptible de précipiter sous forme de monazite ($NdPO_4$) ou de rhabdophane ($NdPO_4.nH_2O$). D'une manière générale, les rhabdophanes précipitent à basse température alors que les monazites exigent des conditions de température plus importantes pour se former. Clavier, 2004 a montré que la température de transition augmente lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue : 95°C pour le lanthane, 110°C pour le cérium et 135°C pour le praséodyme. Dans les expériences conduites dans ce travail (25°C), la phase susceptible de se former est donc le rhabdophane $Nd(PO_4).nH_2O$. Ceci est confirmé par la morphologie des précipités observés par microscopie électronique à balayage. La forme "baguette" est en effet caractéristique des rhabdophanes plutôt que des monazites dont les cristaux sont hexagonaux (Poitrasson et al., 2004). De plus, la faible solubilité de ce composé dans la gamme de pH étudiée (Liu

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

et Byrne, 1997) est en accord avec les très faibles concentrations en néodyme ([Nd]<10^{-12} mol/kg) et les faibles concentrations en phosphore mesurées dans nos solutions expérimentales.

Nd-monazite

Nd-rhabdophane

Figure 44 : Photographie de cristaux de phosphate de néodyme en structure monoclinique (monazite) et hexagonale (rhabdophane).

La précipitation d'un phosphate de néodyme indique que la solution est à l'équilibre vis-à-vis de cette phase. Cependant, la présence de rhabdophane n'implique pas que l'équilibre vis-à-vis de la britholite ne soit pas atteint. En effet, la règle des phases de Gibbs-Duhem stipule que dans tout système composé de *c* constituants indépendants répartis en φ différentes phases en équilibre, la variance *v* s'écrit $v=c+2-\varphi$. Dans le cas présent, on a $c=7$ (deux phases solides, 5 espèces aqueuses), et $\varphi=3$ (la phase aqueuse et les deux phases solides). La variance vaut donc $v=6$. A pression et température fixes, on a $v=4$ c'est-à-dire que l'on peut fixer librement quatre variables : le pH, $SiO_{2\ aq}$, Ca^{2+}_{aq} et $PO_4^{3-}_{aq}$ par exemple. La règle des phases étant respectée, le rhabdophane de néodyme et la britholite peuvent être à l'équilibre simultanément.

Les produits de solubilité ont été calculés à partir des activités ioniques en solution, comme "*produit de solubilité total*" (eqn. 60), en supposant que la composition de la britholite au néodyme demeure invariante jusqu'à l'atteinte de l'équilibre (Thorstenson et Plummer, 1977). Pour cela, les concentrations en fluor et néodyme doivent être estimées. Le fluor a été supposé stœchiométrique vis-à-vis du calcium tandis que le néodyme a été supposé à l'équilibre vis-à-vis du rhabdophane de néodyme (Liu et Byrne, 1997). Les résultats sont présentés dans le tableau 26.

Expérience	pHfinal	Log K_{BRITHO}
B4BRI3	5.9	-90
B5BRI4	7.3	-79
B6BRI5	7.5	-78

Tableau 26 : Produits de solubilité calculés à partir des solutions à l'état stationnaire des expériences menées en réacteurs fermés sur la britholite à 25°C.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Les produits de solubilité déterminés à partir des expériences B4BRI3, B5BRI4, B6BRI5 sont relativement proches. Leur évolution en fonction du pH (figure 45) suggère que, comme pour la fluorapatite, les produits de solubilité calculés sont représentatifs de la solubilité de la couche superficielle formée par échange ionique. Bien que les rapports élémentaires mesurés en solution indiquent que la stoechiométrie de cette couche de surface diffère peu de celle de la britholite initiale, celle-ci est d'autant plus soluble que le pH augmente.

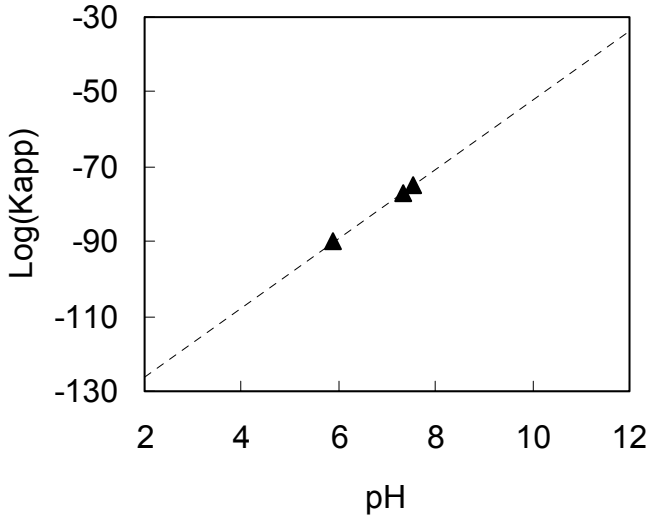


Figure 45 : Evolution des produits de solubilité apparents mesurés sur la britholite à 25°C en réacteurs ouverts en fonction du pH.

Les solubilités de la fluorapatite naturelle et de la britholite ont été mesurées en réacteurs fermés à 25°C. A l'état stationnaire des expériences conduites sur la fluorapatite, la stoechiométrie des solutions diffère de celle du minéral initial. La composition de la solution est représentative de la stoechiométrie de la couche de surface qui varie selon les conditions d'altération. De même, les produits de solubilités calculés sont représentatifs de la solubilité de la couche superficielle qui est d'autant plus soluble que le pH augmente.

De même, les produits de solubilité déterminés pour la britholite augmentent lorsque le pH augmente. Comme pour la fluorapatite, la solubilité apparente est représentative de la couche superficielle formée aux premiers instants de la réaction de dissolution. Les expériences menées en réacteurs fermés sur la britholite synthétique ont permis par ailleurs de mettre en évidence la précipitation du néodyme. Les minéraux secondaires contrôlant la mobilité des métaux lourds (Koppi et al., 1996), une attention tout particulière a été portée à l'identification de cette phase. La morphologie des cristaux et la solubilité de ceux-ci indiquent qu'il s'agit de rhabdophane $Nd(PO_4).nH_2O$.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.2. CINETIQUE DE DISSOLUTION DES MATERIAUX A STRUCTURE APATITIQUE

Afin de préciser le mécanisme de dissolution des matériaux à structure apatitique, la cinétique de dissolution de ceux-ci doit être évaluée dans différentes conditions d'altération. Dans ce but, la stœchiométrie de la dissolution de la fluorapatite et de la britholite a été caractérisée. L'effet du pH sur la vitesse de dissolution de la fluorapatite et de la britholite a ensuite été investigué. L'état de saturation des solutions a été calculé afin d'évaluer la proximité de l'équilibre thermodynamique. Enfin, l'effet potentiel de la présence de calcium, fluor ou phosphate dans la solution d'altération sur la cinétique de dissolution des matériaux à structure apatitique a été étudié.

2.2.1. STŒCHIOMETRIE DE LA REACTION DE DISSOLUTION

La stoechiométrie de la réaction de dissolution peut être appréhendée par l'étude des rapports molaires des éléments libérés. Il est bien évident que l'étude des rapports élémentaires en solution exige de normaliser les concentrations aqueuses par rapport à un élément qui puisse être considéré comme "*traceur*" de la dissolution. Ce dernier ne doit donc ni participer à une réaction d'échange ionique, ni être incorporé dans une phase secondaire.

Dans le cas de la fluorapatite, l'élément considéré comme "*traceur*" de la réaction de dissolution est le phosphore. La figure 46 – A présente donc l'évolution des rapports élémentaires $\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solution}$ et $\left(\frac{F}{P}\right)_{solution}$ en fonction du temps au cours d'une expérience de dissolution menée en milieu acide et leur comparaison avec les rapports élémentaires caractéristiques de la stoechiométrie de la fluorapatite $\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solide}$ et $\left(\frac{F}{P}\right)_{solide}$.

Aux premiers instants de la dissolution de la fluorapatite naturelle, la solution présente des rapports $\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solution}$ et $\left(\frac{F}{P}\right)_{solution}$ supérieurs aux valeurs stœchiométriques. Lorsque la dissolution progresse, les rapports élémentaires mesurés en solution diminuent et tendent vers une valeur proche de la stœchiométrie du minéral.

Dans le cas de la britholite, la précipitation de phosphate de néodyme mise en évidence dans les expériences en réacteurs fermés ne permet pas de considérer le phosphore comme "*traceur*" de l'altération. Le silicium n'est pas susceptible de participer à des échanges ioniques puisqu'il occupe les mêmes sites cristallographiques que le phosphore qui constituent le squelette de la structure apatitique. De plus, les phases silicatées pouvant se former à basse température sont fortement solubles. Pour ces raisons, nous avons choisit le silicium pour tracer la dissolution de la britholite. La figure 46 - B présente donc l'évolution temporelle des rapports élémentaires $\left(\frac{Ca}{Si}\right)_{solution}$, $\left(\frac{F}{Si}\right)_{solution}$ et $\left(\frac{P}{Si}\right)_{solution}$ mesurés en solution que l'on compare avec les rapports caractéristiques de la stoechiométrie du

minéral. Le rapport $\left(\frac{Ca}{Si}\right)_{solution}$ mesuré aux premiers instants de la réaction est supérieur à la valeur caractéristique du minéral. Le rapport $\left(\frac{F}{Si}\right)_{solution}$ augmente régulièrement puis tend vers une valeur proche de la stœchiométrie de la britholite. A l'état stationnaire, le rapport $\left(\frac{P}{Si}\right)_{solution}$ est inférieur à la stœchiométrie du minéral.

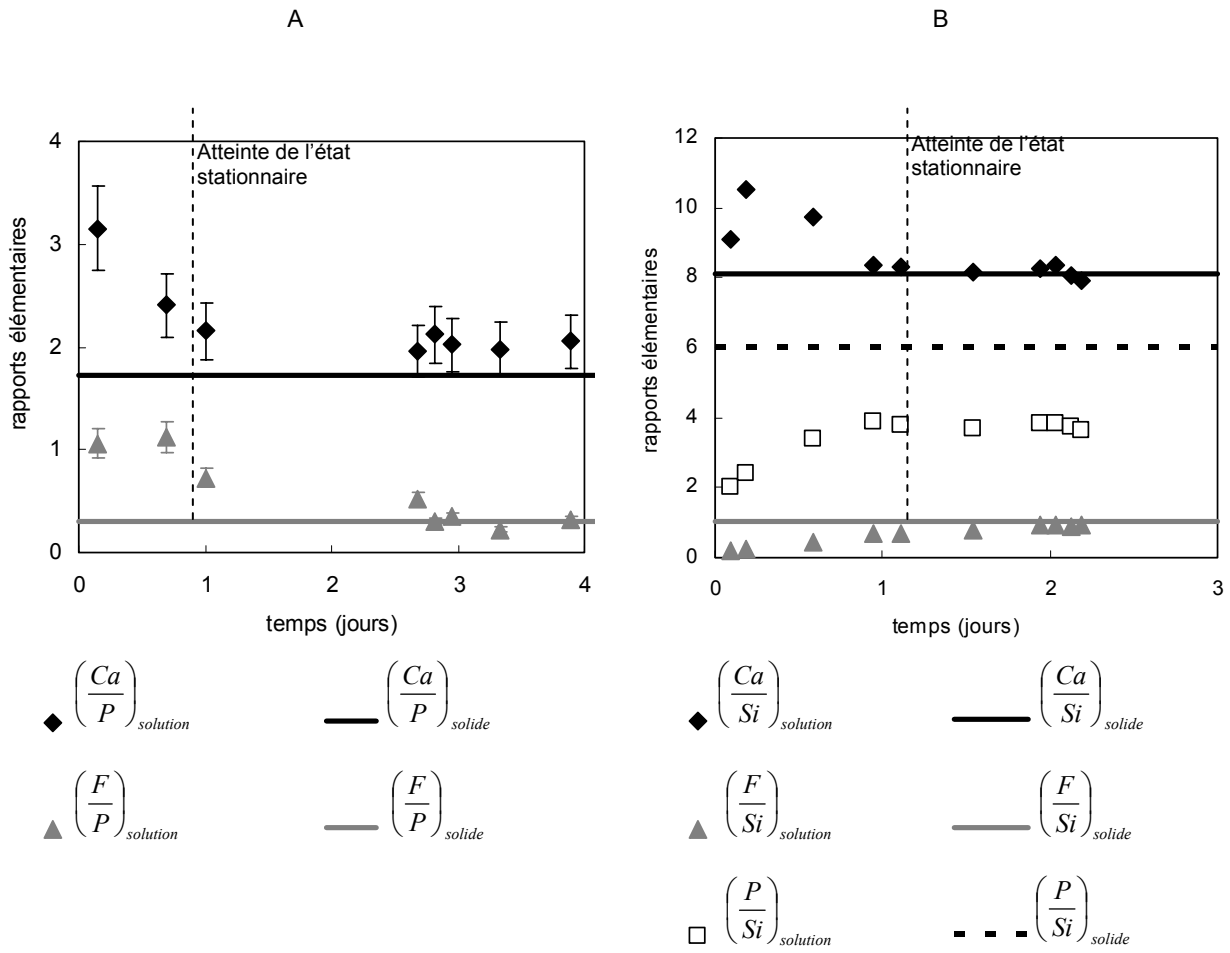


Figure 46 : Evolution des rapports élémentaires mesurés en réacteurs ouverts en fonction du temps et comparaison avec les rapports stœchiométriques

A – Fluorapatite naturelle pH=4.5

B – Britholite synthétique pH=3.3.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

A partir de l'excès de calcium ou de fluor libéré aux premiers instants de la dissolution de la fluorapatite, on peut estimer l'épaisseur de la couche superficielle formée à la surface du minéral. Les atomes de calcium occupant deux types de sites cristallographiques différents, nous avons supposé que la couche de surface était soit totalement, soit partiellement dépourvue de cet élément. De même, l'épaisseur de la couche superficielle formée à la surface de la britholite a pu être estimée. Pour cela, tous les atomes de néodyme ont été supposés localisés dans les sites cationiques de type II. Les résultats sont présentés dans le tableau 27.

	A		B	
	Stoechiométrie de la	Epaisseur	Stoechiométrie de la	Epaisseur
Couche de surface totalement	$\square_{10}(PO_4)_6F_2$	5.3	$\square_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$	3.26
Couche de surface dépourvue	$Ca_6\square_4(PO_4)_6F_2$	13.2	$\square_4Ca_5Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$	7.33
Couche de surface dépourvue	$Ca_4\square_6(PO_4)_6F_2$	8.8	$Ca_4\square_5Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$	5.9
Couche de surface dépourvue de	$Ca_{10}(PO_4)_6\square_2$	20	$Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)\ \square_2$	-

Tableau 27 : Epaisseur de la couche superficielle formée à l'issue des expériences de dissolution

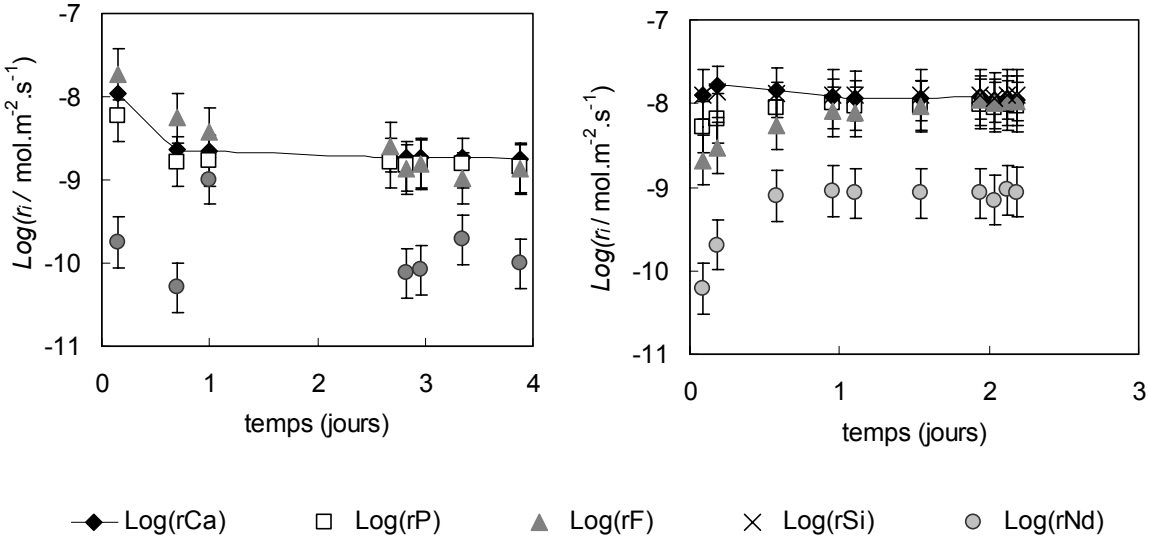
A – Fluorapatite naturelle pH=4.5

B – Britholite synthétique pH=3.3.

La figure 47 présente l'évolution des vitesses de dissolution calculées sur la base de chaque élément au cours des expériences de dissolution des matériaux apatitiques en milieu acide. Aux premiers instants de dissolution de la fluorapatite, les vitesses de dissolution calculées sur la base du calcium et du fluor libérés en solution sont supérieures aux vitesses de dissolution calculées sur la base du phosphore. Lorsque la réaction de dissolution progresse, on observe une diminution de la vitesse de libération de ces éléments et l'établissement de l'état stationnaire. Les vitesses de dissolution calculées sur la base du calcium, du fluor, et du phosphore tendent alors vers une valeur unique.

De même, à l'état stationnaire de l'expérience conduite sur la britholite, les vitesses de dissolution calculées sur la base du calcium, du fluor, du phosphore et du silicium sont égales.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006



A B

Figure 47 : Evolution des vitesses de dissolution en fonction du temps calculées sur la base des différents éléments libérés par le matériau.

A – Fluorapatite naturelle pH=4.5

B – Britholite synthétique pH=3.3

Les vitesses de dissolution des matériaux apatitiques calculées sur la base de la concentration aqueuse en néodyme (présent à l'état de traces dans la fluorapatite naturelle et à $\approx$10% massique dans la britholite) sont inférieures aux autres vitesses de dissolution d'un ordre de grandeur environ. Ceci indique la précipitation de cet élément au cours des expériences. Des observations par microscopie électronique à balayage des échantillons de britholite altérés en réacteur ouvert montrent la présence de baguettes attestant de la précipitation de rhabdophane ($NdPO_4.nH_2O$) (figure 48).

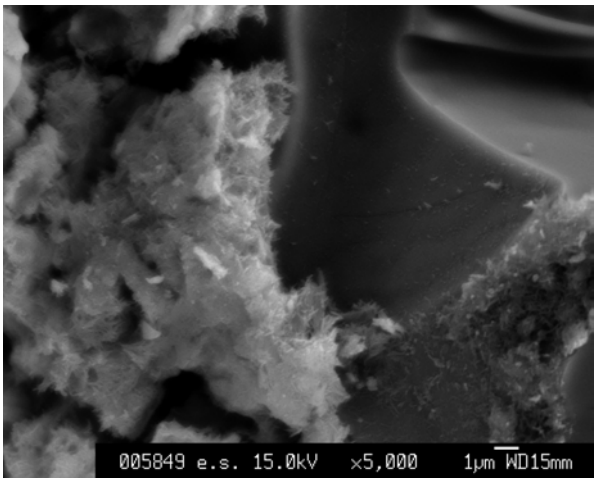


Figure 48 : Photo MEB de la britholite altérée en milieu acide en réacteur ouvert faisant apparaître la présence de baguettes.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

En milieu basique où les vitesses de dissolution sont faibles et plus délicates à mesurer, seule la libération préférentielle du fluor a pu être observée. Lorsque l'état stationnaire est atteint, les vitesses de dissolution calculées sur la base du calcium, du phosphore, du fluor et éventuellement du silicium sont égales.

Des échantillons de fluorapatite altérés respectivement en milieu acide et basique ont été caractérisés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Notons que les résultats obtenus par XPS sont *qualitatifs*. La profondeur d'analyse étant de l'ordre de 100 Å, un appauvrissement relatif de 10% de l'élément *i* peut correspondre à un appauvrissement homogène de 10% sur l'épaisseur analysée ou au contraire à un appauvrissement total de l'élément *i* sur une épaisseur de 10 Å.

Les résultats indiquent qu'après altération en milieu acide, la fluorapatite est appauvrie en calcium et fluor tandis qu'après altération en milieu basique, seul un appauvrissement en fluor est observé (tableau 28).

	% atomique			Variation des rapports	
	Ca	F	P	Δ(Ca/P) %	Δ(F/P) %
FAP initiale	50.4	4.9	44.7		
FAP altérée pH 5 – 3 jours	45.6	3.2	51.2	-21	-44
FAP altérée pH 9.4 – 6 jours	50.8	4	45.1	0	-20

Tableau 28 : Comparaison de la composition surfacique de la fluorapatite naturelle avant et après altération déterminée par XPS.

Aux premiers instants de la réaction, la dissolution de la fluorapatite et de la britholite est non stoechiométrique. Le calcium et/ou le fluor sont libérés préférentiellement de la structure cristalline par rapport au phosphore. A la surface des matériaux se forme donc une couche superficielle de composition différente de celle du matériau initial.

Lorsque l'état stationnaire est atteint, la dissolution devient stoechiométrique.

Le néodyme présente un comportement différent des autres éléments qui constituent la structure ; il est recombiné sous forme de rhabdophane au fur et à mesure que le matériau se dissout.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.2.2. INFLUENCE DU PH SUR LA CINETIQUE DE DISSOLUTION

La figure 49 présente l'évolution des vitesses de dissolution de la fluorapatite et de la britholite mesurées en fonction du pH. La dissolution des matériaux apatitiques étant stoechiométrique une fois l'état stationnaire atteint, on peut indifféremment comparer les vitesses de dissolution calculées sur la base du calcium, du phosphore ou du fluor.

Pour les deux matériaux apatitiques, l'évolution de la vitesse de dissolution en fonction du pH présente trois domaines :

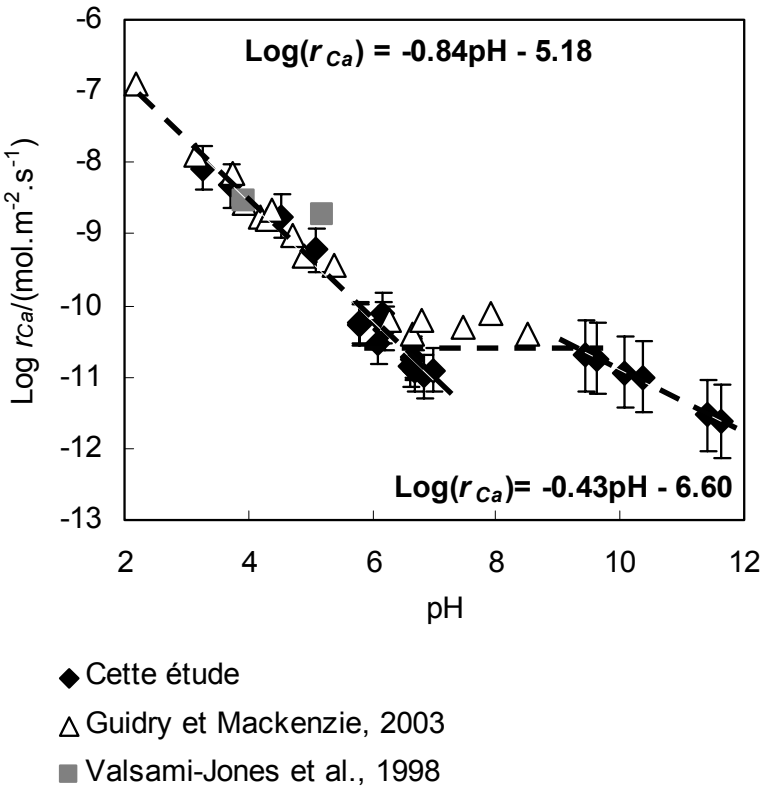
- En milieu acide (pH<7), la vitesse de dissolution décroît lorsque le pH augmente suggérant qu'elle est contrôlée par la protonation de la surface et qu'elle obéit à une loi de la forme $r = k\left(a_{H^+}\right)^n$ avec a_{H^+} l'activité aqueuse des protons et *n* l'ordre de réaction. Ce dernier, déterminé par la pente de la droite Log(r)=f(pH), varie d'un matériau à l'autre : $n_{FAP} = 0.84$ et $n_{BRITHO} = 0.50$.

- En milieu neutre et faiblement alcalin, la vitesse de dissolution semble indépendante du pH.

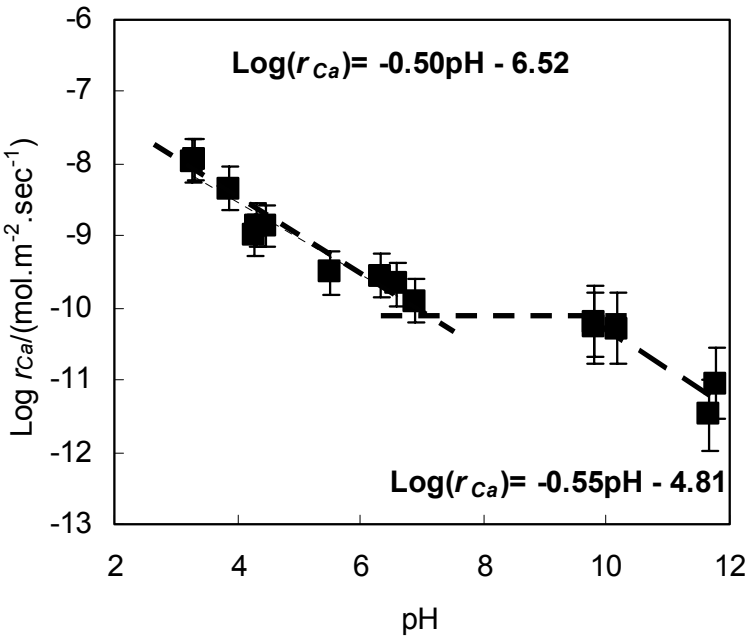
- Enfin, la vitesse de dissolution de la fluorapatite naturelle et de la britholite chute à nouveau en fonction du pH en milieu fortement alcalin (pH>10) suivant une loi de la forme $r = k\left(a_{H^+}\right)^{n'}$ avec $n'_{FAP} = 0.43$ et $n'_{BRIHTO} = 0.55$.

Aux vitesses de dissolution de la fluorapatite naturelle mesurées dans cette étude (figure 49-A), sont superposées les vitesses de dissolution de la fluorapatite mesurées par Valsami-Jones et al., 1998 et Guidry et Mackenzie, 2003. On constate un bon accord entre nos résultats et ceux de Guidry et MacKenzie, 2003. La pente déduite de nos expériences en milieu acide (-0.84) est tout à fait comparable à celle observée par ces auteurs (-0.9). En revanche, les résultats obtenus par Valsami-Jones et al., 1998 en réacteurs fermés ont conduit à la détermination d'une pente proche de -0.2. Cet écart peut être attribué aux problèmes d'augmentation de pH classiquement rencontrés avec ce type de dispositif ou à la détermination des vitesses uniquement sur la base du calcium libéré en solution. Si l'état stationnaire n'est pas rigoureusement atteint dans leurs essais de dissolution, la libération préférentielle du calcium observée aux premiers instants de la réaction peut conduire à surestimer la vitesse de dissolution.

La pente de la droite décrivant la vitesse de dissolution de la britholite en fonction du pH diffère de la valeur préliminaire déterminée par Guy et al., 2002 à 90°C (cf. chapitre 3).



A



B

Figure 49 : Evolution des vitesses de dissolution en fonction du pH à 25°C

A- de la fluorapatite naturelle

B- de la britholite synthétique.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.2.3. ETAT DE SATURATION DES SOLUTIONS D'ALTERATION

L'état de saturation de nos solutions expérimentales issues des expériences cinétiques menées sur la fluorapatite a été évalué à l'aide du logiciel PHREEQC. Le tableau 29 présentent les indices de saturation des solutions vis-à-vis des phases secondaires potentielles. Dans les expériences de dissolution conduites en milieu acide et neutre (FAP1 à FAP16), aucune phase secondaire n'est prédite à l'équilibre. En revanche, dans les expériences conduites en milieu basique, l'hydroxyapatite et le TCP sont prédits à l'équilibre. L'hydroxyapatite naturelle ne se forme qu'à haute température. Les hydroxyapatites basse température (représentées ici par l'HAP synthétique) sont plus solubles et ne peuvent pas se former pendant ces expériences. Bien qu'on ne puisse pas exclure la formation de TCP au cours des essais, l'observation de la stoechiométrie de la dissolution à l'état stationnaire suggère qu'aucune précipitation n'a eu lieu au cours des expériences cinétiques.

Phase	pH	HAP naturelle	HAP synthétique	Fluorite	Brushite	Portlandite	TCP	OCP	DCPA	DCPD
Ref.		Stumm et Morgan, 1996	Vieillard et Tardy, 1984	Johnson et al., 2000	Johnson et al., 2000	Johnson et al., 2000	Wagman et al., 1982	Stumm et Morgan, 1996	Wagman et al., 1982	Wagman et al., 1982
FAP1	3.3	-45.1	-72.2	-2.9	-18.0	-19.6	-12.1	-43.1	-4.8	-4.9
FAP2	3.7	-47.3	-74.4	-4.2	-18.6	-19.3	-12.9	-46.1	-5.4	-5.5
FAP3	4.5	-40.1	-67.2	-4.6	-18.3	-17.9	-11.0	-41.5	-5.1	-5.2
FAP4	5.1	-33.1	-60.2	-4.9	-17.8	-16.9	-9.0	-36.6	-4.6	-4.7
FAP5	5.8	-30.9	-58.0	-5.7	-18.1	-16.0	-8.6	-36.2	-4.8	-4.9
FAP6	5.8	-33.0	-60.1	-6.3	-18.4	-16.1	-9.2	-38.1	-5.1	-5.2
FAP7	6.1	-28.3	-55.4	-6.1	-18.0	-15.4	-7.9	-34.7	-4.8	-4.9
FAP8	6.2	-27.3	-54.4	-5.9	-17.9	-15.3	-7.6	-34.0	-4.7	-4.8
FAP9	6.2	-25.1	-52.2	-5.8	-17.7	-15.1	-6.9	-32.1	-4.4	-4.5
FAP10	6.2	-17.5	-44.6	-4.8	-16.7	-14.6	-4.5	-25.5	-3.5	-3.6
FAP11	6.6	-14.3	-41.4	-5.2	-16.6	-14.0	-3.7	-23.7	-3.4	-3.5
FAP12	6.6	-13.1	-40.2	-4.6	-16.5	-13.8	-3.3	-22.7	-3.3	-3.4
FAP13	6.7	-12.5	-39.6	-5.0	-16.5	-13.8	-3.2	-22.2	-3.2	-3.3
FAP14	6.7	-16.0	-43.1	-5.7	-17.0	-13.9	-4.3	-25.4	-3.7	-3.8
FAP15	6.8	-13.9	-41.0	-5.5	-16.8	-13.6	-3.7	-24.0	-3.6	-3.7
FAP16	7.0	-10.4	-37.5	-4.9	-16.5	-13.2	-2.6	-21.3	-3.2	-3.3
FAP17	9.4	8.0	-19.1	-5.1	-16.6	-8.5	1.9	-12.2	-3.3	-3.4
FAP18	9.6	9.5	-17.6	-5.0	-16.6	-8.1	2.3	-11.5	-3.3	-3.4
FAP19	10.1	8.2	-18.9	-5.1	-17.2	-7.5	1.7	-14.0	-3.9	-4.0
FAP20	10.4	13.3	-13.8	-4.8	-16.9	-6.7	3.1	-10.5	-3.6	-3.7
FAP21	11.4	10.0	-17.1	-8.2	-18.3	-5.4	1.5	-16.5	-5.1	-5.2
FAP22	11.6	11.2	-15.9	-8.2	-18.4	-5.0	1.8	-16.1	-5.1	-5.2

Tableau 29 : Indices de saturation des solutions stationnaires des expériences de dissolution conduites en réacteurs ouverts sur la fluorapatite à 25°C vis-à-vis de phosphates de calcium.

L'état de saturation des solutions doit également être évalué vis-à-vis du solide réactif que constitue la couche superficielle. La solubilité de celui-ci variant en fonction du pH, on propose ci-dessous de considérer un produit de solubilité différent selon les conditions d'altération. La composition de la couche de surface n'étant pas connue, on considère une stoechiométrie identique à celle de la fluorapatite. Pour les expériences conduites en milieu acide, le produit de solubilité considéré comme représentatif du solide réactif est celui déduit des expériences B1FAP3, B2FAP4 et B3FAP4 soit $LogK_{FAP}$=-116.4 tandis qu'en milieu basique, le produit de solubilité caractéristique du solide réactif est celui déduit de l'expérience de solubilité B0FAP9 ($LogK_{FAP}$=-94.6).

Phase	pH	FAP	
Ref.		LogKFAP=-116.4	LogKFAP=-94.6
FAP1	3.3	-30.6	-
FAP2	3.7	-34.4	-
FAP3	4.5	-28.9	-
FAP4	5.1	-23.3	-
FAP5	5.8	-22.8	-
FAP6	5.8	-25.4	-
FAP7	6.1	-21.1	-
FAP8	6.2	-20.2	-
FAP9	6.2	-18.0	-
FAP10	6.2	-9.8	-
FAP11	6.6	-7.7	-
FAP12	6.6	-6.0	-
FAP13	6.7	-5.9	-
FAP14	6.7	-9.9	-
FAP15	6.8	-7.9	-
FAP16	7.0	-4.3	-
FAP17	9.4	-	-12.5
FAP18	9.6	-	-11.3
FAP19	10.1	-	-13.3
FAP20	10.4	-	-8.8
FAP21	11.4	-	-16.9
FAP22	11.6	-	-16.0

Tableau 30 : Indices de saturation des solutions vis-à-vis de la couche superficielle constituant le minéral réactif à l'état stationnaire des expériences de dissolution de la fluorapatite.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Tous les indices de saturation sont négatifs ce qui indique que les vitesses de dissolution déduites de ces essais ont été mesurées loin de l'équilibre thermodynamique vis-à-vis du solide réactif.

Le tableau 31 récapitule les indices de saturation de nos solutions à l'état stationnaire des expériences cinétiques conduites sur la britholite vis-à-vis des phases secondaires potentielles. Les concentrations élémentaires (F, P et Si) qui n'ont pas pu être mesurées ont été estimées à partir du rapport stoechiométrique avec le calcium, tandis que les concentrations en néodyme qui n'ont pas pu être déterminées par analyse chimique ont été supposées à l'équilibre vis-à-vis du rhabdophane.

En milieu acide, à l'exception du rhabdophane, aucune phase secondaire n'est susceptible de se former tandis qu'en milieu alcalin, nos solutions sont sursaturées vis-à-vis de la fluorapatite, de l'hydroxyapatite et du TCP. Les apatites précipitées étant plus solubles que les apatites naturelles, leur formation n'est pas possible dans nos conditions expérimentales. Ceci est illustré par l'indice de saturation de la solution vis-à-vis de l'hydroxyapatite synthétique. Bien qu'on ne puisse pas exclure la formation de TCP au cours des essais, les rapports élémentaires mesurés en solution sont caractéristiques de la stoechiométrie de la céramique ce qui suggère qu'aucune précipitation n'a eu lieu.

		Rhabdophane Nd	FAP	HAP	HAP synthétique	Fluorite	Brushite	Portlandite	TCP	OCP	DCPA	DCPD
Ref.	pH	Liu et Byrne, 1997	Cette étude	Stumm et Morgan, 1996	Viellard et Tardy, 1984	Johnson et al., 2000			Wagam et al., 1982		Stumm et Morgan, 1996	Wagam et al., 1982
BRI-01	3.3	3.3	-30.8	-45.2	-72.3	-3.0	-18.0	-19.6	-12.1	-43.2	-4.8	-4.9
BRI-02	3.3	3.2	-31.8	-46.2	-73.3	-3.1	-18.1	-19.7	-12.4	-44.1	-4.9	-5.0
BRI-03	3.9	_	-17.7	-32.0	-59.1	-1.7	-16.8	-18.1	-8.2	-33.0	-3.6	-3.7
BRI-04	4.3	_	-13.0	-26.4	-53.5	-1.7	-16.4	-17.3	-6.6	-29.0	-3.2	-3.3
BRI-05	4.3	_	-15.1	-26.4	-53.5	-3.8	-16.4	-17.3	-6.6	-29.0	-3.2	-3.3
BRI-06	4.4	_	-21.2	-33.5	-60.6	-3.2	-17.4	-17.6	-8.9	-35.5	-4.1	-4.2
BRI-07	5.5	_	-18.0	-26.9	-54.0	-5.1	-17.3	-16.1	-7.2	-32.0	-4.1	-4.2
BRI-08	6.3	_	-7.6	-14.4	-41.5	-5.2	-16.5	-14.2	-3.6	-23.2	-3.2	-3.3
BRI-09	6.6	_	-9.7	-15.9	-43.0	-5.7	-16.9	-14.0	-4.2	-25.1	-3.6	-3.7
BRI-10	6.9	_	-4.2	-9.6	-36.7	-5.6	-16.3	-13.3	-2.4	-20.4	-3.1	-3.2
BRI-11	9.8	_	11.6	11.8	-15.3	-5.7	-16.5	-7.7	2.9	-10.1	-3.2	-3.3
BRI-12	9.8	_	14.8	14.6	-12.5	-5.2	-16.1	-7.5	3.8	-7.6	-2.9	-3.0
BRI-13	10.2	_	12.0	13.2	-13.9	-6.0	-16.7	-7.0	3.2	-10.1	-3.5	-3.6
BRI-14	11.7	_	7.7	13.1	-14.0	-7.9	-18.2	-4.7	2.4	-14.7	-5.0	-5.1
BRI-15	11.8	_	9.7	14.0	-13.1	-6.6	-18.3	-4.4	2.6	-14.5	-5.1	-5.2

Tableau 31 : Indices de saturation des solutions stationnaires des expériences de dissolution conduites en réacteurs ouverts sur la britholite vis-à-vis de phosphates de calcium.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Afin d'évaluer l'état de saturation de nos solutions vis-à-vis du solide réactif, on considère en milieu acide à neutre le produit de solubilité moyen déterminé à partir des expériences B4BRI3, B5BRI4 et B6BRI5 ($\mathrm{Log}K_{BRIHTO}$=-82.7). Pour les expériences conduites en milieu alcalin, le produit de solubilité apparent a été estimé par extrapolation de l'évolution des produits de solubilité mesurés en fonction du pH qui indique un $\mathrm{Log}K_{BRITHO} \approx$ -61.5 à pH $\approx$ 9.

		Britholite	
Ref.	pH	$\mathrm{Log}K_{BRITHO}$=-82.7	$\mathrm{Log}K_{BRITHO}$=-61.5
BRI-01	3.3	-41.1	-
BRI-02	3.3	-42.2	-
BRI-03	3.9	-32.1	-
BRI-04	4.3	-27.4	-
BRI-05	4.3	-29.5	-
BRI-06	4.4	-34.5	-
BRI-07	5.5	-30.5	-
BRI-08	6.3	-19.6	-
BRI-09	6.6	-21.2	-
BRI-10	6.9	-15.8	-
BRI-11	9.8	-	-15.95
BRI-12	9.8	-	-12.23
BRI-13	10.2	-	-14.72
BRI-14	11.7	-	-15.69
BRI-15	11.8	-	-13.15

Tableau 32 : Indices de saturation des solutions vis-à-vis de la couche superficielle constituant le minéral réactif à l'état stationnaire des expériences de dissolution de la britholite.

Toutes nos solutions expérimentales sont sous saturées vis-à-vis du matériau initial. Les vitesses de dissolution mesurées dans ce travail en fonction du pH sont donc loin de l'équilibre thermodynamique vis-à-vis du solide réactif.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Le broyage des matériaux à structure apatitique, peut conduire à une amorphisation partielle de la surface (Lacout, 2005, communication personnelle). Les matériaux amorphes étant plus solubles que leurs analogues cristallins, on peut penser que la couche superficielle plus soluble que le matériau initial résulte du broyage des matériaux. Pour tester cette hypothèse, une expérience complémentaire de dissolution en milieu basique a été conduite sur un échantillon de fluorapatite préalablement altéré en milieu acide. Le traitement acide a été réalisé en réacteur ouvert à pH=3.5 pendant une durée de 6h (débit de 2.7 mL/min). Il vise à dissoudre la couche amorphe éventuellement présente en surface du minéral afin d'évaluer la réactivité du solide. La quantité d'apatite altérée correspond à une épaisseur de 170 Å. Aucune différence n'a été engendrée par le prétraitement de l'apatite : la fluorapatite se dissout en milieu fortement alcalin (pH=11.7) à une vitesse similaire à celle mesurée en absence de traitement (r_{Ca}=3.5x10^{-12} mol.m^{-2}.s^{-1}).

Ceci indique que la couche superficielle qui constitue le minéral réactif est "entretenue" lorsque la dissolution progresse. Ceci confirme que sa formation résulte des réactions d'échange ionique prenant place à la surface du solide aux premiers instants de la dissolution.

Les vitesses de dissolution mesurées à 25°C sur la fluorapatite et la britholite présentent une allure similaire en fonction du pH. Trois régimes de dissolution sont observés :

- *en milieu acide (3<pH<7), le logarithme de la vitesse de dissolution décroît linéairement avec le pH suggérant une loi de vitesse du type $r=k(a_{H+})^n$ avec n=0.84 pour la fluorapatite et n=0.50 pour la britholite synthétique ;*
- *en milieu neutre à basique, la vitesse de dissolution est indépendante du pH ;*
- *en milieu fortement alcalin, la vitesse de dissolution subit une nouvelle diminution en fonction du pH.*

L'analyse de la stoechiométrie de la réaction confirme la formation d'une couche superficielle de composition différente de celle du matériau initial. Elle gouverne les interactions minéral/solution. L'état de saturation de la solution a donc été évalué vis-à-vis de cette couche superficielle qui constitue le minéral réactif. Sa solubilité étant dépendante du pH d'altération, des produits de solubilité différents ont été considérés pour les vitesses de dissolution mesurées en milieu acide à neutre ou basique. Toutes les vitesses de dissolution ont été mesurées loin de l'équilibre thermodynamique vis-à-vis de la couche superficielle.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2.2.4. INFLUENCE DE LA PRESENCE DE CA, P ET F SUR LA CINETIQUE DE DISSOLUTION

Afin de caractériser le précurseur du complexe activé, les vitesses de dissolution des matériaux apatitiques ont été mesurées en présence de calcium, phosphate ou fluor dans les solutions d'altération. L'objectif de ces essais est de tester l'existence éventuelle d'un effet inhibiteur de l'un de ces éléments sur la cinétique de dissolution des matériaux à structure apatitiques. Les indices de saturation de nos solutions expérimentales, inférieurs à -4 vis-à-vis du solide réactif (cf. annexes 8 et 10), attestent que les vitesses de dissolution mesurées ne sont pas influencées par l'effet de l'affinité chimique. Les résultats sont présentés sur la figure 50.

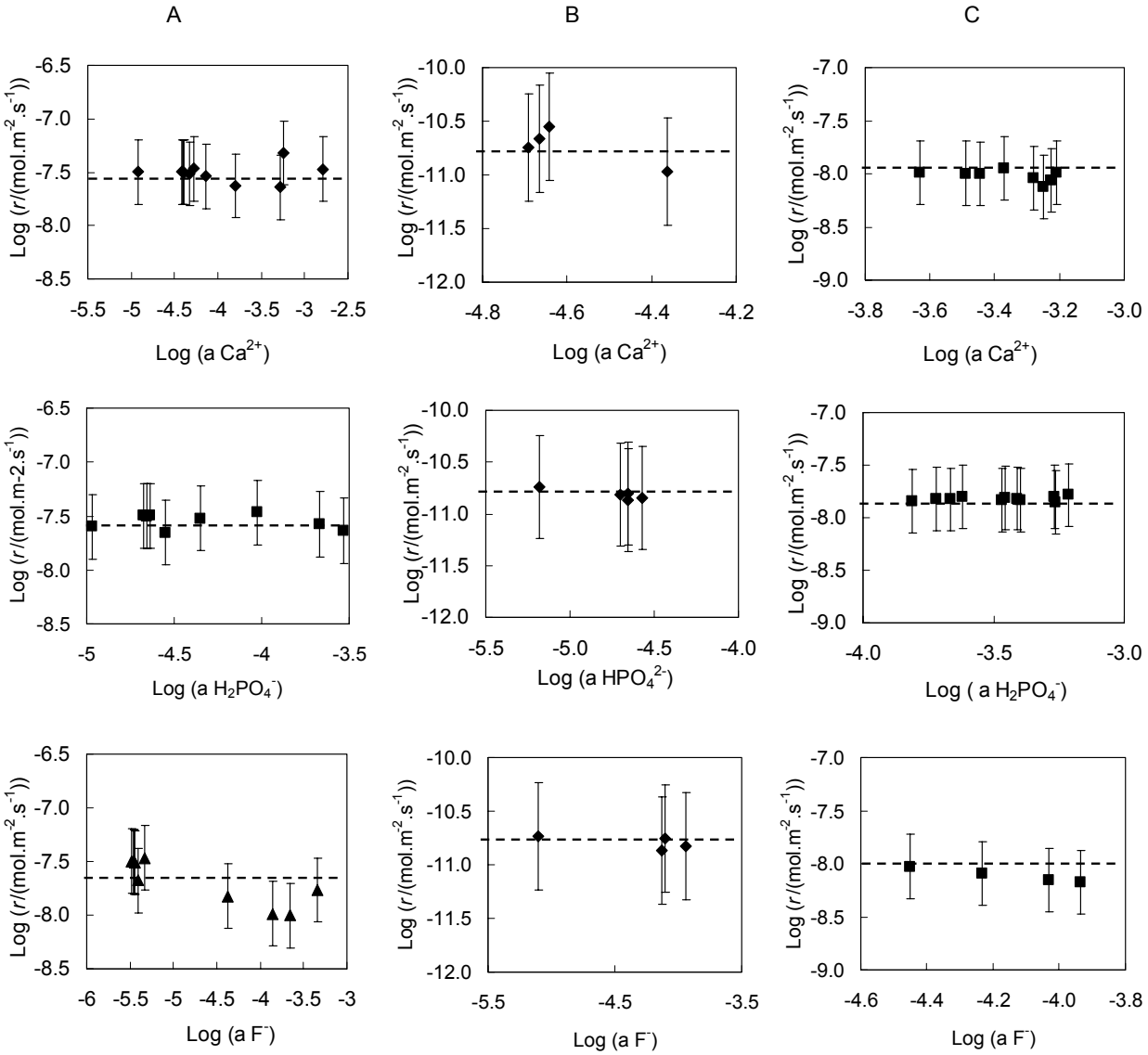


Figure 50 : Influence de la présence de Ca, P et F sur la vitesse de dissolution

A – Fluorapatite à pH=3 (Harouiya, 2005) B – Fluorapatite à pH=9.8 C – Britholite à pH=3.

Aucune influence de la présence de calcium, phosphate ou fluor en solution n'a été observée sur la vitesse de dissolution de la fluorapatite naturelle ou de la britholite synthétique.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3. DISCUSSION

3.1. COMPOSITION ET PROPRIETES DE LA SURFACE MINERALE

Dans les expériences conduites en réacteurs fermés sur la fluorapatite, les rapports élémentaires $\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solution}$ et $\left(\frac{F}{P}\right)_{solution}$ mesurés en solution sont supérieurs à ceux du minéral initial ce qui indique que le calcium et le fluor sont libérés préférentiellement par rapport au phosphore. Aux premiers instants des expériences de dissolution menées en milieu acide, on observe également le départ préférentiel du calcium et du fluor par rapport au phosphore. Ceci confirme la présence des réactions d'échange ionique mises en évidence au cours des titrages acido-basiques. Ces échanges ioniques conduisent à la formation d'une couche superficielle à la surface de la fluorapatite appauvrie en calcium et/ou fluor. De la même manière, les rapports élémentaires et la stoechiométrie de la réaction aux premiers instants des expériences de dissolution conduites sur la britholite indiquent qu'une couche de surface se forme à la surface de la céramique.

Cette couche superficielle constitue le minéral réactif ; elle contrôle l'interaction solide-solution. Sa formation résulte du détachement préférentiel de certains éléments et de leur libération en solution. Aux premiers instants de la réaction, la libération préférentielle de ces éléments est très rapide ; une couche superficielle se développe à la surface du minéral. Au fur et à mesure que l'épaisseur de cette couche croît, la libération préférentielle du calcium (ou du fluor), limitée par son transport à travers la couche de surface, est ralentie. Finalement, un état stationnaire s'établit où la vitesse de croissance de la couche de surface devient égale à la vitesse de dissolution du minéral (destruction de la couche superficielle). Une couche de surface d'épaisseur constante est alors entretenue. L'épaisseur de la couche altérée peut être estimée à partir à partir de l'excès de calcium ou fluor libéré. Les calculs montrent que celle-ci est plus importante en milieu statique qu'en milieu dynamique. Par exemple, en considérant une couche superficielle totalement dépourvue de calcium, l'excès de calcium libéré au cours de l'expérience menée sur la fluorapatite à pH=9.61 en réacteur fermé (ref B0FAP9) conduit à une couche de surface d'une épaisseur d'une centaine de nanomètres alors qu'en réacteur ouvert (ref FAP18), la couche de surface développée à la surface de la fluorapatite à pH=9.62 ne représente qu'une vingtaine de nanomètres. En mode dynamique, la couche de surface formée est très mince car la vitesse de dissolution est rapide. En revanche, en milieu statique, la vitesse de dissolution du minéral est ralentie à cause de la proximité de l'équilibre thermodynamique ; la couche superficielle formée à la surface du minéral est donc plus épaisse.

Les résultats expérimentaux indiquent par ailleurs que la composition de cette couche de surface dépend des conditions d'altération et qu'elle est d'autant plus soluble que le pH augmente. La stoechiométrie de cette couche superficielle n'a cependant pas été clairement précisée. Pour cette raison, on s'attache ici à tester différentes phases dont la formation est cohérente avec

l'appauvrissement en calcium et/ou fluor observé et dont la solubilité est compatible avec les vitesses de dissolution mesurées dans cette étude.

3.1.1. HYDROXYAPATITE (HAP)

Les analyses par spectroscopie de photoélectrons X réalisées sur l'apatite altérée en milieu basique ont mis en évidence l'appauvrissement de la surface en fluor. Ceci est conforté par les rapports $\left(\frac{F}{P}\right)_{solution}$ mesurés en solution au cours des titrages acido-basiques et aux premiers instants des expériences cinétiques qui indiquent la libération préférentielle de cet élément en milieu basique. Le départ préférentiel du fluor est également cohérent avec sa position particulière dans les canaux du réseau apatitique qui en fait l'élément le plus mobile de la structure. L'appauvrissement de la structure apatitique en fluor lors de l'altération en milieu basique est attribué à la présence d'un échange ionique mettant en jeu les hydroxyles de la solution. On peut donc penser qu'après altération en milieu basique, la surface de la fluorapatite initiale s'apparente à une hydroxyapatite suivant :

$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 2OH^- \leftrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2F^-$ (113).

La constante d'équilibre de la réaction s'écrit :

$$K = \frac{(a_{F^-})^2}{(a_{OH^-})^2} \quad (114).$$

La valeur de cette constante peut être évaluée en écrivant les équilibres de dissociation de la fluorapatite (FAP) et de l'hydroxyapatite (HAP) :

$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 \leftrightarrow 10\ Ca^{2+} + 6\ PO_4^{3-} + 2\ F^-$ (41)

et

$Ca_{10}(PO_4)OH_2 \leftrightarrow 10\ Ca^{2+} + 6\ PO_4^{3-} + 2\ OH^-$ (115)

et leurs constantes thermodynamiques :

$$K_{FAP} = a_{Ca^{2+}}^{10} \cdot a_{PO_4^{3-}}^{6} \cdot a_{F^-}^{2} \quad (43) \text{ et}$$

$$K_{HAP} = a_{Ca^{2+}}^{10} \cdot a_{PO_4^{3-}}^{6} \cdot a_{OH^-}^{2}$$

(116).

Avec K_i, le produit de solubilité du solide i et a_j, l'activité ionique de la $j^{ème}$ espèce aqueuse.

En divisant l'équation (43) par l'équation (116), il vient :

$$K = \frac{K_{FAP}}{K_{HAP}} = \frac{(a_{F^-})^2}{(a_{OH^-})^2} \quad (117)$$

et donc :

$$a_{F^-} = \sqrt{K} \times a_{OH^-} \quad (118).$$

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Avec

$$K_e = a_{H^+} \times a_{OH^-} \quad (119)$$

et

$$pH = -Log(a_{H^+}) \quad (120),$$

l'équation (118) devient :

$$Log(a_{F^-}) = \tfrac{1}{2} Log(K) - 14 + pH \quad (121).$$

La relation (121) montre que les domaines de stabilité respectifs de la fluorapatite et de l'hydroxyapatite à un pH donné, ne dépendent que de l'activité ionique en fluor. Le produit de solubilité de la fluorapatite considéré est celui déterminé à partir des expériences conduites en réacteurs fermés en milieu neutre :

LogK_{FAP}=-116.4 ± 3.4.

Le produit de solubilité de l'hydroxyapatite est largement discuté dans la littérature (tableau 7, chapitre 3). En considérant le produit de solubilité déterminé par Stumm et Morgan, 1996 (logK_{HAP}=-114), la constante de la réaction d'échange (113) vaut :

log$K$=-2.4.

On peut alors tracer les domaines de stabilité de la fluorapatite et de l'hydroxyapatite en fonction du pH et de l'activité ionique en fluorure, comme illustré figure 51-A.

En plaçant sur ce même diagramme les conditions expérimentales correspondant aux expériences cinétiques menées à différents pH (♦), on est en mesure déterminer la phase apatitique thermodynamiquement stable. A pH<9, la phase thermodynamiquement stable est la fluorapatite ; en revanche, à pH>9, l'hydroxyapatite devient la phase stable. Ceci suggère que la fluorapatite est alors métastable et doit, *in fine*, se transformer en hydroxyapatite. La formation d'hydroxyapatite en surface de la fluorapatite initiale lors de son altération en milieu basique, est "thermodynamiquement" confirmée. Il est donc vraisemblable que la surface de la fluorapatite s'apparente à une hydroxyapatite en milieu basique.

Afin d'estimer l'état de saturation des solutions expérimentales vis-à-vis de cette phase, on peut calculer la concentration en calcium à l'équilibre stœchiométrique vis-à-vis de l'hydroxyapatite que l'on compare aux concentrations en calcium mesurées expérimentalement (figure 51-B). En milieu basique la fluorapatite se dissout malgré une sursaturation apparente vis-à-vis de la fluorapatite et de l'hydroxyapatite considérée. La formation d'hydroxyapatite en surface de la fluorapatite ne permet donc pas de justifier que la réaction de dissolution ait lieu en milieu alcalin sauf si elle est mal cristallisée.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

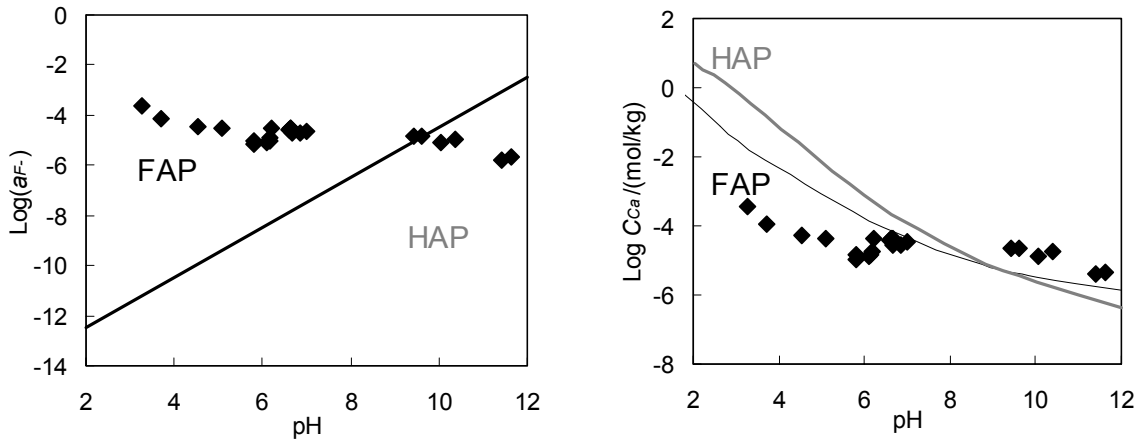


Figure 51 : Stabilité relative de la fluorapatite (FAP) et de l'hydroxyapatite (HAP).
A- Domaines de stabilité de la FAP et de l'HAP selon l'activité aqueuse en fluor en fonction du pH.
B- Etat de saturation des solutions d'altération de la fluorapatite. Les traits pleins indiquent la concentration en calcium à l'équilibre vis-à-vis de la FAP (—) et de l'HAP (—) et les symboles représentent les concentrations mesurées à l'état stationnaire des expériences cinétiques.

En effet, Viellard et Tardy, 1984 ont montré qu'une hydroxyapatite synthétique ou précipitée est plus soluble qu'une hydroxyapatite naturelle. Dans nos conditions expérimentales, l'hydroxyapatite éventuellement formée en surface de la fluorapatite initiale, sera plus désordonnée et donc plus soluble qu'une hydroxapatite naturelle. Si l'on considère le produit de solubilité de l'hydroxapatite synthétique (Log$K_{HAPsynt}$=-86.9 Viellard et Tardy, 1984), aucune des solutions expérimentales n'apparaît sursaturée (figure 52-B). Cependant, la constante de la réaction (113) vaut alors Log$K$=-29.5. Les domaines de stabilité de la fluorapatite et de l'hydroxyapatite synthétique sont modifiés (figure 52-A). Toutes les solutions expérimentales issues des expériences cinétiques menées sur la fluorapatite se situent alors dans le domaine de stabilité thermodynamique de la fluorapatite ce qui ne permet pas de justifier la formation d'une telle phase.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

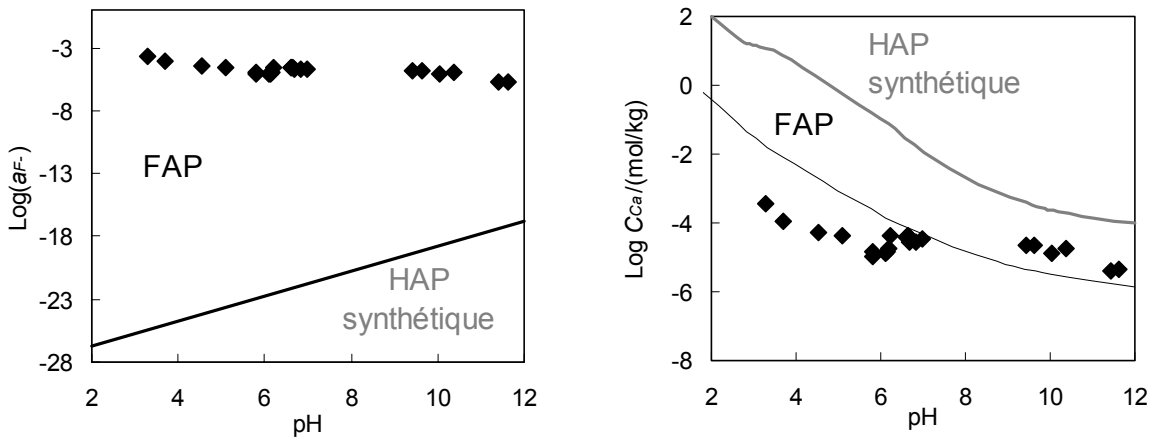


Figure 52 : Stabilité relative de la fluorapatite (FAP) et de l'hydroxyapatite (HAP) synthétique.
A- Domaines de stabilité de la FAP et de l'HAP synthétique en fonction de l'activité aqueuse en fluorure et du pH.
B- Etat de saturation des solutions d'altération de la fluorapatite. Les traits pleins indiquent la concentration en calcium à l'équilibre vis-à-vis de la FAP (—) et de l'HAP synthétique (—) et les symboles représentent les concentrations mesurées à l'état stationnaire.

Aucune de ces deux hypothèses n'apparaît donc satisfaisante. En effet, si l'on considère une hydroxyapatite synthétique, les solutions sont sous-saturées et l'apatite peut donc se dissoudre en milieu basique mais cette phase n'est thermodynamiquement jamais stable dans nos conditions expérimentales. En revanche, si l'on considère le produit de solubilité de l'hydroxyapatite naturelle, les calculs montrent que cette phase se forme vraisemblablement en surface de la fluorapatite en milieu basique. Mais sa faible solubilité ne suffit pas à justifier que la réaction de dissolution progresse en milieu alcalin.

Des apatites déficientes en calcium ont été répertoriées dans la littérature ; elles se caractérisent par des lacunes en calcium et l'apparition de groupements hydrogénophosphates (HPO_4^{2-}) en substitution des orthophosphates assurant l'électroneutralité de la structure. Ce type de phase a souvent été proposé comme précurseur de précipitation de l'apatite, et apparaît donc comme un intermédiaire probable de la dissolution (Dorozhkin, 1997 a, b, c). Aussi la formation de ces apatites déficientes en calcium à la surface de la fluorapatite a-t-elle été testée.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3.1.2. PHOSPHATE OCTACALCIQUE (OCP)

La stœchiométrie la plus connue de ces apatites lacunaires est celle du phosphate octacalcique (OCP). Cette phase a été proposée comme précurseur de l'apatite précipitée par Brown, 1966. Sa formation en surface de la fluorapatite expliquerait la libération préférentielle du fluor et du calcium observée lors des premiers instants de la dissolution. Par ailleurs, les spectres ATR montrent que les couches superficielles développées respectivement en milieu acide et basique présentent un pic dans le domaine de vibration des phosphates analogue à celui observé dans l'OCP (Berry et Badiel, 1967). Ce composé a d'ailleurs déjà été envisagé par Dorozhkin, 1997 (b) comme couche superficielle se formant lors de l'interaction fluorapatite-solution. De plus, la forte solubilité de ce composé (LogK_{OCP}=-93.8 Stumm et Morgan, 1996) justifierait que la dissolution progresse en milieu basique (figure 53-B). En revanche, cette phase, moins stable que l'apatite, ne semble pas se former dans nos conditions expérimentales (figure 53-A). En effet, la réaction de formation de cette phase peut s'écrire :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 7\ H_2O = Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4,5H_2O + 2\ Ca^{2+} + 2\ OH^- + 5\ H2O \qquad (122)$$

et la constante de la réaction associée

$$K = \frac{K_{HAP}}{K_{OCP}} = (a_{Ca^{2+}})^2 (a_{OH^-})^2 \qquad (123)$$

avec K_{OCP}, le produit de solubilité de l'OCP ; d'où

$$a_{Ca^{2+}} = \frac{\sqrt{K}}{a_{OH^-}} \qquad (124).$$

La stabilité relative de l'apatite ou de l'OCP dépend donc des activités ioniques en calcium et en hydroxyle (i.e. pH) (figure 55-A).

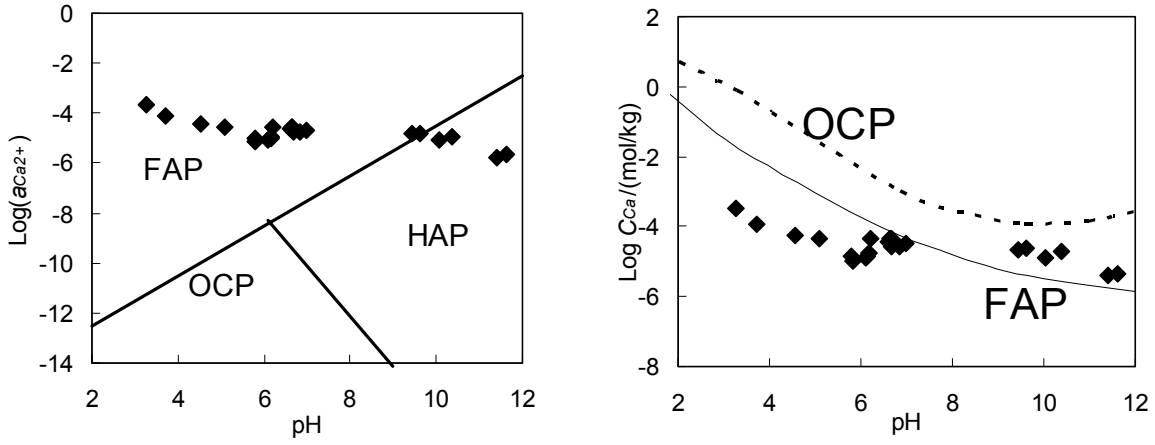


Figure 53 : A- Domaines de stabilité respectifs de la fluorapatite (FAP), de l'hydroxyapatite (HAP) et de l'OCP selon l'activité ionique en calcium en fonction du pH.
B- Etat de saturation des solutions d'altération de la fluorapatite. Le trait plein et les pointillés indiquent respectivement la concentration en calcium à l'équilibre stœchiométrique vis-à-vis de la FAP et de l'OCP.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3.1.3. PHOSPHATE DICALCIQUE (DCP)

Les phosphates dicalciques anhydre (DCPA) $CaHPO_4$, ou dihydraté (DCPD) $CaHPO_4.2H_2O$, ont également été proposés comme précurseurs de précipitation de l'apatite (Francis et Web, 1971). La formation d'une telle phase est cohérente avec les départs préférentiels de Ca et F observés au cours de la dissolution. De plus, ces phases sont suffisamment solubles pour expliquer la dissolution observée en milieu alcalin (figure 54-A). La formation de cette phase s'écrit :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + z\,H_2O = CaHPO_4.zH_2O + 4\,Ca^{2+} + 2\,OH^- \qquad (125)$$

Avec z=0 ou 2, et la constante de réaction associée

$$K = \frac{K_{HAP}(K_P)^6}{(K_{DCP})^6} = \frac{(a_{Ca^{2+}})^4(a_{OH^-})^2}{(a_{H^=})^6} \qquad (126).$$

Avec $K_P=10^{12.32}$ la constante d'hydrolyse des phosphates $PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-}$ et K_{DCP} le produit de solubilité du DCP ($K_{DCPA}=10^{-6.7}$; $K_{DCPD}= 10^{-6.6}$ Wagman et al., 1982); d'où :

$$\left(a_{Ca^{2+}}\right)^4 = \frac{K(a_{H^+})^8}{Ke^2} \qquad (127),$$

et donc :

$$Log(a_{Ca^{2+}}) = \frac{1}{4}Log(K) - \frac{1}{2}Log(Ke) - 2pH \qquad (128).$$

La stabilité du DCP dépend donc de l'activité aqueuse en calcium et du pH. D'un point de vue thermodynamique, cette phase ne devrait pas se former dans nos conditions expérimentales (figure (54-A)).

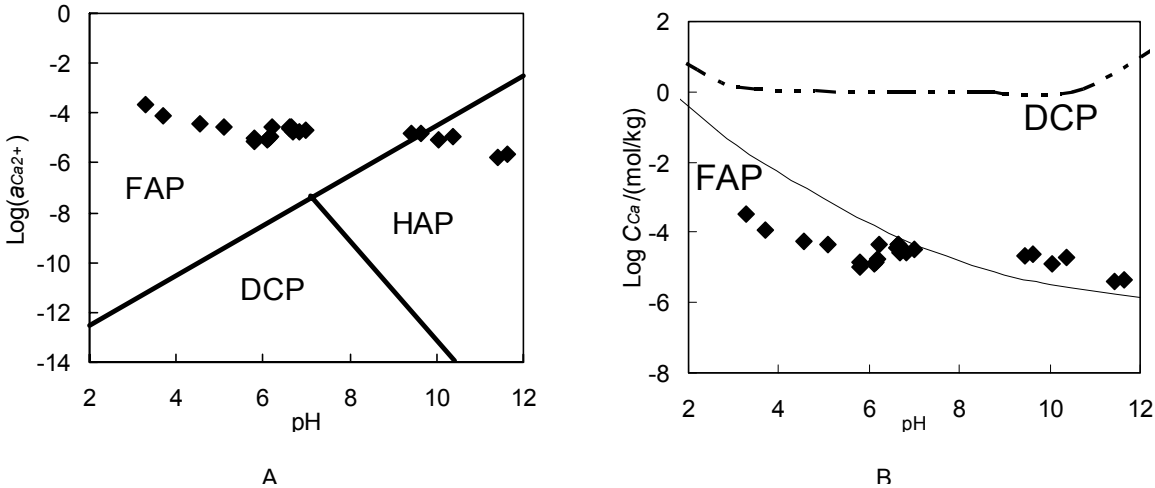


Figure 54 : A- Domaines d'existence de la fluorapatite, de l'hydroxyapatite et du DCP selon l'activité ionique en calcium en fonction du pH.

B- Etat de saturation des solutions d'altération de la fluorapatite. Le trait plein et les pointillés indiquent respectivement la concentration en calcium à l'équilibre stœchiométrique vis-à-vis de la FAP et du DCP.

3.1.4. PHOSPHATE TRICALCIQUE (TCP)

Le phosphate tricalcique (TCP) de formule $Ca_3(PO_4)_2$ ($Ca_9\square(HPO_4)(PO_4)_5OH\square$) a également été proposé comme précurseur de précipitation de l'apatite (Eanes et al., 1966). Comme précédemment, la formation de cette phase est cohérente avec l'appauvrissement en calcium et fluor observé sur l'apatite altérée. Ce composé a été proposé par Dorozhkin, 1997 pour justifier les changements de composition observés lors de l'altération de la fluorapatite. La formation de cette phase s'écrit :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + H^+ = Ca_9\square(HPO_4)(PO_4)_5OH\square) + Ca^{2+} + OH^- \quad (129)$$

et la constante de réaction associée

$$K = \frac{K_{HAP}}{K_{TCP}} = (a_{Ca^{2+}})(a_{OH^-})^2 \quad (130)$$

avec K_{TCP} le produit de solubilité du TCP (K_{TCP}= $10^{-7.96}$, Wagman et al., 1982) ; d'où :

$$a_{Ca^{2+}} = \frac{K}{(a_{OH^-})^2} \quad (131).$$

A un pH donné, la stabilité respective du TCP ou de l'apatite dépend donc uniquement de l'activité aqueuse en calcium. Cette phase, est susceptible de se former dans nos conditions notamment vis-à-vis de la FAP ou de l'HAP désorganisées (figure (55-A)). En revanche, plusieurs de nos solutions basiques sont à l'équilibre vis-à-vis de cette phase ce qui ne permet pas de justifier que la dissolution ait lieu en milieu basique.

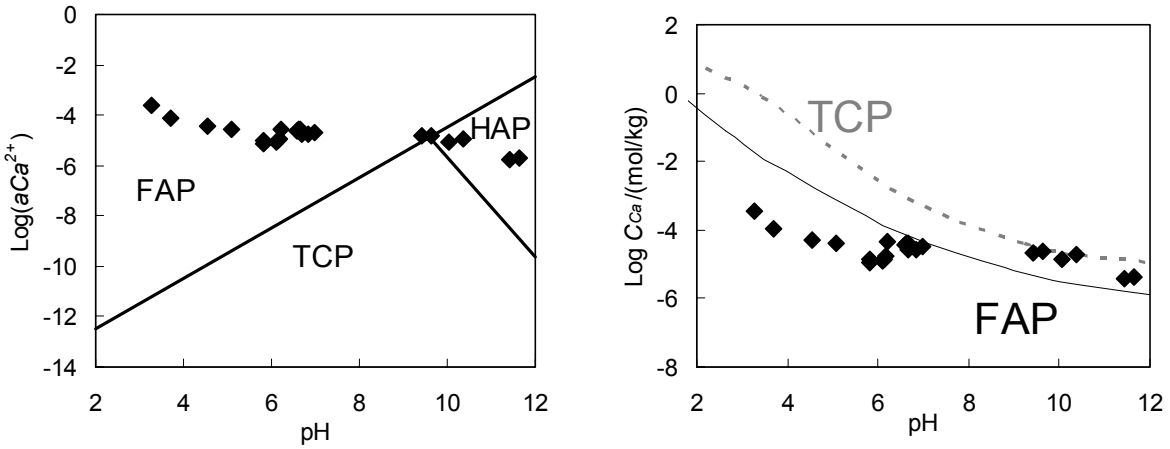


Figure 55 : A- Domaines d'existence de la fluorapatite, de l'hydroxyapatite et du TCP selon l'activité ionique en calcium en fonction du pH.
B- Etat de saturation des solutions d'altération de la fluorapatite. Le trait plein et les pointillés indiquent respectivement la concentration en calcium à l'équilibre stœchiométrique de la FAP et du TCP.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

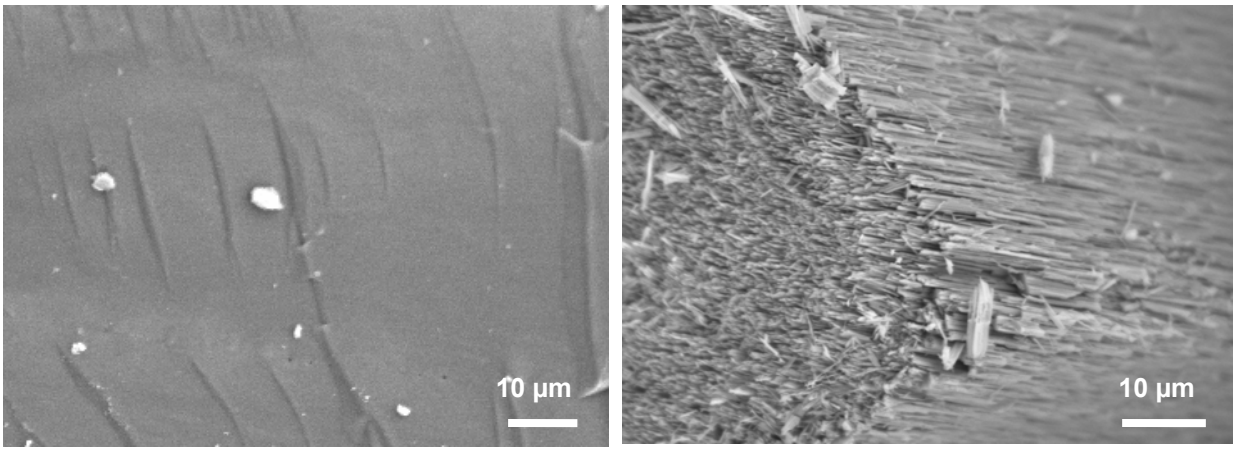
3.1.5. BILAN

Toutes les observations expérimentales concourent à prouver qu'une couche superficielle appauvrie en calcium et/ou en fluor se forme en surface de l'apatite. Les observations expérimentales indiquent que cette couche de surface ne se forme pas par précipitation mais par dissolution non stoechiométrique du minéral initial. Des réactions d'échange ionique mettant en jeu les protons de la solution conduisent en effet à la formation de cette couche superficielle. Afin de préciser la stœchiométrie de cette couche de surface un certain nombre d'hypothèses a été testé. Après altération de la fluorapatite, la formation d'une couche de surface de composition similaire à celle de l'hydroxyapatite ou celles de l'OCP ou du DCP est compatible avec les appauvrissements relatifs observés et les vitesses de dissolution mesurées en milieu alcalin. La formation d'OCP en surface de la fluorapatite est par ailleurs cohérente avec les spectres infrarouges de la fluorapatite altérée en milieu acide et basique qui présentent un pic de vibration analogue à celui des groupements orthophosphates de l'OCP. De plus, la structure cristallographique de cette phase est similaire à celle de l'apatite (couches apatitiques séparées par de l'eau structurale) ce qui facilite sa croissance à la surface de l'apatite (Cubillas, 2004). Cependant, aucune de ces hypothèses n'a pu être clairement validée dans la mesure ou leur solubilité diffère de celles mesurées expérimentalement. La formation du phosphate tricalcique (TCP) est également cohérente avec le départ préférentiel du calcium et du fluor observé. Cependant, cette phase moins soluble, ne peut pas se dissoudre dans nos solutions alcalines comme en témoignent les indices de saturation calculés à l'état stationnaire des expériences cinétiques. Pour cette raison, la formation d'une couche superficielle de nature similaire à celle du TCP est peu probable.

3.2. IMPLICATIONS POUR LE MECANISME DE DISSOLUTION DES MINERAUX APATITIQUES

3.2.1. MECANISME ET CINETIQUE DE DISSOLUTION DE LA FLUORAPATITE

L'observation de puits de corrosion à la surface de la fluorapatite altérée (figure 56) témoigne de la présence de réactions chimiques se produisant à la surface du solide.



Avant altération — Après altération en milieu acide (pH=4 - 2jours)

Figure 56 : Clichés MEB de la surface de la fluorapatite avant et après altération.

L'évolution de la vitesse de dissolution de la fluorapatite naturelle en fonction du pH présente deux ruptures de pentes que l'on attribue à des changements de mécanisme de dissolution. Les domaines délimités par ces ruptures de pente sont supposés refléter des régimes de dissolution distincts.

Par analogie aux carbonates, on peut penser que la dissolution de la fluorapatite résulte de deux réactions parallèles, l'une dominant le processus en milieu acide (protonation de la surface) et l'autre dominant la réaction de dissolution en milieu neutre et basique (hydrolyse des groupements calciques présents en surface). A l'issue de cette étude, on dispose de nombreux éléments permettant de préciser le mécanisme de dissolution. On propose ci-après de récapituler nos observations expérimentales afin de dégager les étapes élémentaires qui constituent le processus de dissolution.

3.2.1.1. En milieu acide

Les résultats expérimentaux indiquent que le départ préférentiel du fluor et du calcium constitue la première étape du processus de dissolution. Bien que l'ordre dans lequel le calcium et le fluor sont libérés n'ait pas pu être clairement précisé, la position particulière des ions fluorures dans la structure apatitique suggère qu'ils sont les premiers éléments à être libérés. Dans le schéma mécanistique proposé ci-dessous, la libération préférentielle du fluor, puis celle du calcium constituent les deux premières étapes élémentaires du mécanisme de dissolution de la fluorapatite en milieu acide.

Les analyses par spectroscopie de photoélectrons X montrent qu'après altération en milieu acide, la fluorapatite est appauvrie en fluor. Ceci est confirmé d'une part par le départ préférentiel de cet élément observé au cours des premiers instants des expériences de dissolution et d'autre part par la sur stœchiométrie de cet élément mesurée en solution au cours des expériences de solubilité. De plus, ceci est cohérent avec la position cristallographique des ions fluorures dans les canaux de la structure apatitique qui leur confère une mobilité importante. Dorozhkin, 1997 a déjà observé le départ préférentiel de cet élément en milieu acide et l'attribue à un échange ionique F^-/H^+ mettant en jeu les protons de la solutions. La présence d'une telle réaction n'a pas pu être vérifiée dans ce travail et les mesures électrocinétiques suggèrent que le départ préférentiel du fluor pourrait également résulter d'un mécanisme de création de lacunes sur un des sites cationiques. C'est cette seconde hypothèse que nous avons considérée ci-dessous :

$$>Ca_{10}(PO_4)_6F_{2\ (surface)} = >Ca_9\ (PO_4)_{6\ (surface)} + 2\ F^-_{(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} \qquad (132).$$

Cette première étape ferait apparaître le phosphate tricalcique apatitique, qui cristallise dans la structure hexagonale mais dont l'existence n'a pas pu être mise en évidence au cours de cette étude. La constante de réaction K_F associée à cette première étape s'écrit :

$$K_F = \frac{[>Ca_9(PO_4)_6]\cdot(a_{F^-})^2(a_{ca^{2+}})}{[>Ca_{10}(PO_4)_6F_2]} \qquad (133)$$

avec a_i l'activité ionique de l'espèce aqueuse *i* et $[>j]$ la concentration surfacique de la $j^{ème}$ espèce. Cette étape est rapide et peut être considérée comme irréversible puisqu'aucun effet du fluor n'a été observé sur la cinétique de dissolution de la fluorapatite. Cette première réaction ne constitue donc pas l'étape limitante de la cinétique de dissolution de la fluorapatite.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Les analyses spectroscopiques (ATR et XPS) montrent par ailleurs que la surface de la fluorapatite altérée en milieu acide est appauvrie en calcium. Ceci est cohérent avec la libération préférentielle du calcium par rapport au phosphore observée dans nos solutions (au cours des traitements d'altération réalisés préalablement aux caractérisations infrarouges et mesures électrocinétiques, au cours des expériences de solubilité menées en réacteurs fermés et aux premiers instants des expériences de dissolution conduites en réacteurs ouverts). Les analyses infrarouges indiquent que cet appauvrissement résulte d'un échange ionique Ca^{2+}/H^{+} mettant en jeu les protons de la solution aqueuse. Cet échange ionique, favorisé en milieu acide, est confirmé par l'établissement des bilans chimiques au cours des titrages acido-basiques. Le départ préférentiel du calcium par rapport au phosphore en milieu acide est en accord avec les observations de Dorozhkin, 1997 (a, b, c) et de Guidry et Mackenzie, 2003. Aucun effet de la présence de calcium sur la cinétique de dissolution de la fluorapatite n'a été observé. Ceci indique que la réaction d'échange ionique Ca^{2+}/H^{+}, très rapide, peut être considérée comme irréversible et conduit vraisemblablement à libérer la totalité de l'un des deux sites cationiques (Ca(I) ou Ca (II)) présents dans la structure apatitique. Cette réaction met en jeu autant de protons que de charges portées par le calcium :

$$>Ca_9(PO_4)_{6\ (surface)} + 2x\ H^{+}_{(aq)} = >Ca_{(9-x)}H_{2x}(PO_4)_{6\ (surface)} + x\ Ca^{2+}_{(aq)} \qquad (134).$$

La constante d'échange associée à la réaction (134) s'écrit :

$$K_{ech} = \frac{[>Ca_{(9-x)}H_{2x}(PO_4)_6]\cdot(a_{Ca^{2+}})^x}{[>Ca_9(PO_4)_6]\cdot(a_{H^+})^{2x}} \qquad (135)$$

Les analyses spectroscopiques témoignent de l'incorporation d'une partie des protons dans le réseau cristallographique. Cette adsorption/pénétration de protons à la surface est cohérente d'une part avec le bilan chimique des protons consommés au cours d'un titrage acido-basique et d'autre part avec les valeurs de potentiel zêta mesurées sur l'échantillon de fluorapatite prétraité en milieu acide.

$$>Ca_{9-x}H_{2x}(PO_4)_{6\ (surface)} + n\ H^{+}_{(aq)} = >Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_{6\ (surface)} \qquad (136)\ ;$$

la constante associée à cette réaction s'écrit :

$$K_{ads} = \frac{[>Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6]}{[>Ca_{(9-x)}H_{2x}(PO_4)_6]\cdot(a_{H^+})^n} \qquad (137).$$

La surface de la fluorapatite résultante de ces trois premières étapes est appauvrie en fluor et en calcium et enrichie en protons. Elle constitue vraisemblablement le précurseur du complexe activé dont la destruction contrôle la cinétique de dissolution de la fluorapatite en milieu acide. En accord avec la Théorie de l'Etat Transitoire, la vitesse de dissolution de la fluorapatite en milieu acide est donc directement proportionnelle à la concentration de cette espèce surfacique :

$$r_a = k_P \times [>Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6]$$

(138).

La réaction d'échange Ca^{2+}/H^{+} et celle d'adsorption/pénétration ont lieu sur des sites de surface initialement occupés par des atomes de calcium. L'équation de conservation de ces sites s'écrit :

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

$$N = [> Ca_9(PO_4)_6] + [> Ca_{(9-x)}H_{2x}(PO_4)_6] + [> Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6] \quad (139)$$

avec *N* la densité totale de sites présents en surface.

On a donc :

$$[> Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6] = N - [> Ca_9(PO_4)_6] - [> Ca_{(9-x)}H_{2x}(PO_4)_6] \quad (140).$$

En combinant les équations (135) et (140), il vient :

$$[> Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6] = N - [> Ca_{(9-x)}H_{2x}(PO_4)_6] \times \left(1 + \frac{(a_{Ca^{2+}})^x}{(a_{H^+})^{2x} K_{ech}}\right) \quad (141) ;$$

en remplaçant $[> Ca_{(9-x)}H_{2x}(PO_4)_6]$ par son expression tirée de l'équation (137), l'équation (141) devient :

$$[> Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6] = N - \frac{[> Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6]}{(a_{H^+})^n K_{ads}} \times \left(1 + \frac{(a_{Ca^{2+}})^x}{(a_{H^+})^{2x} K_{ech}}\right) \quad (142)$$

soit :

$$[> Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6] = N \times \frac{(a_{H^+})^n K_{ads}}{1 + (a_{H^+})^n K_{ads} + \frac{(a_{Ca^{2+}})^x}{(a_{H^+})^{2x} K_{ech}}} \quad (143).$$

En remplaçant $[> Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6]$ par son expression (143) dans l'équation de vitesse (138), il vient :

$$r_a = k_P \cdot N \times \frac{(a_{H^+})^n K_{ads}}{1 + (a_{H^+})^n K_{ads} + \frac{(a_{Ca^{2+}})^x}{(a_{H^+})^{2x} K_{ech}}} \quad (144)$$

soit :

$$r_a = k_P^{'} \times \frac{(a_{H^+})^n K_{ads}}{1 + (a_{H^+})^n K_{ads} + \frac{(a_{Ca^{2+}})^x}{(a_{H^+})^{2x} K_{ech}}} \quad (145).$$

A noter que l'équation (145) est équivalente à celle établie par Pokrovsky et Schott, 2000 pour rendre compte de la cinétique de dissolution de la forstérite (Mg_2SiO_4) en milieu acide. Tout comme la fluorapatite, la libération des Mg^{2+} grâce à une réaction d'échange ionique Mg^{2+}/H^+ suivie de l'adsorption de protons à la surface du solide conduit à la formation du complexe activé dont la destruction permet de libérer les silicium constituant le squelette de la structure.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3.2.1.2. En milieu basique

Les analyses XPS de l'échantillon de fluorapatite altéré en milieu basique témoignent d'un fort appauvrissement de la surface minérale en fluor. Ceci est cohérent avec les analyses des solutions expérimentales (à l'issue du traitement d'altération, au cours des titrages acido-basiques, au cours des expériences de solubilité ou des expériences cinétiques) qui indiquent la libération préférentielle de cet élément lors de l'altération de la fluorapatite en milieu basique. Les bilans chimiques des protons consommés au cours des titrages acido-basiques suggèrent que ce départ préférentiel résulte d'un échange ionique F^-/OH^- conduisant à la formation d'une couche de surface de composition proche de celle de l'hydroxyapatite. Les ions fluorures occupent en effet une position analogue à celle des groupements hydroxyles présents dans l'hydroxyapatite et l'existence d'une solution solide continue entre fluorapatite et hydroxyapatite conforte cette hypothèse (Schaeken et al., 1975). De plus, les calculs thermodynamiques montrent que l'hydroxyapatite est plus stable que la fluorapatite en milieu basique. Par ailleurs, les analyses par spectroscopie infrarouge indiquent que la surface de la fluorapatite altérée en milieu basique est appauvrie en calcium. Ceci est cohérent avec les analyses des solutions prélevées au cours des différentes expériences d'altération et les mesures électrophorétiques de l'échantillon de fluorapatite traité en milieu basique. Lors de l'altération de la fluorapatite en milieu alcalin, une couche de surface appauvrie en fluor et en calcium se forme.

La dissolution de la fluorapatite en milieu neutre et alcalin est alors contrôlée par la rupture des liaisons Ca-O. Comme dans le cas des oxydes (Stumm, 1992), des carbonates (Pokrovsky et Schott, 1999), ou des silicates basiques (Pokrovsky et Schott, 2000), celle-ci est possible via l'hydrolyse des sites surfaciques $>CaOH_2^+$ qui constituent donc le précurseur du complexe activé. De ce fait, la vitesse de dissolution de la fluorapatite en milieu neutre et basique s'écrit :

$$r_b = k_{Ca} \times [> CaOH_2^+]^c \qquad (146).$$

Avec k_{Ca} la constante de vitesse, c le nombre de sites calciques qu'il faut hydrolyser pour dissoudre le minéral et $[> CaOH_2^+]$ la concentration surfacique de sites calciques protonés.

La concentration surfacique des groupements calciques a été déduite par modélisation des données de titrages acido-basiques. Les paramètres de ce modèle ont été affinés à l'aide du logiciel FiteQL 3.2 (Herbelin et Westal, 1996). Ce code de calcul, utilisé dans l'ajustement des données expérimentales, tient compte du type de modèle, éventuellement de la capacitance dans le cas d'un modèle à capacitance constante, de la surface de solide exposée, du nombre de sites de surface qui réagissent et des constantes d'acido-basicité de surface. Les densités de sites et les constantes d'acido-basicité de surface sont des paramètres ajustables que le code de calcul peut optimiser. L'optimisation de l'un ou plusieurs de ces paramètres consiste à affiner la valeur initialement fournie au code afin de minimiser l'écart entre valeurs calculées et valeurs expérimentales.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Modélisation préliminaire

- Choix du modèle

Les modèles de complexation de surface proposés pour décrire les propriétés acido-basiques des minéraux ont été présentés dans le chapitre 2. Les modèles de Stern et de Grahame permettent de distinguer deux comportements d'ions : ceux s'adsorbant dans le plan de la surface et ceux s'adsorbant dans un plan plus externe. Les protons et hydroxyles s'adsorbent dans le plan de la surface et la modélisation de leur adsorption ne nécessite donc pas de faire cette distinction. Pour cette raison, le modèle de complexation de surface de la couche diffuse, et le modèle à capacitance constante qui en constitue un cas particulier, apparaissent comme les modèles les plus adaptés à la modélisation de l'acido-basicité des minéraux.

Les deux modèles de complexation de surface proposés dans la littérature pour décrire les propriétés acido-basiques de l'apatite utilisent le formalisme du modèle de complexation à capacitance constante (Wu et al., 1991 et Perrone, 1999). Ce dernier apparaît comme le modèle de complexation de surface avec terme électrostatique le plus simple ; il ne décrit pas la répartition des contre ions au voisinage de l'interface mais postule simplement l'existence d'une couche diffuse homogène qui peut être assimilée à un condensateur plan dont la capacitance *C* est constante pour une force ionique donnée. Pour cette raison, on considère dans la suite du document un modèle à capacitance constante.

- Modèle à capacitance constante (CCM)

Compte tenu de la faible contribution à la charge de surface des sites calcium dans la gamme de pH explorée au cours des titrages, il n'est pas possible de déterminer la constante intrinsèque de protonation des sites >Ca—OH avec précision. En conséquence, celle-ci a été fixée à une valeur très basique par analogie à la réaction correspondante en solution homogène. L'incertitude associée à cette valeur est estimée de l'ordre de deux unités logarithmiques : $Log(K_{>Ca—O}) = 10 \pm 2$. Cette constante d'acidité de surface est du même ordre de grandeur que la constante de protonation des sites CaOH de la calcite ($pK_{>Ca—O}$=11.5 Pokrovsky et al., 1999 ; $pK_{>Ca—O}$=12.2 Fenter et al., 2000).

La meilleure corrélation entre les données de titrage acido-basique et la courbe calculée a été obtenue avec une capacitance de 40 F/m² et les paramètres de surface suivants :

Equilibre	Log K	Densité de sites (µmol/m²)
$>Ca—OH + H^+ \rightarrow >Ca—OH_2^+$	10.0	3.4

Tableau 33 : Paramètres du modèle de complexation de surface à capacitance constante (CCM).

Le code de calcul fiteQL 3.2 ne permet pas d'optimiser la valeur de la capacitance. La valeur de celle-ci a donc été affinée par essai-erreur. La meilleure corrélation est obtenue pour une capacitance de 40F/m². D'autres modèles mettant en jeu des capacitances encore plus élevées permettent également de reproduire les données expérimentales de manière satisfaisante. Ces valeurs apparaissent très élevées, en particulier en comparaison de la capacitance de 1 F/m² couramment utilisée dans le cas des oxydes. Toutefois, selon Pokrovsky et al., 1999 (a), de fortes valeurs de capacitances (10 - 100 F/m²) sont nécessaires pour reproduire la charge de surface loin du pH_{CPN} des minéraux non oxyde multi sites. Ainsi Van Cappellen et al., 1993 utilisent des capacitances de 30 F/m² et 168 F/m² pour déterminer les constantes d'acidité de surface du carbonate de magnésium respectivement à I=0.032 M et I=1 M. De même Rönngren et al., 1991 modélisent l'acidité de surface du sulfure de zinc avec une capacitance supérieure à 100 F/m². De fortes valeurs de capacitance ont également été proposées pour la kaolinite (Huertas et al., 1998). Perrone, 1999 utilise une capacitance 70 F/m² pour rendre compte des propriétés acido-basiques d'une carbonate-apatite naturelle. Ces auteurs suggèrent que les fortes valeurs de capacitance de surface sont caractéristiques d'une double couche électrique très structurée (non diffuse), capable d'accommoder de fortes densités de charge. Selon Lützenkirchen, 1999 de telles valeurs de capacitance sont trop élevées pour être représentatives d'une réalité physique décrivant les propriétés de l'interface solide-solution. L'auteur considère alors que la capacitance doit être vue comme un paramètre ajustable sans signification physico-chimique.

Dans ce contexte, la forte valeur de la capacitance mise en jeu dans le modèle proposé par Perrone, 1999 pour rendre compte des propriétés de surface d'une apatite carbonatée apparaît acceptable. Cependant, l'auteur parvient à modéliser ses données de manière aussi satisfaisante dans le cadre d'un modèle de complexation de surface sans terme électrostatique (NEM). On rappelle que l'auteur considère un seul type de site surfacique susceptible de se protoner et se déprotoner suivant :

$$> SO^- + H^+ \xrightarrow{K_-} > SOH + H^+ \xrightarrow{K_+} > SOH_2^+ \qquad (147).$$

Les paramètres des modèles proposés par Perrone, 1999 sont présentés dans le tableau suivant :

Matériau	Model	Densité de sites	Log K_+	Log K_-
Carbonate-apatite naturelle	NEM	22.1	7.15 ± 0.1	-10.2 ± 0.1
	CCM (C=70 F/m²)	23.2	7.18 ± 0.1	-10.2 ± 0.1

Tableau 34 : Paramètres des modèles de complexation de surface proposés par Perrone, 1999 pour rendre compte des propriétés acido-basiques d'une carbonate-apatite naturelle.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Dans la mesure où la valeur élevée et la signification physique de la capacitance sont discutables, et où on ne dispose pas de plusieurs forces ioniques pour s'assurer de la dépendance linéaire entre capacitance et force ionique selon :

$$C = \frac{\sqrt{I}}{\alpha} \qquad (148)$$

avec α, une constante caractéristique des propriétés de la double couche électrique ; nous avons choisit de nous orienter vers un modèle de complexation de surface sans terme électrostatique. Ce dernier présente l'avantage de posséder un degré de liberté de moins.

- Modèle sans terme électrostatique (NEM)

Pour les mêmes raisons que celles évoquées ci-dessus, la valeur de la constante d'acidité des sites calciques a été fixée à Log($K_{>Ca—O}$) = 10 ± 2. La meilleure corrélation entre données expérimentales et modélisées est obtenue avec les paramètres suivants :

Equilibre	Log K	Densité de sites (µmol/m²)
$>Ca—OH + H^+ \rightarrow >Ca—OH_2^+$	10	3.2

Tableau 35 : Paramètres du modèle de complexation de surface sans terme électrostatique.

Aucune différence significative n'est observée entre les deux courbes calculées (CCM et NEM). Par ailleurs, les paramètres de surface mis en jeu respectivement dans les deux modèles sont similaires. Aussi, nous est il apparu aussi satisfaisant de considérer le modèle sans terme électrostatique.

Couplage cinétique/spéciation

La représentation des vitesses de dissolution de la fluorapatite mesurées en milieu basique en fonction de la concentration en sites $[>CaOH_2^+]$ présents à la surface du solide, permet d'accéder aux paramètres k_{Ca} et c mis en jeu dans l'expression de la vitesse de dissolution en milieu basique :

$$r_b = k_{Ca} \times [>CaOH_2^+]^c \qquad (149).$$

La relation linéaire obtenue entre le logarithme des vitesses de dissolution de la fluorapatite mesurées en milieu basique et le logarithme des concentrations surfaciques en $[>CaOH_2^+]$ déduites du modèle de chimie de coordination sans terme électrostatique est présentée figure 57. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue (R^2=0.99) indiquent respectivement $k_{Ca} = 3.69 \times 10^{-8}$ mol.s^{-1} et $c \approx 0.59$. La valeur du paramètre c suggère que la dissolution de la fluorapatite nécessite l'hydratation de 0.6

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

atomes de calcium. Une telle valeur fractionnaire peut apparaître surprenante, sauf si l'on prend en considération qu'une partie des calcium a été précédemment libérée. Parmi les dix atomes de calcium présents dans une maille de fluorapatite, quatre d'entre eux se situent sur les sites de type I, et les six autres Ca sont situés en périphérie du tunnel (site II). On rappelle que la seconde étape du processus de dissolution est supposée libérer la totalité des atomes de calcium présents dans l'un des deux sites cationiques. La dépendance mesurée entre la vitesse de dissolution de la fluorapatite et la concentration surfacique en $[>CaOH_2^+]$, indique que la dissolution de la fluorapatite nécessite l'hydrolyse de six atomes de calcium parmi les dix sites cationiques initialement occupés soit l'hydrolyse de $\frac{6}{10} = 0.6$ atomes de calcium. Cela suggère que les quatre atomes de calcium initialement présents dans les sites cationiques de type I sont préférentiellement libérés par échange ionique lors des premiers instants de dissolution, alors que les six atomes de calcium présents dans les sites cationiques de type II demeurent présents. Ceci est conforté par la coordinence respective des atomes de calcium occupant les sites I et II qui suggère que les calcium de type II, les plus coordinés, sont les plus faciles à libérer. L'hydrolyse des sites Ca(II) est nécessaire pour détruire la structure apatitique.

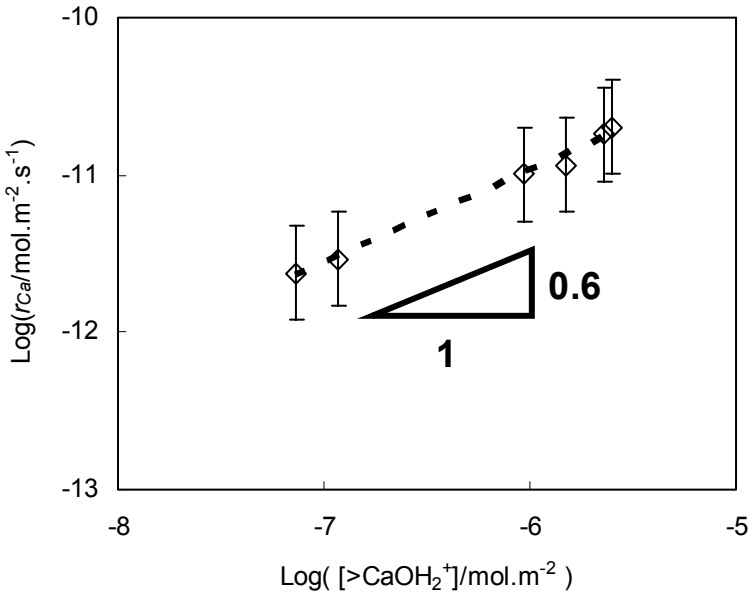


Figure 57 : Vitesse de dissolution de la fluorapatite à 25°C et pH>7 en fonction de la concentration surfacique de la fluorapatite de >CaOH$_2^+$ déterminée par modélisation.

Notons que Wu al., 1991 ont calculé une densité totale de sites (>Ca + >P) de l'ordre de 12.3 sites/nm² sur la base des données cristallographiques de la fluorapatite. On peut alors estimer la densité surfacique des groupements calciques à 6.15 sites/nm². Dans ce travail, le minéral réactif est la couche superficielle constituée des atomes de calcium occupant les sites de type (II) et des phosphates. La densité surfacique des sites Ca(II) devrait donc représenter 60% de la densité surfacique totale des sites >Ca soit : 3.7 sites/nm². Cette valeur, légèrement supérieure à la densité de sites >CaOH$_2^+$ obtenue dans ce travail (3.2 µmol/m² soit 2.17 sites/nm²), est néanmoins du même ordre de grandeur.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3.2.1.3. Etablissement d'une loi cinétique globale décrivant la dissolution de la fluorapatite

La concentration des précurseurs des complexes activés mis en jeu respectivement en milieu acide et basique a pu être précisée. En prenant en considération ces résultats, la vitesse de la réaction globale, égale à la somme des vitesses des deux réactions parallèles gouvernant la dissolution de la fluorapatite s'écrit :

$$r = k_P^{'} \times \left[> Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6\right] + k_{Ca} \times \left[> CaOH_2^+\right]^c \qquad (150).$$

En remplaçant $\left[> Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6\right]$ par son expression (eqn 143), il vient :

$$r = k_P^{'} \times \frac{(a_{H^+})^n K_{ads}}{1 + (a_{H^+})^n K_{ads} + \dfrac{(a_{Ca^{2+}})^x}{(a_{H^+})^{2x} K_{ech}}} + k_{Ca} \times \left[> CaOH_2^+\right]^c \qquad (151).$$

Cette équation cinétique met en jeu sept constantes : $k_P^{'}$, n, x, K_{ads}, K_{ech}, k_{Ca} et c.

La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite décrite par l'évolution des vitesses de dissolution mesurées en milieu acide en fonction du pH indiquent respectivement $n \approx 1$ et $k_P^{'} \approx 6.61 \times 10^{-6}$ mol.m^{-2}.s^{-1}. La dépendance observée entre les vitesses de dissolution mesurées en milieu basique et la densité surfacique en $> CaOH_2^+$ indiquent $k_{Ca} = 3.69 \times 10^{-8}$ mol.s^{-1} et $c = 0.6$. Ceci suggère que les quatre atomes de calcium de type II sont préférentiellement échangés. En prenant en compte qu'un atome de calcium est libéré au cours de la première étape pour former le phosphate tricalcique apatitique, on a $x = 3$. La valeur de la constante d'échange Ca^{2+}/H^+ peut alors être contrainte à partir de l'équation (135) appliquée aux cinétiques de dissolution mesurées en présence de calcium en solution qui indiquent : $K_{ech} \geq 10^{45}$.

Enfin, la constante K_{ads} a été ajustée mathématiquement. Sa valeur est de l'ordre de $K_{ads} \approx 10^{0.6 \pm 0.1}$. Cette valeur est cohérente avec les mesures électrophorétiques réalisées dans cette étude et la faible valeur du point isoélectrique de la fluorapatite. En effet, la faible valeur de K_{ads} indique que dans la gamme de pH explorée dans cette étude, les sites phosphoriques sont entièrement déprotonés dès pH>1.

En remplaçant les sept constantes mises en jeu dans l'expression de la cinétique globale de dissolution par leur valeur, l'équation (151) s'écrit :

$$\boldsymbol{r} = 6.61 \times 10^{-6} \times \frac{(\boldsymbol{a}_{H^+}) \times 10^{0.6 \pm 0.1}}{1 + (\boldsymbol{a}_{H^+}) \times 10^{0.6 \pm 0.1} + \dfrac{(\boldsymbol{a}_{Ca^{2+}})^3}{(\boldsymbol{a}_{H^+})^6 10^{45}}} + 3.69 \times 10^{-8} \times \left[> \boldsymbol{CaOH_2^+}\right]^{0.6} \qquad (152).$$

La comparaison entre les vitesses de dissolution calculées à partir de l'équation (152) et les vitesses de dissolution de la fluorapatite mesurées expérimentalement en fonction du pH est illustrée sur la figure 58.

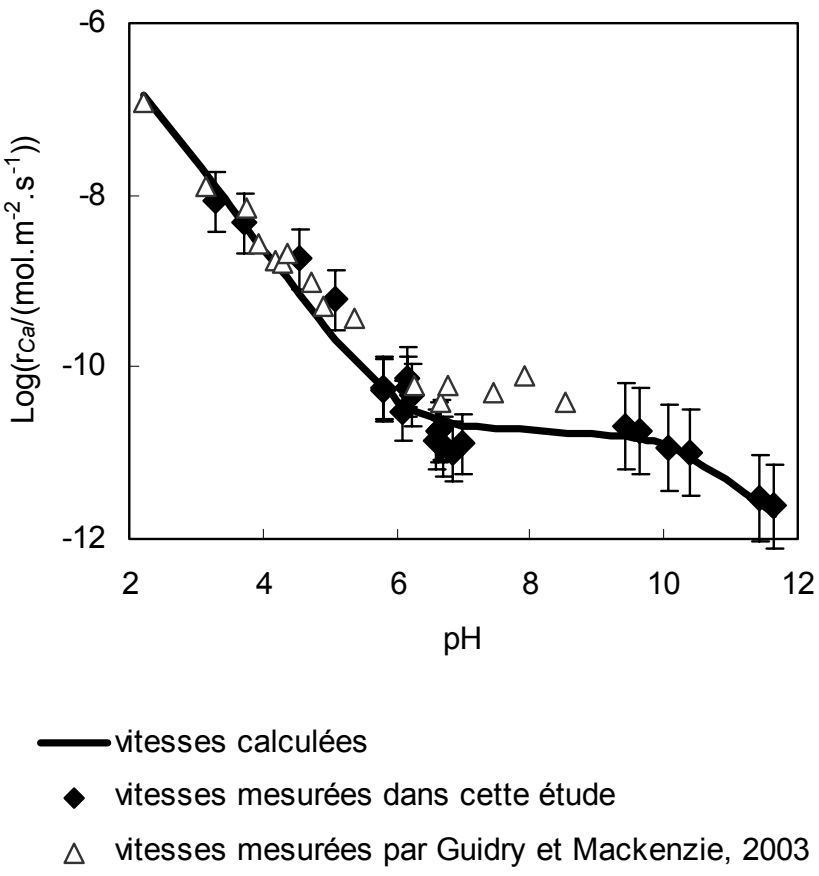


Figure 58 : Comparaison des vitesses de dissolution de la fluorapatite mesurées en fonction du pH à 25°C avec les vitesses de dissolution calculées à partir de l'équation (152).

On constate un bon accord entre les vitesses de dissolution mesurées dans cette étude et prédites par le modèle. En particulier, l'équation (152) est capable de rendre compte des différents régimes observés respectivement en milieu acide, neutre et basique.

En milieu acide, la vitesse de dissolution est limitée par la protonation des sites phosphoriques. Elle diminue lorsque l'activité en protons diminue.

En milieu neutre et basique, la vitesse de dissolution de la fluorapatite est limitée par l'hydrolyse des sites calciques. Leur densité est constante et maximale pour pH<10 ; au-delà de cette valeur la densité surfacique des sites $>CaOH_2^+$ diminue. La chute de la vitesse de dissolution observée à pH $\geq$ 10 s'explique par la déprotonation progressive des complexes surfaciques $>CaOH_2^+$ qui aboutit à la formation de sites >CaOH beaucoup moins réactifs.

On notera que les vitesses de dissolution mesurées par Guidry et Mackenzie, 2003 en milieu neutre sont légèrement supérieures à celles prédites par le modèle.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

La dissolution de la fluorapatite résulte de deux réactions parallèles la première correspondant à la protonation des sites $>Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6$ *et la seconde à l'hydrolyse des groupements calciques protonés* $>CaOH_2^+$. *En exprimant la concentration de ces deux complexes surfaciques, une équation cinétique globale de la dissolution de la fluorapatite a pu être établie :*

$$r = k_P^{'} \times \frac{(a_{H^+})^n K_{ads}}{1+(a_{H^+})^n K_{ads} + \frac{(a_{Ca^{2+}})^x}{(a_{H^+})^{2x} K_{ech}}} + k_{Ca} \times \left[>CaOH_2^+\right]^c$$

Les valeurs des constantes mises en jeu dans cette équation ont été estimées à partir des résultats expérimentaux acquis dans cette étude. Cette équation permet de rendre compte des vitesses de dissolution mesurées en fonction du pH. De plus, la faible valeur de K_{ads} *est cohérente avec les mesures électrocinétiques et le point isoélectrique de la fluorapatite déterminé dans ce travail.*

3.2.2. APPLICATION A LA CINETIQUE DE DISSOLUTION DE LA BRITHOLITE

L'équation de dissolution établie pour la fluorapatite peut vraisemblablement être étendue à la dissolution de l'hydroxyapatite ou de la chloroapatite ; les anions localisés dans les canaux de la structure jouant un rôle négligeable dans le processus de mise en solution. Les données expérimentales montrent que le mécanisme de dissolution de la britholite diffère peu de celui de la fluorapatite ; l'allure de la vitesse de dissolution en fonction du pH, la libération préférentielle du calcium et l'absence d'inhibition en présence de calcium, phosphate ou fluor sur la cinétique de dissolution sont en effet similaires.

Par analogie à la fluorapatite, on peut penser que la dissolution de la britholite résulte de deux réactions parallèles contrôlant la cinétique globale de la réaction respectivement en milieu acide et basique.

3.2.2.1. En milieu acide

En milieu acide, le complexe activé mis en jeu résulte de la libération des ions fluorures par un mécanisme d'échange ionique et/ou de création de lacunes puis libération des quatre cations de type I par échange ionique suivie de l'adsorption/pénétration de protons en surface. Ceci suggère que la substitution PO_4^{3-}/SiO_4^{4-} a peu d'effet sur la cinétique de dissolution puisque les groupements phosphates, et par analogie les groupements silicates, sont libérés lors de la dernière étape du mécanisme.

En revanche, l'influence de l'incorporation d'un atome de néodyme en substitution d'un calcium soulève à nouveau la question de la répartition du néodyme sur les sites cationiques de la structure apatitique. Carpéna et al., 2001 ont montré que dans une britholite similaire à celle étudiée dans ce travail, le

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

néodyme occupait préférentiellement les sites cationiques de type II (83% en moyenne). On considère dans la suite de ce document que l'intégralité des atomes de néodyme occupe les sites de type II. La formule développée de la britholite s'écrit donc $(Ca_4)_I(Ca_5,Nd)_{II}(PO_4)_5(SiO_4)F_2$. Ceci indique que le néodyme est libéré lors de la dernière étape du mécanisme. Cela suggère qu'il convient de favoriser cette voie de synthèse qui privilégie l'incorporation des éléments trivalents, comme les actinides, sur les sites cationiques de type II qui ne sont pas impliqués dans la réaction d'échange ionique. Les substitutions Ca^{2+}(II)/Nd^{3+} et PO_4^{3-}/SiO_4^{4-} n'influent donc que sur la dernière étape qui limite la cinétique de dissolution globale. Le schéma réactionnel peut être résumé comme suit :

- libération des ions fluorures par échange ionique et/ou création de lacune selon :

$$>Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_{2\ (surface)} = >Ca_8Nd(PO_4)_5(SiO_4)_{\ (surface)} + 2\ F^-_{\ (aq)} + Ca^{2+} \qquad (153).$$

Comme pour la fluorapatite, cette étape est rapide et peut être considérée comme irréversible puisqu'aucun effet du fluor n'a été observé sur la cinétique de dissolution de la britholite. La valeur de la constante K_F associée à cette réaction qui s'exprime : $\boldsymbol{K_F = \frac{[>Ca_8Nd(PO_4)_5(SiO_4)]\cdot(a_{F^-})^2(a_{Ca^{2+}})}{[>Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2]}}$ est donc très élevée et n'intervient pas dans la cinétique globale.

- Dans une seconde étape, les atomes de calcium localisés dans les sites de type I sont libérés de la structure par échange ionique Ca^{2+}/H^+ :

$$>Ca_8Nd(PO_4)_5(SiO_4)_{\ (surface)} + 2x\ H^+_{\ (aq)} = >Ca_{8-x}H_{2x}Nd(PO_4)_5(SiO_4)_{\ (surface)} + x\ Ca^{2+}_{\ (aq)} \qquad (154).$$

La constante d'échange associée à la réaction (154) s'écrit :

$$K_{ech} = \frac{[>Ca_{(8-x)}H_{2x}Nd(PO_4)_5(SiO_4)]\cdot(a_{Ca^{2+}})^x}{[>Ca_8Nd(PO_4)_5(SiO_4)]\cdot(a_{H^+})^{2x}} \qquad (155).$$

Comme la première, cette réaction est rapide et peut être considérée comme irréversible. Elle conduit à la libération de tous les atomes de calcium localisés dans les sites de type I restants donc $x = 3$. La constante d'échange Ca^{2+}/H^+ est supposée égale à celle mise en jeu dans le processus de dissolution de la fluorapatite.

- Cet échange ionique est suivi de l'adsorption/pénétration de protons à la surface du solide selon :

$$>Ca_{8-x}H_{2x}Nd(PO_4)_5(SiO_4)_{\ (surface)} + n\ H^+_{\ (aq)} = >Ca_{8-x}H_{2x+n}Nd(PO_4)_5(SiO_4)_{\ (surface)} \qquad (156)\ ;$$

la constante associée à cette réaction s'écrit donc :

$$K_{ads} = \frac{[>Ca_{(9-x)}H_{(2x+n)}(PO_4)_6]}{[>Ca_{(9-x)}H_{2x}(PO_4)_6]\cdot(a_{H^+})^n} \qquad (157).$$

Ces premières étapes sont rapides et conduisent à la formation du précurseur du complexe activé qui est constitué des cations localisés dans les sites de type II, des oxyanions et des protons. Les précurseurs des complexes activés mis en jeu dans la dissolution de la fluorapatite et de la britholite présentent donc des compositions différentes (respectivement $>Ca_6H_{8+n}(PO_4)_6$ et $>Ca_5NdH_{8+n}(PO_4)_5(SiO_4)$) mais sont tous deux formés à partir des même réactions chimiques. La

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

concentration surfacique du précurseur du complexe activé mis en jeu dans le processus de dissolution de la britholite s'exprime par conséquent de la même manière que pour la fluorapatite :

$$[> Ca_5NdH_{(8+n)}(PO_4)_5(SiO_4)] = N \times \frac{(a_{H^+})^n K_{ads}}{1 + (a_{H^+})^n K_{ads} + \frac{(a_{Ca^{2+}})^x}{(a_{H^+})^{2x} K_{ech}}} \quad (158).$$

En milieu acide, la destruction de ce complexe activé limite la cinétique de dissolution qui s'écrit donc :

$$r_a = k_P^{'} \times \frac{(a_{H^+})^n K_{ads}}{1 + (a_{H^+})^n K_{ads} + \frac{(a_{Ca^{2+}})^x}{(a_{H^+})^{2x} K_{ech}}} \quad (159).$$

3.2.2.2. En milieu basique

Par analogie avec la fluorapatite, en milieu neutre et basique la réaction est limitée par l'hydrolyse des groupements calciques. En négligeant la protonation des sites de néodyme dont on ignore les paramètres (densité de sites et constante thermodynamique), la vitesse de dissolution s'exprime alors comme suit :

$$r_a = k_{Ca} \times \left[> CaOH_2^+\right]^c \quad (160)$$

L'expression de la concentration du précurseur du complexe activé suggère que la densité des sites $>CaOH_2^+$ est inférieure dans le cas de la britholite où 17% des sites de type II sont occupés par des atomes de néodyme. En absence de données de spéciation de surface de la britholite, on considère cependant que la densité des sites calciques est égale à celle de la fluorapatite. De même, bien que la dissolution en milieu basique nécessite l'hydratation de 5 calciums parmi les 9 initialement présents soit 0.56, on admettra en première approximation que $c = 0.6$.

3.2.2.3. Expression de la cinétique globale de la dissolution de la britholite

En combinant les expressions des vitesses des réactions contrôlant le processus de dissolution respectivement en milieu acide et basique, on a :

$$r = k_P^{'} \times \frac{(a_{H^+})^n \times 10^{0.6}}{1 + (a_{H^+})^n \times 10^{0.6 \pm 0.1} + \frac{(a_{Ca^{2+}})^3}{(a_{H^+})^6 10^{45}}} + k_{Ca} \times \left[> CaOH_2^+\right]^{0.6} \quad (161).$$

La pente observée dans la dépendance vitesse/pH observée pour la britholite suggère que seuls 0.5 protons par site pénètrent le réseau (en d'autres mots, un proton pour deux sites protonés) soit $n = 0.5$ tandis que l'ordonnée à l'origine indique $k_P^{'} = 3.02 \times 10^{-7}$ mol.m^{-2}.s^{-1},

On suppose que la constante K_{ads} associée à l'adsorption des sites surfaciques est égale à celle déterminée pour la fluorapatite. La valeur de la constante de vitesse k_{Ca} a été ajustée mathématiquement :

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

$k_{Ca} = 1 \times 10^{-7}$ mol.s^{-1} .

Les vitesses de dissolution calculées à l'aide de l'équation (161) sont en bon accord avec les données cinétiques acquises en fonction du pH sur la britholite (figure 59).

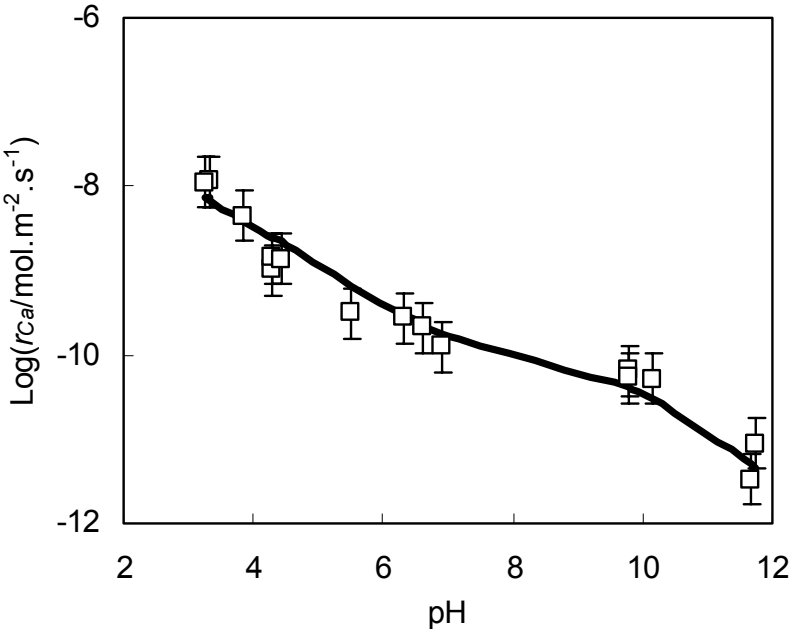


Figure 59 : Comparaison des vitesses de dissolution mesurées sur la britholite et calculées à partir de l'équation (161).

L'équation cinétique globale de dissolution de la fluorapatite a pu être étendue à la cinétique de dissolution de la britholite moyennant certaines approximations. Nous avons en particulier supposé que la densité surfacique des sites calciques de la britholite est similaire à celle de la fluorapatite alors que 17% environ de ces sites cationiques sont occupés par des atomes de néodyme. Des mesures électrocinétiques et des titrages acido-basiques pourraient être réalisés sur la britholite afin de confirmer ces points.

L'équation cinétique globale permet de rendre compte de la vitesse de dissolution de la britholite en fonction du pH. Ceci confirme l'analogie de mécanisme de dissolution de la fluorapatite et de la britholite. Cette loi constitue le premier outil de prédiction du comportement à long terme d'une britholite.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

4. CONCLUSION

Les expériences cinétiques menées sur la fluorapatite naturelle et la britholite synthétique ont permis de mettre en évidence le départ préférentiel du calcium et du fluor par rapport au phosphore. Ceci est cohérent avec les analyses spectroscopiques de photoélectrons X qui témoignent d'un appauvrissement relatif en calcium et en fluor, dans des proportions différentes selon les conditions d'altération. Ces libérations confirment la présence des échanges ioniques mis en évidence au cours des titrages acido-basiques de la fluorapatite. La surface de la fluorapatite est donc recouverte d'une couche superficielle qui présente une composition et des propriétés différentes de celle du minéral initial. Cette couche de surface gouverne le comportement à l'altération par l'eau de la fluorapatite.

Cette couche de surface est, en particulier, plus soluble que le minéral initial et permet à la dissolution de progresser en milieu fortement alcalin malgré une sursaturation apparente de la solution vis-à-vis du solide initial. Bien que la composition exacte de cette couche n'ait pas pu être précisée, l'hydroxyapatite, le phosphate octacalcique et le phosphate dicalcique (ou un mélange de ces phases) apparaissent comme des intermédiaires possibles du processus de la dissolution.

Les réactions d'échanges ioniques sont rapides et peuvent être considérés comme irréversibles puisqu'aucun effet de la présence de calcium ou de fluor dans la solution d'altération n'a pu être observé. La dissolution des minéraux apatitiques est ensuite stoechiométrique.

La dissolution des matériaux apatitiques résulte de deux réactions parallèles gouvernant la vitesse de la réaction respectivement en milieu acide et basique. En milieu acide, le précurseur du complexe activé est formé de la libération des ions fluorures, des cations de type I et de l'adsorption/pénétration de proton tandis qu'en milieu basique il est constitué des groupements $>CaOH_2^+$. L'identification de la nature des précurseurs des complexes activés et de leur réaction de formation a permis d'établir une loi cinétique globale décrivant l'évolution de la vitesse de dissolution des matériaux apatitiques en condition loin de l'équilibre. Elle constitue le premier outil de prédiction du comportement à long terme de la britholite.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

CHAPITRE 7 : IMPLICATIONS DES RESULTATS POUR L'UTILISATION DE LA BRITHOLITE COMME MATERIAU DE CONDITIONNEMENT DES ACTINIDES MINEURS

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

1. INTRODUCTION

L'étude du comportement à long terme d'une matrice de conditionnement vise à disposer des éléments nécessaires pour juger de sa capacité à retenir durablement les radionucléides qu'elle contient.

Dans ce travail, l'étude des mécanismes élémentaires de l'altération de la britholite a été abordée à partir de l'étude combinée d'une fluorapatite naturelle et d'un analogue non radioactif de la britholite. Dans ce dernier chapitre, on propose de reprendre les résultats acquis dans cette étude afin d'apporter les premiers éléments qui permettront de juger de la qualité de la britholite en tant que matrice de conditionnement. Le chapitre suivant est découpé suivant les deux axes de recherche mis en place dans la méthodologie d'étude du comportement à long terme d'une matrice de conditionnement adoptée par le CEA (cf. chapitre 1). On présente dans un premier temps les implications des résultats acquis dans ce travail sur le comportement de la matrice, puis dans un second temps, on propose de discuter le comportement des radionucléides potentiellement retenus dans ce type de structure.

2. COMPORTEMENT A L'ALTERATION PAR L'EAU DE LA MATRICE DE CONDITIONNEMENT

Les données cinétiques présentées dans ce document ont été acquises en système ouvert saturé en eau. Elles permettent de simuler les conditions accidentelles d'entreposage ou de stockage.

Les résultats acquis sur la fluorapatite naturelle ont permis de préciser les mécanismes élémentaires de l'altération par l'eau des matériaux à structure apatitique et les cinétiques associées. A partir des observations expérimentales, une équation cinétique a pu être construite pour rendre compte de la cinétique de dissolution des matériaux à structure apatitique en fonction des conditions d'altération. A l'issue de ce travail, on dispose donc d'un outil prédictif, permettant d'estimer les vitesses de dissolution d'une britholite dopée en actinides en conditions accidentelles de stockage ou d'entreposage où le milieu est fortement renouvelé. La loi cinétique proposée est applicable dans une large gamme de conditions, en particulier entre pH 2 et 12, et peut de ce fait être adaptée aux conditions environnementales particulières de différents scénarios d'entreposage ou de stockage. La durée de vie de la matrice peut alors être estimée en intégrant ces cinétiques à une échéance de temps donnée.

Les vitesses de dissolution prédites par le modèle cinétique proposé dans cette étude ne permettent néanmoins pas de reproduire des conditions nominales de stockage, où le milieu est saturé en eau mais peu ou pas renouvelé. En effet, l'équation cinétique établie dans ce travail n'intègre pas le ralentissement de vitesse observé à proximité de l'équilibre thermodynamique. Les expériences de solubilité conduites en milieu fermé montrent pourtant que la dissolution des matériaux apatitiques est ralentie puis stoppée à proximité d'un équilibre. Les résultats indiquent que l'équilibre atteint diffère selon les conditions d'altération. En effet, lors des premiers instants de la réaction de dissolution, des réactions d'échange ionique conduisent à la formation d'une couche de surface de composition différente de celle du matériau initial. Celle-ci constitue alors le solide réactif et gouverne l'interaction

solide-solution. L'état de saturation de la solution doit être évalué vis-à-vis de cette couche superficielle dont les propriétés de solubilité varient en fonction du pH. De ce fait, l'effet de l'affinité chimique sur la cinétique de dissolution des matériaux à structure apatitique est vraisemblablement différent selon les conditions d'altération. Guidry et Mackenzie, 2003 ont observé un ralentissement de la dissolution de la fluorapatite à proximité de l'équilibre thermodynamique à pH=3. Dans le cadre de la prédiction du comportement à long terme de la britholite, l'effet de l'affinité chimique doit être évalué dans des conditions physico-chimiques représentatives du scénario d'entreposage ou de stockage envisagé pour ce type de colis. Cela exige une définition précise des conditions d'entreposage et de stockage envisagées pour ce type de structure. L'évaluation de l'effet de l'affinité chimique sur la vitesse de dissolution des matériaux apatitiques passe notamment par une caractérisation fine de la couche de surface formée dans ces conditions et de ses propriétés thermodynamiques.

3. COMPORTEMENT DU (DES) RADIONUCLEIDE(S)

Les résultats expérimentaux indiquent que lors de l'altération de la britholite, le néodyme qui simule la présence des actinides trivalents potentiellement retenus dans ce type de structure, présente un comportement différent des autres éléments constitutifs de la structure. Les vitesses de dissolution calculées sur la base des concentrations aqueuses en néodyme sont en effet inférieures d'un ordre de grandeur environ à celles calculées sur la base des autres éléments. Ceci est attribué à l'incorporation de cet élément dans une phase secondaire. De ce fait, la loi cinétique proposée dans ce travail ne permet pas de rendre compte du comportement particulier de cet élément. Les phases néoformées, moins solubles que le matériau initial, contrôlent la teneur du néodyme en solution.

3.1. COMPORTEMENT DU NEODYME LORS DE L'ALTERATION DE LA BRITHOLITE

Le néodyme libéré par la britholite lors de sa dissolution est rapidement précipité sous forme de rhabdophane $NdPO_4.nH_2O$. Ceci est fortement supporté par la morphologie des précipités observés par microscopie électronique à balayage, les analyses à énergie dispersive associées, les calculs thermodynamiques qui indiquent que le rhabdophane de néodyme est sursaturé dans les solutions expérimentales et les faibles vitesses de dissolution calculées sur la base du néodyme en solution.

La phase néoformée incorpore une partie du phosphore libéré par la britholite. De ce fait, la vitesse de dissolution de la britholite calculée sur la base du phosphore est légèrement inférieure à la vitesse de dissolution calculée sur la base du calcium par exemple. La concentration aqueuse en phosphore n'est donc pas représentative de la dissolution de la britholite mais de la combinaison de celle-ci avec la précipitation de rhabdophane suivant :

$$Ca_9Nd(PO_4)_5SiO_4F_2+4H^+ + nH_2O = 9Ca^{2+} + SiO_{2(aq)} + 2F^- + 4PO_4^{3-} + 2H_2O + NdPO_4.nH_2O \qquad (162).$$

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Cette réaction implique que les solutions aqueuses au contact de la britholite présentent un rapport $\left(\frac{P}{Ca}\right)_{solution}$ proche de $4/9$ au lieu de $5/9$ comme indiqué par la stoechiométrie de la britholite. Ceci est cohérent avec les analyses réalisées à l'état stationnaire des expériences cinétiques menées sur la britholite. En effet, les vitesses de dissolution calculées sur la base du phosphore en fonction des vitesses de dissolution calculées sur la base du calcium ne sont pas décrites par une droite de pente 1 mais par une droite de pente 0.8 caractéristique de la réaction (162).

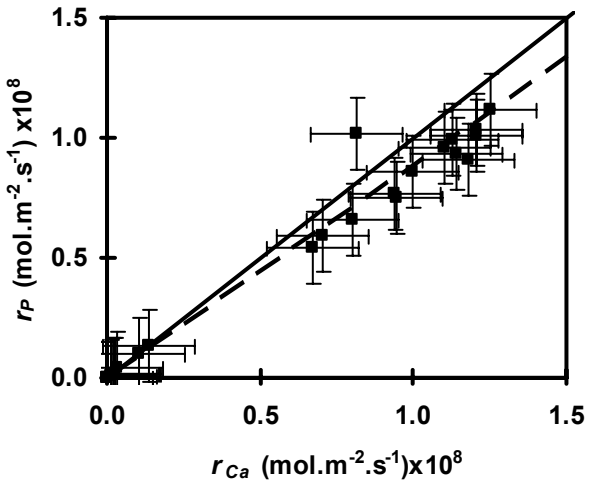


Figure 60 : Vitesses de dissolution de la britholite calculées sur la base du phosphore mesuré en solution en fonction des vitesses de dissolution calculées sur la base du calcium. Le trait plein représente le cas où $\left(Ca/P\right)_{solution}$ est représentatif de la dissolution stœchiométrique de la britholite, alors que les pointillés indiquent une stoechiométrie $\left(Ca/P\right)_{solution}$ consistante avec :

$Ca_9Nd(PO_4)_5SiO_4F_2 + 4H^+ + n\ H_2O = 9Ca^{2+} + SiO_{2(aq)} + 2F^- + 4\ PO_4^{3-} + 2\ H_2O + NdPO_4{\bullet}nH_2O$

La précipitation de rhabdophane implique que la concentration aqueuse de néodyme est contrôlée par la solubilité de cette phase néoformée. La figure 61 présente à titre d'illustration la concentration aqueuse en néodyme à l'équilibre stoechiométrique vis-à-vis de la britholite (dont le produit de solubilité a été supposé constant) et du rhabdophane. Le rhabdophane limite en effet la teneur de la solution en néodyme entre 2<pH<11. En milieu fortement alcalin, les calculs thermodynamiques indiquent que la concentration aqueuse en néodyme est contrôlée par la précipitation de $Nd(OH)_3$ amorphe (figure 61).

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

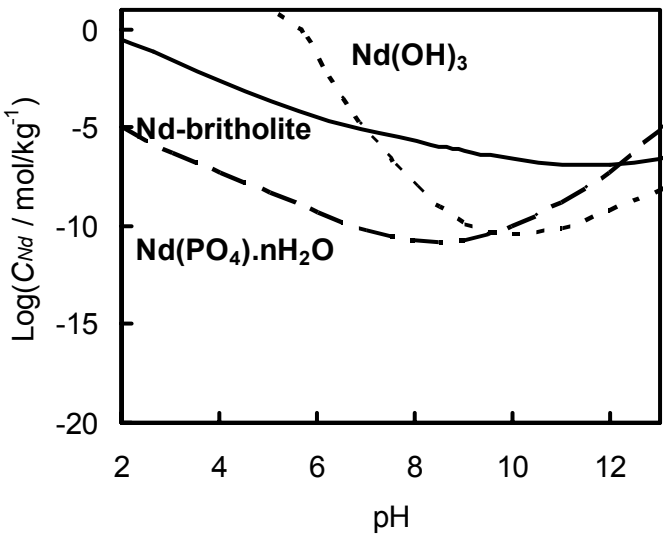


Figure 61 : Evolution de la concentration aqueuse en néodyme à l'équilibre stœchiométrique vis à vis de la britholite (LogK_{BRITHO}=-82.7) , de la rhabdophane et de l'hydroxyde de néodyme.

La présence d'hydroxyde de néodyme n'a pas pu être clairement identifiée dans ce travail. Cependant, l'observation au microscope électronique à balayage des échantillons de britholite altérés en milieu fortement basique montre la présence systématique d'amas globuleux dans les pores ouverts de la céramique compatible avec la précipitation d'hydroxyde de néodyme amorphe (figure 62).

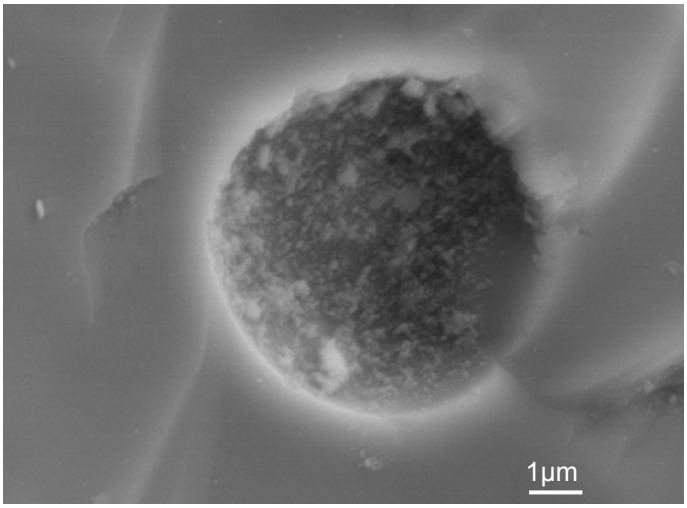


Figure 62 : Cliché MEB d'un pore de la céramique britholite après altération en milieu basique.

Ces phases précipitées contribuent à limiter la concentration aqueuse en néodyme et donc sa dispersion dans l'environnement. Notons qu'en présence de carbonates, des phases carbonatées peu solubles limiteront également la concentration aqueuse en néodyme.

Le néodyme simulant la présence d'actinides mineurs potentiellement retenus par ce type de structure, on s'interroge quant à la formation de phases similaires incorporant massivement les radioéléments libérés par la britholite.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

3.2. COMPORTEMENT DES ACTINIDES LORS DE L'ALTERATION DE LA BRITHOLITE

Aucune britholite dopée en actinide n'ayant pour l'instant été synthétisée, le comportement des radionucléides, potentiellement retenus dans la structure a été abordé par calculs thermodynamiques. Sur la base des observations expérimentales du comportement du néodyme, on cherche en particulier à savoir si des phases secondaires se forment et limitent la dispersion des radionucléides dans l'environnement.

Aucune données sur la curium n'étant disponible dans la base de données utilisée dans ce travail, seuls le cas de l'américium et du neptunium ont été envisagés. Afin d'estimer la concentration aqueuse en actinide à l'équilibre stoechiométrique vis-à-vis de la britholite, le produit de solubilité des matrices de conditionnement a été supposé égal à celui de la britholite au néodyme mesuré en milieu neutre.

3.2.1. COMPORTEMENT DE L'AMERICIUM

Les calculs thermodynamiques montrent que, l'américium libéré lors de l'altération d'une britholite est également incorporé dans des phases secondaires. Comme le néodyme, un phosphate incorporant cet élément précipite entre 2<pH<11 et contrôle la teneur de la solution en américium ; en milieu fortement alcalin, celle-ci sera contrôlée par la formation d'un hydroxyde $Am(OH)_3$ (figure 63). Ces prédictions sont confortées par l'observation de phosphate d'américium au cours de la dissolution de verre borosilicatés (Ebert et al., 1991), de monazite (Poitrasson, 2004) et de phosphate diphosphate de thorium dopé à l'américium (Robinson et al., 2002).

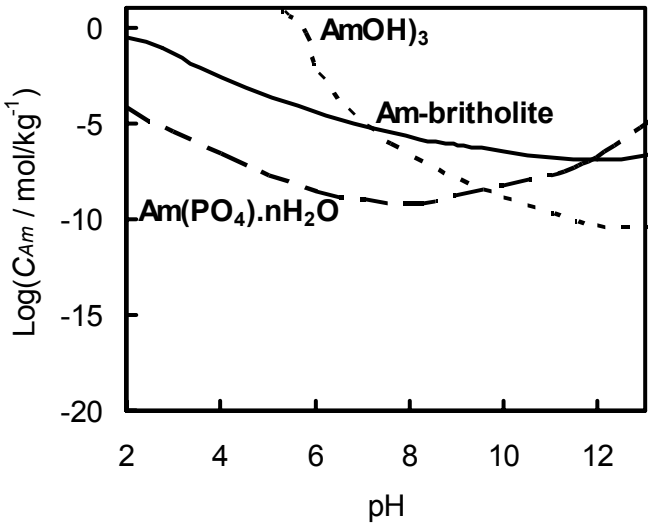


Figure 63 : Evolution de la concentration aqueuse en américium à l'équilibre stoechiométrique vis-à-vis de la britholite, de la rhabdophane et de l'hydroxyde d'américium.

3.2.2. COMPORTEMENT DU NEPTUNIUM

Parce qu'il est tétravalent, le comportement du neptunium diffère légèrement de celui du néodyme. Tout comme l'américium, l'hydroxyde de neptunium et un phosphate de neptunium sont prédits moins solubles que la britholite. En revanche, les calculs thermodynamiques indiquent qu'une autre phase, moins soluble, limite la concentration aqueuse en neptunium tétravalent. Il s'agit de l'oxyde de neptunium NpO_2.

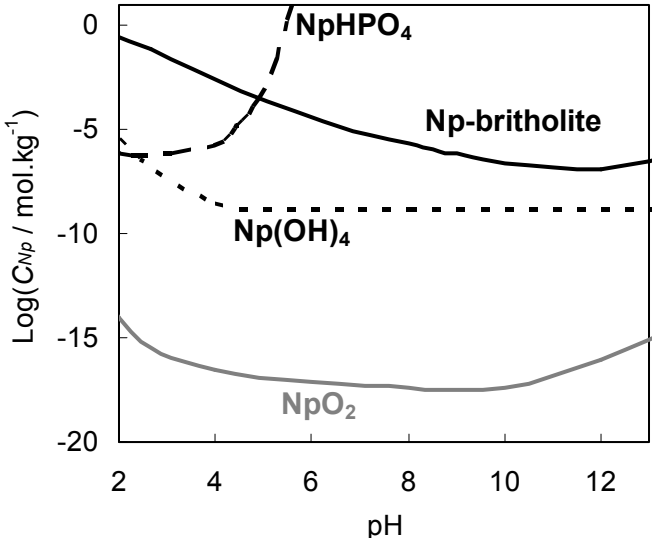


Figure 64 : Evolution de la concentration aqueuse en neptunium à l'équilibre stœchiométrique vis-à-vis de la britholite, du phosphate de neptunium, de l'oxyde de neptunium et de l'hydroxyde de neptunium.

4. CONCLUSION

Dans le cadre de l'évaluation des qualités de confinement de la britholite, cette étude permet de disposer d'un outil prédictif du comportement à long terme de la matrice. La loi cinétique proposée permet en particulier de rendre compte de la cinétique de dissolution de la matrice en conditions d'entreposage dégradées. Elle ne permet cependant pas de rendre compte du comportement de la céramique en conditions nominales de stockage ou d'entreposage puisqu'elle n'intègre pas le ralentissement de vitesse observé à proximité de l'équilibre thermodynamique. L'estimation de la durée de vie de la matrice en conditions nominales de stockage nécessite la prise en compte de l'effet de l'affinité chimique sur la cinétique de dissolution. Pour cela, la composition et les propriétés de la couche de surface qui se forme aux premiers instants de l'interaction solide-solution dans des conditions physico-chimiques représentatives des conditions de stockage envisagées pour ce type de colis doivent être précisées. On pourra par ailleurs évaluer la cinétique de dissolution de la britholite dans ces mêmes conditions : l'effet de la température déjà abordé par Guy et al., 2002 et l'effet potentiel des paramètres d'environnement qui peuvent être physiques (débit de circulation des fluides…), chimiques (composition des fluides…), géochimiques (nature et composition des roches

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

environnantes…), ou radiochimiques (radiolyse …) doivent à ce titre être pris en compte. Cela exige une définition précise des conditions physico-chimiques d'entreposage et de stockage envisagées pour ce type de structure.

Les modifications engendrées par les effets de l'auto-irradiation (création de défauts cristallins, amorphisation des structures, création d'une fracturation et augmentation de la surface réactive), susceptibles d'influer sur la vitesse d'altération pourront être évaluées par la mise en œuvre de tests de dissolution sur des matériaux vieillis artificiellement par irradiation externe ou dopage.

Enfin, la loi cinétique proposée dans ce travail ne peut pas être utilisée pour rendre compte du comportement des actinides. En effet, il a été montré que les éléments radioactifs potentiellement contenus dans ce type de matrices sont rapidement incorporés dans des phases secondaires. Bien qu'elles ne constituent pas de couche protectrice à la surface de la britholite, leur très faible solubilité limite la dispersion des radionucléides dans l'environnement. Une étude spécifique pourrait être conduite pour établir un modèle permettant de prédire le comportement spécifique de ces éléments.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

CONCLUSION GENERALE

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Le but de ce travail était d'établir un modèle cinétique décrivant les mécanismes élémentaires du processus de dissolution des matériaux à structure apatitique et pouvant être appliqué à la prédiction du comportement à long terme de la britholite, une matrice potentielle de confinement des actinides mineurs. Dans ce but, nous avons étudié la réactivité des matériaux apatitiques à partir d'une britholite dopée au néodyme et d'une fluorapatite naturelle.

Les propriétés surfaciques de la fluorapatite ont été déterminées à partir de caractérisations spectroscopiques, de mesures électrocinétiques et de titrages acido-basiques. Les mesures électrocinétiques indiquent que la charge de surface de la fluorapatite est négative sur toute la gamme de pH explorée (1<pH<12). Le point isoélectrique où la charge de surface est nulle se situe en milieu très acide (pH_{PIE}~1±0.5). A contrario, les titrages acido-basiques montrent que la consommation en protons est positive en milieu acide et négative en milieu basique. Le point de charge nulle où la consommation en protons est nulle se situe en milieu neutre (pH_{PCN}~7.7±0.5). Un tel écart entre point isoélectrique et point de charge nulle indique que la consommation en protons mesurée au cours d'un titrage acido-basique ne peut pas être attribuée à la seule protonation et déprotonation des sites de surface. L'établissement d'un bilan chimique des protons consommés montre en effet que la dissolution, l'hydrolyse des espèces aqueuses et des réactions d'échange ionique à la surface du solide participent à la consommation en protons mesurée au cours d'un titrage. La quantification des protons consommés par ces différentes réactions démontre qu'elles représentent plus de 80% de la consommation totale en protons. La prise en compte de ces différentes réactions est donc indispensable pour accéder aux paramètres de surface de la fluorapatite (propriétés thermodynamiques et densité de sites). Ceci remet en cause la validité des modèles de coordination proposés dans la littérature pour les apatites dans lesquels la consommation en protons mesurée par titrage acido-basique a été intégralement attribuée à la protonation et déprotonation des sites de surface (Wu et al., 1991 ; Perrone, 1999). Les paramètres de surface déduits de ces études ne peuvent donc pas être utilisés pour rendre compte des propriétés acido-basiques de la fluorapatite qui doivent être déterminées à partir de la quantité de protons consommés par la seule protonation/déprotonation des sites de surface. Celle-ci a pu être estimée à partir de la différence entre la consommation totale en protons et la consommation en protons par dissolution, hydrolyse des espèces aqueuses et échange ionique. Bien que les valeurs soient entachées d'une erreur importante, on pourrait envisager de déterminer les paramètres de surface de la fluorapatite en modélisant cette quantité de protons consommés uniquement par protonation et déprotonation des sites surfaciques dans le cadre d'un modèle de chimie de coordination. Cependant, le point de charge nulle obtenu après correction, diffère toujours du point isoélectrique ce qui indique que d'autres processus devraient être pris en considération. En particulier, les caractérisations spectroscopiques témoignent de l'incorporation de protons dans le réseau cristallin qui conduit vraisemblablement à surestimer la quantité de protons consommés par adsorption sur les sites surfaciques. De plus, les modèles de chimie de coordination reposent sur le postulat qu'il existe, à la surface du solide, un nombre fini et constant de sites actifs. Or, il a été montré que les échanges ioniques conduisent à la formation d'une couche de surface appauvrie en calcium et/ou en fluor dont la composition varie en fonction du pH. La densité des sites actifs varie

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

donc probablement également en fonction du pH de la solution. De plus, la croissance de cette couche superficielle au cours de l'altération conduit vraisemblablement à une augmentation du nombre de sites actifs au cours du temps. Pour ces raisons, la spéciation de surface de la fluorapatite ne peut pas être rigoureusement déduite de l'interprétation des données de titrages dans le cadre d'un modèle de complexation de surface.

Au cours des premiers instants de la dissolution, le calcium et le fluor sont libérés préférentiellement de la structure par rapport au phosphore. Ceci confirme l'existence des réactions d'échange ionique mises en évidence au cours des titrages acido-basiques. Ces réactions d'échange sont très rapides et peuvent être considérées comme irréversibles puisqu'aucun effet du calcium ou du fluor présent en solution n'a été observé sur la cinétique de dissolution de la fluorapatite. La surface minérale qui en résulte est appauvrie en calcium et fluor comme en témoignent les caractérisations spectroscopiques. Bien que la stoechiométrie de cette couche altérée n'ait pas pu être rigoureusement caractérisée, on peut penser que sa composition et structure sont proches de celles de l'OCP ou du DCP, des phases qui sont souvent proposées comme précurseur de précipitation de l'apatite ou de l'hydroxyapatite. En surface, la formation d'une apatite de plus en plus appauvrie en calcium et fluor avec la formation de TCP puis OCP ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2 \rightarrow Ca_9\square HPO_4(PO_4)_5F\square \rightarrow Ca_8\square_2(HPO_4)_2(PO_4)_4\square_2$) apparaît la plus probable. Cette couche superficielle gouverne l'interaction solide-solution. Lorsque l'épaisseur de cette couche altérée cesse de s'accroître, la dissolution devient stoechiométrique.

Les résultats obtenus dans ce travail montrent que la dissolution de l'apatite résulte de deux réactions parallèles mettant en jeu deux complexes activés différents. La première correspond à la protonation des sites phosphoriques et la seconde à l'hydrolyse des calciums. Ces réactions contrôlent la cinétique de dissolution des matériaux apatitiques respectivement en milieu acide et basique. La vitesse de dissolution de la fluorapatite, donnée par la somme des cinétiques de ces deux réactions, est donc proportionnelle à la densité surfacique des deux complexes activés (ou de leur précurseur) mis en jeu.

En milieu acide, la formation du précurseur du complexe activé est supposée résulter de la libération préférentielle du fluor et des atomes calcium de type I par échange ionique et/ou création de lacunes, suivie de l'adsorption/pénétration de protons. C'est la destruction de cette espèce surfacique qui contrôle la cinétique de dissolution des minéraux apatitiques en milieu acide. En milieu basique, le précurseur du complexe activé correspond aux groupements surfaciques $>CaOH_2^+$ dont l'hydrolyse conduit à la destruction de la structure cristalline. L'identification de ces complexes précurseurs et la détermination de leur concentration surfacique a permis d'établir une équation cinétique globale, capable de rendre compte de la dissolution de la fluorapatite en fonction des conditions d'altération. Celle-ci a pu être étendue à la cinétique de dissolution de la britholite.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Cette loi cinétique constitue le premier outil de prédiction du comportement à long terme des matrices de conditionnement spécifique à structure apatitique telle que la britholite. Les vitesses de dissolution prédites par ce modèle peuvent en particulier être utilisées pour estimer la durée de vie de la matrice en conditions d'entreposage ou de stockage dégradées où le milieu est fortement renouvelé. Cette loi cinétique doit néanmoins être complétée pour pouvoir rendre compte du comportement de la britholite en conditions nominales de stockage ou d'entreposage. En effet, le milieu est alors peu renouvelé et la vitesse de dissolution de la céramique est ralentie puis stoppée lorsque la composition de la solution environnante s'approche des conditions d'équilibre vis-à-vis du solide réactif. Cet effet de l'affinité chimique a par exemple été observé dans les expériences conduites en réacteur fermé. Le ralentissement de vitesse à proximité de l'équilibre thermodynamique doit nécessairement être pris en compte pour rendre compte du comportement de la matrice en conditions de stockage ou d'entreposage. Il peut notamment être appréhendé par le biais d'expériences de dissolution en réacteur ouvert en jouant sur la composition ou le débit de la solution d'altération. Cependant, la mise en évidence de réactions d'échange ionique au cours de la dissolution des matériaux apatitiques rend cette approche délicate. En effet, la couche superficielle formée à la surface des matériaux constitue le minéral réactif et l'état de saturation des solutions expérimentales doit être évalué par rapport à cette couche de surface. La composition et les propriétés thermodynamiques de cette couche variant en fonction des conditions d'altération, l'équilibre solide-solution atteint peut être différent suivant les conditions d'altération. Par conséquent, l'effet de l'affinité chimique sur la vitesse de dissolution des matériaux apatitiques est délicat à appréhender. Il nécessite en particulier une caractérisation fine de la composition et des propriétés de la couche superficielle en fonction des conditions d'altération.

La prédiction du comportement à long terme de la britholite en condition de stockage ou d'entreposage nécessite par ailleurs la prise en compte des paramètres environnementaux. En effet, les conditions physico-chimiques du milieu et les matériaux environnants sont susceptibles d'affecter la cinétique de dissolution de la matrice. L'étude du comportement à long terme nécessite donc la définition précise des conditions physico-chimiques de l'entreposage et du stockage. Enfin, les modifications engendrées par les effets de l'auto-irradiation pourront également être appréhendés par la mise en œuvre de tests de dissolution sur des matériaux vieillis artificiellement par irradiation externe ou dopage.

Enfin, le néodyme et par analogie les actinides potentiellement retenus dans ce type de structure sont incorporés dans des phases secondaires au fur et à mesure que la matrice se dégrade. Un modèle spécifique pourrait être établit pour rendre compte du devenir particulier des radionucléides au cours de l'altération de la matrice.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

REFERENCES

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Aagaard P., Helgeson H. C., 1982, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Theoretical considerations., American Journal of Science, Vol. 282, pp. 237–285.

Adnet J. M., Donnet L., Faure N., Bros P., Brossard P., Josso F., 1998, Recod 98, 5th international conference on recycling, conditioning and disposal (Nice (France)), 1998 ; Société Française d'Energie Nucléaire (SFEN, Paris (France)), pp. 432-439.

Audubert F., 1995, Mise au point d'une matrice apatitique pour le confinement de l'iode 129, Thèse INP Toulouse (France).

Audubert F., Carpena J., Lacout J-L, Tetard F., 1997, Elaboration of an iodine-bearing apatite Iodine diffusion into a $Pb_3(VO_4)_2$ matrix , Solid State Ionics, Vol. 95 (1-2), pp. 113-119.

Banfield J. F., Eggleton R. A., 1989, Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. Clays and Clay Minerals, Vol. 37, pp. 113–127.

Baudoin P., Certes C., Escalier des Orres P., 1996, Proceedings of the 1996 International Conference on Deep Geological Disposal of radioactive Waste, Canadian Nuclear Society (Ontario (Canada)), pp. 8.11-8.20.

Begg B. D., Vance E. R., Hunter B. A., Hanna J. V., 1998, Zirconolite transformation under reducing conditions, Journal of Materials Research, Vol. 13, pp. 3181-3190.

Bell L. C., Mika H., Kruger B. J., 1976, Synthetic hydroxyapatite-solubility product and stoichiometry of dissolution., Archives of Oral Biology, Vol. 23, pp. 329-336.

Bell L. C., Posner A. M., Quirck J. P., 1973, The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions, Journal of Colloids and Interface Science, Vol. 42, pp. 250-261.

Ben Ayed F., Bouaziz J., Khattech I., Bouzouita K., 2001, Produit de solubilité apparent de la fluorapatite frittée., Annales de Chimie Science des Matériaux, Vol. 26 (6), pp. 75-86.

Benard P., Brandel, V., Dacheux, N., Jaulmes, S., Launay, S., Lindecker, C., Genet, M. , Louer, D., Quarton, M. , 1996, $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$, a New Thorium Phosphate: Synthesis, Characterization, and Structure Determination, Chemistry of Materials, Vol. 8 (1), pp. 181-188

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Berger G., Cadoré E., Schott J., Dove P. M., 1994, Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300°C: Effect of the nature of the surface complexes and reaction affinity., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 50, pp. 541-555.

Bergman S. C., 1979, The significance of accessory apatite in the REE modelling of magma genesis. EOS Trans Am Geophys Union. 60, 412.

Berner R. A., 1978, Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions., American Journal of Science, Vol. 278, pp. 1235-1252.

Berner R. A., Schott J., 1982, Mechanism of pyroxene and amphibole during weathering. II-Observations of soil grains. American Journal of Science, Vol. 282, pp. 1214-1231.

Berry E. E., Baddiel C. B., 1967, Some assignments in the infrared spectrum of octacalcium phosphate, Spectrochimica Acta, A23, pp. 1781-1792.

Bertholus M., Defranceschi M., 2004, les apatites : des phosphates naturels., *Dans* Techniques de l'Ingénieur AF 6610.

Blum A., Lasaga A. C., 1988, Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals., Nature, Vol. 331, 431-433.

Boatner L. A., 2002, Synthesis, structure, and properties of monazite, petrulite and xenotime., *Dans* : Phosphates : Geochemical, Geobiological, and Materials Importance, Reviews in Minerallogy and Geochemistry, Vol. 48, Mineralogical Society of America, Washington D.C., pp. 87-121.

Boullis B., 1997, Retraitement et séparation des radionucléides à vie longue., *Dans* Les déchets nucléaires, Ed. Société française de physique, pp. 69-92.

Boyer L., 1998, Synthèses et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : application au nucléaire, Thèse, INP Toulouse (France).

Boyer L., Piriou B., Carpéna J., Lacout J-L., 2000, Study of sites occupation and chemical environment of Eu^{3+} in phosphate-silicates oxyapatites by luminescence., Journal of Alloys and Compounds, Vol. 311 (2), pp. 143-152.

Boyer L., Savariault J-M., Carpena J., Lacout J-L., 1998, Neodymium-Substituted Britholite Compound, Acta crystallographica, Section C, Vol. 54, pp. 1057-1059.

Brandel V., Dacheux N., Pichot E., Gennet M., Emery J., Buzare J. Y., Podor R., 1998, Chemical Conditions of Synthesis of $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$. Preparation of Thorium Phosphate-Hydrogenphosphate as Precursor, Chemistry of Materials, Vol. 10 (1), pp. 345-350

Brantley S. L., Chen Y., 1995, Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles. *Dans* : Chapter 4 of Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals, White A. F. and Brantley S. L. (Eds.).Mineral Society of America, Washington DC., Vol. 31, pp. 119-172.

Brantley S. L., Crane S. R., Crerar D. A., Hellmann R., Stallard R., 1986, Dissolution at dislocation etch pits in quartz, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 50, Issue 10, pp. 2349-2361.

Braun J-J., Viers J., Dupré B., Polvé M., Ndam J., Muller J-P., 1998, Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroun: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 62, pp. 273-299.

Brecevic L. J., Furedi-Milhofer H., 1972, Precipitation of calcium phophates from electrolyte solutions II : The formation and Transformation of the precipitates. Calcified Tissue Research., Vol. 10, pp. 82-90.

Brown W. E., 1966, Crystal Growth of Bone Mineral., Clinical orthopaedics and related research, Vol. 44, pp. 205-220.

Buck E. C., Bates J. K., 1999, Microanalysis of colloids and suspended particles from nuclear waste glass alteration, Applied Geochemistry, Vol. 14, pp. 635-653.

Cadoré E., 1995, Mécanismes de dissolution du quartz dans les solutions naturelles. Etude expérimentale et modélisation, thèse de Doctorat (N°2140)., Université Toulouse (France).

Campayo L., 2003, Incorporation du césium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés, thèse de Doctorat (N°11-03), Université Limoge (France).

Carpéna J., 1998, Advances in fission Track Geochronology, Van den Haute J.A.M, De Corte L., (Eds.) Kluwer Academic, Dordrecht, pp.81-82.

Carpéna J., Boyer L., Fialin M., Kienast J-R., Lacout J-L., 2001, Ca^{2+}, PO_4^{3-} = Ln^{3+}, SiO_4^{4-} coupled substitution in the apatitic structure : stability of the mono-silicated fluor-britholite., Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la Terre et des Planètes 333, P. 373-379.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Carpéna J., Kienast J. R., Ouzegane K., Jehanno C., 1988, Evidence of the contrasted fission-track clock behavior of the apatites from in Ouzzal carbonatites (northwest Hoggar) : the low-temperature thermal history of an Archean basement, Geological Society of America Bulletin, Vol. 100, pp. 1237-1243.

Carpéna J., Lacout J., 1997, Les céramiques apatitiques spécifiques : matériaux à base de phosphates de calcium pour le stockage des déchets radioactifs, L'actualité chimique, Vol. 2, pp. 3

Carpéna J., Sère V., 1994, Les Apatites Néoformées lors des Réactions Nucléaires dans les Zones 10 et 16 d'Oklo, Réunion des Sciences de la Terre, 1994, Nancy (France).

Cases J-M., Jacquier P., Smani S. M., Poirier J.E., Bottero J-Y, 1989, Propriétés électrocinétiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité, Industrie Minérale – Mines et Carrières - Les Techniques, pp. 122-133.

Casey W. H., Hochella M. F., Westrich H. R., 1993, The surface chemistry of manganiferous silicate minerals as inferred from experiemnts on tephroite (Mn_2SiO_4)., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 57, pp. 785-793.

Casey W. H., Ludwig C., 1996, The mechanism of dissolution of oxide minerals., Nature, Vol. 381, pp. 506-509.

Casey W. H., Westrich H. R., Arnold G. W., 1988, The surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH=2, 3 and 12. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 52, pp. 2795-2807.

Casey W. H., Westrich H. R., Arnold G. W., Banfield J. F., 1989 b, The surface chemistry of dissolving labradorite feldspar., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 53, pp. 821-832.

Casey W. H., Westrich H. R., Banfield J. F., Ferruzzi G., Arnold G. W., 1993, Leaching and reconstruction at the surface of dissolving chain in silicate minerals., Nature, Vol. 366, 253-255.

Casey W. H., Westrich H. R., Massis T., Banfield J. F., Arnold G. W., 1989 a, The surface chemistry of labradorite feldspar after acid hydrolysis., Chemical Geology, Vol. 78, pp. 205-218.

Chaïrat C., Oelkers E. H., Schott J., Lartigue J-E., 2004, An experimental study of the dissolution rates of apatite and britholite as a function of solution composition and pH from 1 to 12, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68, A145.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Chander S., Fuerstenau D. W., 1979, Interfacial Properties and Equilibria in the Apatite-Aqueous Solution System, Journal of Colloïd and Interface Science, Vol. 70 (3), pp. 506-516.

Chander S., Fuerstenau D. W., 1984, Solubility and interfacial properties of hydroxylapatite : A review. *Dans* : Adsorption On and Surface Chemistry of Hydroxyapatite. Misra DN (ed) Plenum Press, New York.

Charlet L., Wersin P., Stumm W., 1990, Surface charge of $MnCO_3$ and $FeCO_3$., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 54, pp. 2329-2336.

Chen Y., Brantley S. L., 1998, Diopside and anthophyllite dissolution at 25°C and 90°C and acid pH., Chemical Geology, Vol. 147, pp. 233-248.

Chin K. O. A., Nancollas G. H., 1991, Dissolution of Fluorapatite. A Constant Composition Kinetics Study. K. O. Aileen Chin and G. H. Nancollas, Langmuir Vol. 7, pp. 2175-2179.

Chou L., Wollast R., 1985, Steady state chemistry kinetics and dissolution mechanism of albite. American Journal of Science, Vol. 285, pp. 963-993.

Chou L., Wollats R., 1984, Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 48, pp. 2205-2217.

Clavier N., 2004, Elaboration de phosphate-diphosphate de thorium et d'uranium (β-PDTU) et de matériaux composites □-PDTU/Monazite à partir de précurseurs cristallisés- Etude du frittage et de la durabilité chimique, thèse de Doctorat, Paris XI (France).

Cole C. V., Innis G.S., Stewart J. W. B, 1977, Simulation of phosphorus cycling in semiarid grasslands. Ecology, Vol. 58, pp. 3-15.

Crovisier J. L., Atassi H., Daux V. C., Eberhart J. P., 1990, Hydrolyse d'un verre basaltique tholéiitique à 60°C. Dissolution sélective puis cnogruente par élévation de pH., C. R. Académie des Sciences de Paris, Vol. 310, pp. 941-946.

Cubillas P., Köhler S., Prieto M., Causserand C., Oelkers E. H., How do mineral coatings affect dissolution rates? An experimental study of coupled $CaCO_3$ dissolution - $CdCO_3$ precipitation, Geochimica et Cosmochimica Acta, in press.

Dacheux N., Podor R., Brandel V., Genet M., 1998, Investigations of systems ThO_2–MO_2–P_2O_5 (M=U, Ce, Zr, Pu). Solid solutions of thorium–uranium (IV) and thorium–plutonium (IV) phosphate–diphosphates , Journal of Nuclear Materials, Vol. 252 (3), pp. 179-186

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Dacheux N., Thomas A. C., Brandel V., Genet M., 1998, Investigation of the system ThO_2–NpO_2–P_2O_5. Solid solutions of thorium–neptunium (IV) phosphate–diphosphate, Journal of Nuclear Materials, Vol. 257 (2), pp. 108-117.

Dandurand J-L., Schott J., 1980, Remarques sur les conditions d'application de la loi d'action de masse à la détermination des paramètres thermodynamiques des minéraux à basse température. Bull. Mineral. Vol. 103, pp. 307-316.

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., 2004, Evaluation de la faisabilité technique des nouvelles matrices de conditionnement des radionucléides à vie longue, Rapport Technique interne CEA, DTCD/2004/5.

Devidal J-L., 1994, Solubilité et cinétique de dissolution/précipitation de la kaolinite en milieu hydrothermal. Approche expérimentale et modélisation., Thèse de Doctorat, Université Toulouse III (France).

Devidal J-L., Schott J., Dandurand J-L., 1997, An experimental study ok kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function chemical affinity and solution composition at 150°C, 40 bars, and pH 2, 6.8, and 7.8., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, pp. 5165-5186.

Dorozhkin S. V., 1997 a, Acidic dissolution mechanism of natural fluorapatite. I. Milli- and microlevels of investigations, Journal of Crystal Growth, Vol. 182 (1-2), pp. 125-132.

Dorozhkin S. V., 1997 b, Acidic dissolution mechanism of natural fluorapatite. II. Nanolevel of investigations, Journal of Crystal Growth, Vol. 182 (1-2) pp. 133-140.

Dorozhkin S. V., 1997 c, Surface Reactions of Apatite Dissolution, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 191 (2), pp. 489-497.

Dove P. M., Crerar D. A., 1990, Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using an hydrothermal mixed flow reactor. Geochimica Cosmochimica Acta, Vol. 54, pp. 955-969.

Driessens F. C. M., 1982, Mineral Aspect of Dentistry. Vol. 10 of Series: Monographs in Oral Science, ISSN 0077-0892ed. Whitford, G.M. (Augusta, Ga.) S. Karger, Basel.

Dzyuba E. D., Sokolov M. T., Valyukevich L. P., 1982, Inorganic materials, Vol. 18, pp. 89-92

Eanes E. D., Gillessen I. H., Posner A. S., 1966, Mechanism of conversion of non-crystalline calcium phosphate precursor. *Dans* Crystal Growth. Peiser HS (ed) Pergamon Press, Oxford.

Ebert W. L., Bates J. K., Bourcier W. L., 1991, The hydration of borosilicate waste glass in liquid water and steam at 200 °C, Waste Management, Vol. 11, pp. 205-221.

El Ouenzerfi R., Cohen Adad M-T., Goutaudier C., Panczer G., 2004, Uranium-doped britholites $Ca_xLa_y(SiO_4)_{6-u}(PO_4)_uO_t$: U synthesis, characterization and preliminary study of uranium diffusion., Solid State Ionics, Vol. 176, pp. 225-231

Elliott J. C., 1994, Structure and chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Elsevier, Amstedam.

Engel G., 1978, Fluoroberyllate mit apatitstruktur und ihre beziehungen zu sulfaten und silicaten., Mat. Res. Bull. Vol. 13 (1), pp. 43-48

Ewing R. C., Wang L. M., Weber W. J., 1995, Amorphization of complex ceramics by heavy-particle irradiations. Microstructure of Irradiated Materials. I.M. Robertson, L.E. Rehn, S.J. Zinkle and W.J. Phythian, Eds., Proceedings of the Materials Research Society, vol. 373, 347-358.

Eyring L., 1935, The activated complex in chemical reactions., Journal of Chemical Physics, Vol. 3, pp. 107-115.

Felshe J., 1972, Rare Earth Silicates with the Apatite Structure., Journal of Solid State Chemistry, Vol. 5, pp.255-266

Fenter P., Geissbûhler P., Dimasi E., Srajer G., Sorensen L. B., Sturchio N. C., 2000, Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution X-ray reflectivity, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64 (7), pp. 1221-1228.

Fillet C., Camaro S..1999, Développement de nouvelles matrices pour le conditionnement des radionucléides séparés. Programme d'étude pour la période 1999-2006, Note interne CEA, RT/DRRV/N°99.012.

Fleet M. E., Liu X., Pan Y., 2000, Site Preference of Rare Earth Elements in Hydroxyapatite $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$., Journal of Solid State Chemistry, Vol. 149 (2), pp. 391-398.

Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M., 1975, Nuclear Tracks in solids, Univ. California Press (Berkeley (USA)), pp. 295.

Fowle D. A., Fein J. B., Martin A. M., 2000, Experimental study of uranyl adsortion onto bacillus subtilis, Environmental Science and Technology, Vol. 34, pp. 3737-3741.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Francis M. D., Web N. C., 1971, Hydroxylapatite formation from hydrated calcium monohydrogen phosphate precursor. Calcified Tissue Research, Vol. 6, pp. 335-342.

Furrer G., Stumm W., 1986, The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution kinetics of d-Al_2O_3 and BeO., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 50, pp. 1847–1860.

Galinier C., 1988, Dissolution et précipitation des solutions solides (Ba,Sr)SO_4 et solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III, France.

Garrels R. M., Christ C.L., 1965, Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Gauthier Villars Ed.

Gautier J. M., Oelkers E. H., Schott J., 1994, Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 58, pp. 4549-4560.

Gautier J-M., Oelkers E. H., Schott J., 2001, Are quartz dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas? Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 65 (7), pp. 1059-1070.

Gin S., Mestre J. P., 2001, SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5, Journal of Nuclear Materials, Vol. 295 (1), pp. 83-96.

Gong W. L., Lutze W., Abdelouas A., Ewing R. C., 1999, Vitrification of radioactive waste by reaction sintering under pressure., Journal of Nuclear Materials, Vol. 265 (1-2), 12-21.

Gout R., Oelkers E. H., Schott J, Zwick A., 1997, The surface structure of acide leached albite-New insights on the dissolution mechanism of alkali feldspars., Geochimca Cosmochimica Acta, Vol. 61, pp. 3013-3018.

Gresens R. L., 1981, The aqueous solubility product of solid solutions. II. Stoechiometric saturation partial and total solubility product. III. Extension to lineraly solution with stoechiometric coefficients greater than unity ? Analogy with vapour pressure of a linearly liquid solution. Chemical Geology, Vol. 32, pp. 73-86.

Guidry M. W., Mackenzie F. T., 2003 Experimental Study of Ignous and Sedimentary Apatite dissolution: Control of pH, Distance from Equilibrium, and Temperature on Dissolution Rates Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67 (16), pp.2949-2963

Guillaumont R., 2001, Déchets radioactifs - Gestion. *Dans* Techniques de l'ingénieur BN 3660.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Guillaumont R., 2003, Déchets radioactifs - Perspectives de gestion. D*ans* Techniques de l'ingénieur BN 3661

Guy C., Audubert F., Lartigue J-E., Latrille C., Advocat T., Fillet C., 2002 New conditionning for long-lived radionucleides, C.R.Physique Vol. 3, pp. 827-837.

Guy C., Schott J., 1989, Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolisis of a complex oxide. Chemical Geology, Vol. 78, pp. 181-204.

Hamilton J. P., Pantano C. G., Brantley S. L., 2000, The dissolution of albite glass and crystal. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64, pp. 2603-2615.

Harouyia N., 2005, Etude expérimentale de la dissolution de l'apatite : Impacts sur les systèmes naturels, thèse de Doctorat, université Toulouse III (France).

Hegelson H. C., 1971, Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solid solutions., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 35, pp. 421-469.

Hegelson H. C., 1972, Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solid solutions correction and clarification. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 36, pp. 1067-1070.

Hegelson H. C., Murphy W. M., Aagard P., 1984, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rate among minerals and aqueous solution. II-Rate constants, effective surface area and the hydrolysis of feldspar. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 48, pp. 2405-2432.

Helmann R., Eggleston C. M., Hochella M. F., Crera D. A., 1990, The formation of leached ayers on albite surface during dissolution undre hydrothermal conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 54, pp. 1267-1281.

Herbelin A. L., Westall J. C., 1996, FITEQL version 3.2, a computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis.

Higuchi M., Kodaira K., Nakayama S., 1999, Growth of apatite-type neodymium silicat single crystals by floating-zone method, Journal of Crystal Growth, Vol. 207 (4), pp. 298-302.

Higuchi M., Kodaira K., Nakayama S., 2004, Nonstoichiometry in apatite-type neodymium silicate single crystals, Journal of Crystal Growth, Vol. 216 (1-4), pp. 317-321.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Huertas F. J., Chou L., Wollast R., 1998, Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure : Part. 1. Surface speciation., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 62, pp. 417-431.

Hugues J., Camaron M., Mariano A. , 1991, REE ordering and structural variations in natural rare earth bearing Apatite., American Minerlogist, Vol. 76, pp. 1165-1173.

Jahnke R. A., 1984, The synthesis and solubility of carbonate fluorapatite, American Journal of science, vol. 284, 58-78.

Jaynes W. F, Moore P. A. Jr., Miller D. M., 1999, Solubility and ion activity products of calcium phosphate minerals Journal of Environmental Quality, Vol. 28, pp. 530-536.

Johnson J., Anderson G., Parkhurst D., 2000 database from 'thermo.com.V8.R6.230' prepared by at Lawrence Livermore National Laboratory, (Revision: 1.11)

Johnson R. E. Jr., 1984, A thermodynamic description of the double layer surrounding hydrous oxides. Journal of Colloids and Interface Science, Vol. 100 (2), pp. 540-554.

Klement R., Haselbeck H., 1965, Zeitschcrift für anorganishe und allgemeine Chemie, Vol. 336, pp. 113-128.

Köhler S. J., Harouiya N., Chaïrat C., Oelkers E. H., Experimental studies of REE fractionation during water-mineral interactions: REE release rates during apatite dissolution from pH 2.8 to 9.2, Chemical Geology. Chem. Geol. 222 (2005), 168-182.

Koppi A. J., R. Edis, D. J. Field, H. R. Geering, D. A. Klessa, D. J. H Cockayne, 1996, Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koongarra, Northern Territory, Australia, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 60, pp. 1695-1707.

Lacout J-L., 1983, Contribution à l'étude de l'extraction par vapométallurgie du manganèse et du vanadium des apatites, Thèse de Doctorat, INP Toulouse (France).

Lagasa A. C., 1998, Kinetic Theory in the Earth Sciences. Princeton University Press., (ed. H.D. Holland).

Lasaga A. C., 1981, Transition State theory. In kinetics of Geochemical Processes (ed. A. C. Lagasa and R. J. Kirkpatrick); Reviews in Mineralogy, Vol. 8, pp. 135-169.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Levinskas H. T., Neuman W. F., 1955, Solubility studies of synthetic hydroxy apatite. Journal of Physical Chemistry, Vol. 59, pp. 164-168.

Lindsay, 1979, Chemical Equilibria in soils. Wiley Interscience, New York.

Lippman P., 1977, The solubility products of complex minerals, mixed crystals and three layer clay minerals. N. Neues Jahbuch für Mineralogie-Abhandlungen, Vol. 130 (3), pp. 243-263.

Liu X., Byrne R. H., 1997, Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, pp. 1625-1633.

Luce R. W., Bartlett R. W., Parks G. A., 1972, Dissolution kinetics of magnesium silicates, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 36 (1), pp. 35-50.

Lumpkin G. R., Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural systems Journal of Nuclear Materials, 289, 2001, pp. 136-166

Lützenkirchen J., 1999, The constant capacitance model and variable ionic strength : an evaluation of possible applications and applicability., Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 217, pp. 8-18.

Mackie P. E., Young R. A., 1973, Location of Nd in fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3F$, Journal Applied Crystallography, Vol. 6, pp. 26-31.

Masubuchi Y., Higuchi M., Kodaira K., 2003, Reinvestigation of phase relations around the oxyapatite phase in the Nd2O3-SiO2 system, Journal of Crystal Growth Vol. 247, pp. 207-212.

Meis C., 2001, Computational study of plutonium–neodymium fluorobritholite $Ca_9Nd_{0.5}Pu_{0.5}(SiO_4)(PO_4)_5F_2$ thermodynamic properties and threshold displacement energies., Journal of Nuclear Materials, Vol. 289, pp. 167-176.

Murphy W. H., Helgeson H. C., 1987, Thermodynmic and kinetic constraints on reaction rates among minerals ans aqueous solutions. III. Activated complexes and the pH dependance of the rates of feldspar, pyroxene, wollastonite, and olivine hydrolysis., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 51, pp. 3157-3153.

Murphy W. H., Helgeson H. C., 1989, Thermodynmic and kinetic constraints on reaction rates among minerals ans aqueous solutions. IV. Retrieval of rates constant and activation parameters for hydrolysis of pyroxene, wollastonite, olivine, andalusite, quartz and nepheline. American Journal of Science, Vol., 289, pp. 17-101.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

N'Riagu J. O., Moore P. B., 1984, Phosphate minerals, Springer Verlag, Heidelberg

Nagy, K. L., Blum, A. E., Lasaga, A. C., 1991, Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. American Journal of Science, Vol. 291, pp. 649–686.

Nakayama S., Higuchi M., Kodaira K., Sato M., Kakita S., Suzukie T., Itohe K., 1999, Oxide Ionic Conductivity of Apatite Type $Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$, Single Crystal Journal of the European Ceramic Society Vol. 19, pp. 507-510.

Nancollas G. H., 1984, The nucleation and growth of phosphate minerals. *Dans* Phosphate Minerals : Their Properties and General Modes f occurrence. Nriagu J.O., Moore P.B. (eds) Springer-Verlag, Berlin.

Nash W. P., 1972, Apatite chemistry and phosphorus fugacity in a differentiated igneous intrusion. American Mineralogist, Vol. 57, pp. 877-886.

Nesbitt H. W., Muir I. J., 1988, SIMS depth profiles of weathered plagioclase and processes affecting dissolved Aland Si in some acidic soils., Nature, Vol. 334, 336-338.

Niel J. C., Conférence sur les Déchets de l'Industrie Nucléaire, (Paris (France)), 1995 ; Société Française d'Energie Nucléaire (SFEN, Paris (France)), 1995, pp. 3-11

Oelkers E. H., 2001, General kinetic description of multioxide silicate mineral land glass dissolution., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol 65, No 21, pp. 3703-3719.

Oelkers E. H., Poitrasson F., 2002, An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 °C and pH from 1.5 to 10. Chemical Geology, Vol. 191 (1-3), pp. 73-87.

Oelkers E. H., Schott J., 2001, An experimental study of enstatite dissolution rates as a function pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 65 (8), pp. 1219-1231.

Oelkers E. H., Schott J., Dandurand J-L., 1994, The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rate of aluminosilicate dissolution reactions, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 58, pp. 2011-2024.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Oelkers E. H., Schott J., Devidal J-L. , 1994, The effect of aluminium, pH and chemical affinity on the rate of aluminosilicate dissolution reactions. Geochimica Cosmochimica Acta, Vol. 58, pp. 2011-2024.

Oelkers E. H., Schott J., Gautier J-M., 2000, An experimental study of muscovite dissolution rates as a function aqueous Al and Si concentration, at 150°C and pH=2, 9 and 10. J. Conference abstracts 5, pp. 749.

Parkhurst D., 1998, PHREEQC (Version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html.

Parks G. A., 1967, Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Isoelectric point and zero point of charge. *dans* : Equilibrium concepts in natural water systems. Advance in chemistry series, American Chemical Society, Vol. 67, pp. 121-160

Parks G.A., 1990, Surface energy and adsorption at mineral / water interfaces : an introduction. In Mineral-Water Interface geochemistry (ed. Hochella M.F. and White A.F.) ; Reviews in Mineralogy, Vol. 23, pp. 133-176.

Pearce E. I., 1988, On the dissolution of hydroxyapatite in acid solutions., Journal of Dental Research, Vol. 67, pp. 1056-1059.

Perrone J., 1999, Etude des propriétés de rétention vis à vis de Ni(II), Am(III) et Th(IV). Thèse de doctorat (INPO-T-99.04), Université Paris XI Orsay (France).

Petit J-C., Della M. G., Dran J. C., Schott J., Berner R. A., 1987, Mechanism of diopside dissolution from hydrogen depth profiling., Nature, Vol. 325, pp. 705-707.

Piantone P., Barbier J., Baudet G., 1997, Rapport interne ANDRA, D RP 0ANT 97-060/A.

Plummer L. N., Busenberg E., 1987, Thermodynamics of aragonite-strantianite solid solutions : Results from stoichiometric solubility at 25 and 76°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 51, pp. 1393-1411.

Plummer L. N., Mackenzie F. T., 1974, Predicting mineral solubility from rate data : application to the dissolution of magnesian calcites. American Journal of Science, Vol. 274, pp. 61-83.

Poitrasson F., Oelkers E. H., Schott J., Montel J-M., 2004, Experimental determination of synthetic NdPO4 monazite end-member solubility in water from 21°C to 300°C: implications for rare

earth element mobility in crustal fluids, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68, pp. 2207-2221.

Pokrovsky O. S., Schott J., 1999, Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface. II. kinetics and mechanism of magnesite dissolution. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63 (6), pp. 881-897.

Pokrovsky O. S., Schott J., 2000, Forstérite surface composition in aqueous solutions : A combined potentiometric, electrokinetic, and spectropscopic approach. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64 (19), pp. 3299-3312.

Pokrovsky O. S., Schott J., 2000, Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64 (19), pp. 3313-3325.

Pokrovsky O. S., Schott J., 2001 Kinetics and mechanism of dolomite dissolution in neutral to alkaline Solutions revisited. American Journal of Science, Vol. 301, pp. 597–626.

Pokrovsky O. S., Schott J., Castillo A., 2005, Kinetics of brucite dissolution at 25°C in the presence of organic and inorganic ligands and divalent metals. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 69 (4), pp. 905-918.

Pokrovsky O. S., Schott J., Thomas F., 1999, Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63 (19-20), pp. 3133-3143.

Pokrovsky O. S., Schott J., Thomas F., 1999, Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface. I. A surface speciation model for magnesite, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63 (6), pp. 863-880.

Pokrovsky O. S., Schott J., Thomas F., 1999, Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface. II. Kinetics and Mechanism of magnesite dissolution., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63 (6), pp. 881-897.

Pokrovsy O. S., Schott J., 2004, Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control., Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68 (1), pp. 31-45.

Rakovan J. R., Reeder R., Elzinga E., Cherniak D., Tait C., Morris D., 2002, Structural characterization of U(VI) in apatite by x-ray absorption spectroscopy, Environmental Science and Technology, Vol. 36, pp. 3114-3117.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Rakovan J., 2002, Growth and surface properties of Apatite, In : Phosphates : Geochemical, Geobiological, and Materials Importance, Reviews in Minerallogy and Geochemistry Vol. 48, Mineralogical Society of America, Washington D.C., pp. 51-86

Raynaud S., 1999, Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite - phosphate tricalcique, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (France).

Rendon-Angeles J. C., Yanagisawa K., Ishizawa N., Oishi S., 2000, Conversion of Clacium Fluorapatite into Calcium Hydroxyapatite under alkaline Hydrothermal Conditions, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 151, pp. 65-72.

Ribet I., 1998, Utilisation d'apatite pour la réalisation de barrières actives dans les stockages de déchets radioactifs. Sorption du sélénium sur l'apatite., thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (France).

Rimstidt J. D., Dove P. M., 1985, Mineral/solution reaction rates in a mixed flow reactor: wollastonite hydrolysis. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 50, pp. 2509-2516.

Roberts T. L., Stewart J. W. B, Bettany J. R., 1985, The influence of topography on the distribution of organic and inorganic soil phosphorus across a narrow environmental gradient., Canadian Journal of Soil Science, Vol. 65, pp. 651-665.

Robie R. A., Hemingway B. S., Fischer J. R., 1978, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298. I5 K and 1 bar ($I0^5$ Pascal) pressure and higher temperatures. Geological Survey Bulletin, No 1452, pp. 456.

Robin T., 2000, Etude du frittage de la solution solide $Pb_3(VO_4)_{2(1-x)}(PO_4)_{2x}$ dans le cadre du conditionnement de l'iode 129, Thèse de doctorat, Université de Limoges (France).

Robin T., Bernache-Assolant D., Audubert F., 1999, Influence of vanadium substitution on sintering behaviour of $Pb_3(VO_4)_{2(1-x)}(PO_4)_{2x}$ ceramics , Journal of the European Ceramic Society , Vol. 20, pp. 1231-1240.

Robinson A. C., Dacheux N., Aupiais J., 2002, Influence of the pH on the dissolution of PDT and associated solid solutions, Journal of Nuclear Materials, Vol. 306, pp. 134-146.

Ronngren L., Sjöberg S. Sun Z., Forsling W., 1994, Surface reactions in aqueous metal sulfide systems. 5. The complexation of sulfide ions at the $ZnS-H_2O$ and PbS/H_2O interface., Journal of Colloid and Interface Science, Vol., 162, pp. 227-235.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Ronngren L., Sjöberg S. Sun Z., Forsling W., Schindler P. W., 1991, Surface reactions in aqueous metal sulfide systems. 2. Ion exchange and acide/base reactions at the ZnS-H_2O interface., Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 145, pp. 396-404.

Ross S. D., Phosphates and other oxyanions of group V, In Infrared spectra of minerals (monograph 4) ed. V.C. Farmer, Mineralogical Society, London, 1974

Sawka W. N., Banfield J. F., Chappell B. W., 1986, A weathering-related origin of widespread monazite in S-type granites, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 50, pp. 171-175.

Schaken H. G., Verbeeck R. M. H., Driessens F. C. M ; Thun H. P., 1975, Hydroxyapatite and Fluorapatite, Bulletin des Sociétés Chimiques Belges., Vol. 84, pp. 881-890.

Schott J., 1990, Modelling of the dissolution of strained and unstrained multiple oxides: The surface speciation approach. *dans* Aquatic Chemical Kinetics: Reaction Rates of Processes in Natural Waters (ed. W. Stumm), pp. 337–365. J. Wiley & Sons.

Schott J., Berner R. A., Sjöberg E. L., 1981, Mecahnism of pyroxene and amphibole weathering – I. Experiemental studies of iron-free minerals., Goechimica et Cosmochimica Acta, Vol. 45, pp. 2123-2135.

Schott J., Petit J-C., 1987, New evidence for the mechanism of dissoltuion of silicates minerals. *Dans* : Aquatic Surface Chemistry. John Wiley and sons Ed. New York, pp. 293-315.

Sère V., 1996, Géochimie des minéraux néoformés à Oklo (Gabon), histoire géologique du bassin d'Oklo : une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs, Thèse de Doctorat, Université de Paris VII (France).

Shen J., Ebner A. D., Ritter J. A., 1999, Points of Zero Charge and Intrinsic Equilibrium Constants of Silica–Magnetite Composite Oxides., Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 214 (2), pp. 333-343.

Sigg L., Stumm W., 1980, Chimie des surfaces d'oxydes en milieux aqueux. In : Géochimie des interactions des eaux, les minéraux et les roches. (Ed. Y. Tardy) p.27.

Snoeyink V. L., Jenkins D., 1980, Water Chemistry., John Wiley and sons, New York.

Somasundaran P., 1968, Zeta potential in aqueous solutions and its change during Equilibration, Journal of Colloids and Interface Science, Vol. 27, pp. 659-666.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Soulet S., Capéna J., Chaumont J., Kaitasov O., Ruault M-O., Krupa J-C., 2001, Simulation of the α-annealing effect in apatitc structures by He-ion irradiation : Influence of the silicate/phosphate ratio and the OH-/F- substitution., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 184, pp. 383-390.

Soulet S., Chaumont J., Krupa J-C., Carpéna J., Ruault M-O., 2001, Determination of the defect creation mechanism in fluorapatite, Journal of Nuclear Material, Vol. 289, pp. 194-198.

Stillings L. L., Brantlez S. L., Machesky M. L., 1995, Proton adsorption at an adularia feldspar surface, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 59 (8), pp. 1473-1482.

Stumm W., 1992, Chemistry of the solid-water Interface. (J. Wiley. Ed)

Stumm W., Furrer G., 1987, The dissolution of oxides and alumino silicates ; examples of surface coordination-controlled kinetics. In : Aquatic Surface chemistry (W. Stumm Ed), John Wiley and sons, New York, 197-219.

Stumm W., Furrer G., Kunz B., 1983, The role of the surface coordination in precipitation and dissolution of minerals., Croatica Chimica Acta, Vol. 56, pp. 593-611

Stumm W., Kummert R., Sigg L., 1980, A ligand exchange for the adsortpion of organic and inorganic ligands at hydrous oxides interface. Croatica Chimica Acta, Vol. 53, pp. 291-312.

Stumm W., Morgan J. J., 1996, Aquatic chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural waters Wiley-Interscience Publication

Sudarsanan K, Mackie P. E., Young R., 1972, Comparison of synthetic and mineral fluorapatite, $Ca_5(PO_4)_{3F}$, in crystallographic detail., Materials Research Bulletin, Vol. 7, pp. 1331-1337.

Sverjensky D. A., Sahai N., 1996, Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water., Geochimica Cosmochimica Acta, Vol. 60 (20), pp. 3773-3797.

Taunton A. E., Welch S. A., Banfield J. F., 2000, Geomicrobiological controls on light rare earth element, Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation, Journal Alloys Compounds, Vol. 303-304, pp. 30-36.

Taunton A. E., Welch S. A., Banfield J. F., 2000, Microbial controls on phosphate and lanthanide distributions during granite weathering and soil formation, Chemical Geology, Vol. 169, pp. 371-382.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Termine J. D., Peckausas R. A., 1970, Calcium phosphate formation in vitro. II. Effect of environment and amorphous-crystalline transformation., Archives of Biochemistry and Biophysics, Vol 140 (2), pp. 318-325.

Terra O., 2005, Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées : britholite, monazite/brbantite et Phosphate-Diphosphate de Thorium (β-PDT)., Thèse de Doctorat (INPO-T-05-03), Université Paris Sud XI (France).

Thomann J. M., Voegel J. C., Gramain Ph., 1990, Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite powder. 3. pH and sample conditioning effects., Calcif Tissue international, Vol. 46, pp. 121-129.

Thorstenson D. C., Plummer L. N., 1977, Equilibrium criteria for two component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase. Example : the magnesian calcites. American Journal of Science, Vol. 277, pp. 1203-1223.

Tiessen H., Stewart J. W. B, Cole C. V., 1984, Pathways of phosphorus transformations in solis of differing pedogenesis., Soil Science Society of Americ Journal, Vol. 48, pp. 853-858.

Triller M., 1998, Le fluor, agent préventif de la maladie carieuse : mécanisme, sources, risques., Archives de Pédiatrie, Vol. 5, pp. 1149-1152.

Trombe J. C., 1972, Contribution à l'Etude de la Décomposition et de la Réactivité de certaines Apatites Hydroxylées, Carbonatées ou Fluorées Alcalino-terreuses, Thèse de Doctorat, Université Toulouse (France).

Urusov V. S., Khudolozhkin V. O., 1974, An energy analysis of cation ordering in apatite Geochemistry International, Vol. 10, pp.1048-1053.

Valsami-Jones E., 2001, Mineralogical controls on phosphorus recovery from waste waters. Mineralogical magazine, Vol 65(5), pp. 609-618.

Valsami-Jones E., Ragnarsdottir K. V., Putnis A., Bosbach B., Kemp A. J., Cressey G., 1998, The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2–7. Chemical Geology, Vol. 151, pp. 215–233.

Valyasko V. M., Kogardo L. N., Khodakovsky I. L., 1968, Stability of fluorapatite, chloroapatite and hydroxylapatite in aqueous solutions at different temperature. Goech. Inter., Vol. 5, pp. 21-30.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Van Cappellen P., Charlet L., Stumm W., Wersin P., 1993, A surface complexation model of the carbonate minerla-aqueous solution interface. Geochimica et Cosmochimica Acta, Viol. 57, pp. 3505-3518.

Vance E. R., Ball C. J., Begg B. D., Carter M. L., Day R. A., Leug S. H. F, 2000, Materials Research Symposium Proceeding, Eds Smith, Shoesmith, Vol. 608, pp. 431.

Vdovic N., 2001, Electrokinetic behaviour of calcite. the relationship with other calcite properties. Chemical Geology, Vol. 177 (3-4), pp. 241-248.

Vernaz E. Y., 2002, Estimating the lifetime of R7T7 glass in various media. Comptes Rendus Physique, Vol. 3 (7-8) 813-825.

Vieillard P., 1978, Géochimie des phosphates étude thermodynamique application à la genèse et à l'altération des apatites, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III (France).

Vieillard P., Tardy Y., 1984, Thermochemical properties of Phosphates. In Phosphates Minerals, Vol. 4 (ed. J. O. N. a. P. B. Moore) Springler-Verlag.

Wagman, 1982, NBS tables of chemical thermodynamic properties, Journal of Physics Chemistry Ref. Dat, Vl11, Suppl 1

Watson E. B., Capobianco, C. J., 1982, Phosphorus and rare-earth element in felsic magmas: an assessment of the role of apatite. Geochimica Cosmochimica Acta , Vol. 45, pp. 2349-2358.

Watson E. B., Harrison, T. M., 1984, Accessory minerals and the geochemical evolution of crustal magmatic system: A summary and prospectus of experimental approaches: Physics of the Earth and Planetary Interiors, Vol. 35, pp. 19–30.

Watt G. R., Harley S. L., 1993, Accessory phase controls on the geochemistry

Webb S. C., Walther J. V., 1988, A surface complex reaction model for the pH dependance of corundum and kaolinite dissolution rates. Geochimica Cosmochimica Acta, Vol. 52, pp. 2609-2623.

Weber W. J., Journal of the American Ceramic Society, 65 (11), 1982, pp. 544-548

Wieland E., Wehrli B., Stumm W., 1988, The coordination chemistry of weathering: III-Generalisation of dissolution rates of minerals. Geochimica Cosmochimica Acta, Vol. 52, pp. 1969-1981.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Wu L., Willis F., Schindler P. W., 1991, Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 147, pp. 178– 185.

Xu, Y., Schwartz, F. W., Traina, S. J., 1994, Sorption of Zn and Cd on hydroxyapatite surfaces. Environmental Science Technology, Vol. 28, pp. 1472

Zaetta A., Mouney H., Salvatores M., 1996, Transmutation des actinides et des produits de fission à vie longue. Commission pour les Questions Scientifiques et Techniques relatives à la Gestion des Déchets Radioactifs, 44-55.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

LISTE DES FIGURES

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Figure 1 : Schéma de référence pour la séparation des radionucléides à vie longue (doc. CEA) **26**

Figure 2 : Variation d'énergie potentielle de la réaction en fonction du degré d'avancement d'une réaction élémentaire A+B $\leftrightarrow$ C+D. **38**

Figure 3 : Influence de l'activité aqueuse en métal sur la vitesse de dissolution de certains oxydes complexes (d'après Oelkers, 2001). **47**

Figure 4 : Evolution de la vitesse de dissolution de la forstérite en fonction de l'activité aqueuse en magnésium (Oelkers et al., 2001). **48**

Figure 5 : Complexation de surface par adsorption de protons ou de cations métalliques. **55**

Figure 6 : Les modèles de complexation de surface **59**

Figure 7 : Projection sur le plan de base de la maille hexagonale de l'apatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (d'après Bertholus et Defranceschi, 2004). **65**

Figure 8 : Environnement des atomes de calcium des sites de type I dans une fluorapatite non substituée (d'après Bertholus et Defranceschi, 2004). **66**

Figure 9 : Environnement des atomes de calcium des sites II dans une fluorapatite non substituée (d'après Bertholus et Defranceschi, 2004). **66**

Figure 10 : Position des atomes de fluor dans la fluorapatite (d'après Bertholus et Defrancheschi, 2004). **66**

Figure 11 : Evolution de la concentration en calcium à l'équilibre stoechiométrique vis-à-vis de la fluorapatite en fonction du pH. **68**

Figure 12 : Consommation des protons par une hydroxyapatite synthétique (Bell et al., 1973) mesurée par titrage continu (ajout titrant à 0.7 unité pH par heure) et discontinu (144 heures d'équilibrage pour chaque point). **73**

Figure 13 : Consommation des protons mesurée par titrages acido-basiques continus sur les apatites. **74**

Figure 14 : Clichés de la fluorapatite naturelle initiale par Microscopie électronique à Balayage. **85**

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Figure 15 : Spectre DRX de la britholite synthétique initiale. **87**

Figure 16 : Clichés de la britholite au néodyme initiale par Microscopie Electronique à Balayage. **88**

Figure 17 : Evolution du potentiel zêta (ζ) d'une suspension de fluorapatite au cours du temps (pH=6.9±0.2). **91**

Figure 18 : Effet du temps d'équilibrage sur la courbe de titrage de la fluorapatite à I=0.01M. **92**

Figure 19 : Evolution de la consommation en protons en fonction du pH mesuré lors d'un titrage de la suspension (courbe brute) et de l'électrolyte à 0.01M et consommation nette en protons par le minéral, obtenue par soustraction des deux premières (courbe corrigée). **93**

Figure 20 : Schéma d'un réacteur à circulation. **98**

Figure 21 : Comparaison de la vitesse de dissolution de la fluorapatite mesurée à pH 11.7 sous pression de CO_2 contrôlée (♦) et non contrôlée (■). **98**

Figure 22 : Spectres infrarouges de la fluorapatite initiale, traitée en milieu acide et traitée en milieu basique (a) résolution 8cm^{-1} (b) résolution 4cm^{-1}. **104**

Figure 23 : Evolution du potentiel zêta de la fluorapatite en fonction du pH en milieu NaCl à différentes forces ioniques. **110**

Figure 24 : Schéma de l'interface solide-solution et représentation du potentiel en fonction de la distance, à faible (A) et forte (B) force ionique. **111**

Figure 25 : Comparaison du potentiel zêta de la fluorapatite mesuré dans cette étude et dans la littérature avec le potentiel zêta de la chloroapatite (ClAP), de carbonate-fluorapatites (CFAP) à I=0.01M. **112**

Figure 26 : Effet de la nature de l'électrolyte sur l'évolution du potentiel zêta de la fluorapatite en fonction du pH à I=0.01M. **113**

Figure 27 : Effet du traitement d'altération sur l'évolution du potentiel zêta de la fluorapatite en fonction du pH à I=0.01M (NaCl). **114**

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Figure 28 : Effet de l'altération sur l'évolution du potentiel zêta d'une carbonate-apatite (CAP) sédimentaire (origine Abu Tartur, Egypte) en fonction du pH à I=0.01M (KCl) (Cases et al., 1989) **115**

Figure 29 : Consommation en protons par la fluorapatite en fonction de pH au cours de trois titrages acido-basiques à I=0.1M (NaCl). **116**

Figure 30 : Comparaison de la consommation en protons mesurée au cours des titrages acido-basiques de la fluorapatite en fonction du pH à I=0.01M, I=0.1M et I=0.5M (NaCl). **117**

Figure 31 : Consommation des protons par la fluorapatite naturelle en fonction du pH mesurée par titrage acido-basique dans cette étude et par Wu et al., 1991. **118**

Figure 32 : Comparaison de la consommation en protons mesurée en fonction du pH à différentes forces ioniques dans cette étude et par Wu et al., 1991 avec la consommation en protons calculée à partir du modèle de complexation de surface proposé par Wu et al., 1991 avec C=100 F/m². **119**

Figure 33 : Quantité de protons consommés par dissolution de la fluorapatite et hydrolyse des espèces aqueuses au cours des titrages acido-basiques en fonction du pH aux différentes forces ioniques testées dans cette étude (I=0.5M, I=0.1M et I=0.01M). **122**

Figure 34 : Comparaison des rapports élémentaires mesurés en solution en fonction du pH au cours des titrages acido-basiques à I=0.01M, I=0.1M et I=0.5M avec les rapports élémentaires caractéristiques de la stoechiométrie de la fluorapatite. **123**

Figure 35 : Quantité totale d'élément libéré (o), quantité d'élément libéré par dissolution stœchiométrique de la fluorapatite (•) et quantité d'élément échangé (♦) en fonction du pH et pour différentes forces ioniques. **124**

Figure 36 : Evolution de l'épaisseur de la couche superficielle dépourvue de calcium (A) et de fluor (B) en fonction du pH au cours du titrage acido-basique de la fluorapatite à I=0.01M. **125**

Figure 37 : Quantité de protons consommés par échange ionique Ca2+/H+ au cours des titrages acido-basiques de la fluorapatite en fonction du pH et de la force ionique. **126**

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Figure 38 : Bilan de la consommation en protons en fonction du pH lors des titrages acido-basiques de la fluorapatite à différentes forces ioniques. **129**

Figure 39 : Evolution du pH et des concentrations des éléments libérés par la fluorapatite en fonction du temps au cours des expériences en réacteurs fermés à 25°C. **137**

Figure 40 : Comparaison des rapports élémentaires $\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solution}$ (♦) et $\left(\frac{F}{P}\right)_{solution}$ (■) mesurés en solution au cours des expériences en réacteurs fermés avec les rapports stœchiométriques de la fluorapatite $\left(\frac{Ca}{P}\right)_{solide}$ (~~) et~~ $\left(\frac{F}{P}\right)_{solide}$ ( ). **139**

Figure 41 : Evolution des produits de solubilité apparents mesurés sur la fluorapatite naturelle à 25°C en réacteurs fermés en fonction du pH. **140**

Figure 42 : Evolution du pH et des concentrations des éléments libérés par la britholite en fonction du temps au cours des expériences en réacteurs fermés à 25°C et comparaison des rapports élémentaires mesurés en solution avec les rapports stœchiométriques de la britholite. **144**

Figure 43 : Cliché MEB de la britholite altérée en réacteur fermé (expérience B4BRI3) faisant apparaître une multitude de baguettes. **145**

Figure 44 : Photographie de cristaux de phosphate de néodyme en structure monoclinique (monazite) et hexagonale (rhabdophane). **146**

Figure 45 : Evolution des produits de solubilité apparents mesurés sur la britholite à 25°C en réacteurs ouverts en fonction du pH. **147**

Figure 46 : Evolution des rapports élémentaires mesurés en réacteurs ouverts en fonction du temps et comparaison avec les rapports stœchiométriques **149**
A – Fluorapatite naturelle pH=4.5
B – Britholite synthétique pH=3.3.

Figure 47 : Evolution des vitesses de dissolution en fonction du temps calculées sur la base des différents éléments libérés par le matériau. **151**
A – Fluorapatite naturelle pH=4.5
B – Britholite synthétique pH=3.3

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Figure 48 : Photo MEB de la britholite altérée en milieu acide en réacteur ouvert faisant apparaître la présence de baguettes. **151**

Figure 49 : Evolution des vitesses de dissolution en fonction du pH à 25°C **154**
A- de la fluorapatite naturelle
B- de la britholite synthétique.

Figure 50 : Influence de la présence de Ca, P et F sur la vitesse de dissolution **160**
A – Fluorapatite à pH=3 (Harouiya, 2005)
B – Fluorapatite à pH=9.8
C – Britholite à pH=3.

Figure 51 : Stabilité relative de la fluorapatite (FAP) et de l'hydroxyapatite (HAP). **164**
A- Domaines de stabilité de la FAP et de l'HAP selon l'activité aqueuse en fluor en fonction du pH.
B- Etat de saturation des solutions d'altération de la fluorapatite. Les traits pleins indiquent la concentration en calcium à l'équilibre vis-à-vis de la FAP ( ) et de l'HAP ( ) et les symboles représentent les concentrations mesurées à l'état stationnaire des expériences cinétiques.

Figure 52 : Stabilité relative de la fluorapatite (FAP) et de l'hydroxyapatite (HAP) synthétique. **165**

A- Domaines de stabilité de la FAP et de l'HAP synthétique en fonction de l'activité aqueuse en fluorure et du pH.

B- Etat de saturation des solutions d'altération de la fluorapatite. Les traits pleins indiquent la concentration en calcium à l'équilibre vis-à-vis de la FAP ( ) et de l'HAP synthétique ( ) et les symboles représentent les concentrations mesurées à l'état stationnaire.

Figure 53 : A- Domaines de stabilité respectifs de la fluorapatite (FAP), de l'hydroxyapatite (HAP) et de l'OCP selon l'activité ionique en calcium en fonction du pH. **166**
B- Etat de saturation des solutions d'altération de la fluorapatite. Le trait plein et les pointillés indiquent respectivement la concentration en calcium à l'équilibre stœchiométrique vis-à-vis de la FAP et de l'OCP.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Figure 54 : A- Domaines d'existence de la fluorapatite, de l'hydroxyapatite et du DCP selon l'activité ionique en calcium en fonction du pH. B- Etat de saturation des solutions d'altération de la fluorapatite. Le trait plein et les pointillés indiquent respectivement la concentration en calcium à l'équilibre stœchiométrique vis-à-vis de la FAP et du DCP. **167**

Figure 55 : A- Domaines d'existence de la fluorapatite, de l'hydroxyapatite et du TCP selon l'activité ionique en calcium en fonction du pH. B- Etat de saturation des solutions d'altération de la fluorapatite. Le trait plein et les pointillés indiquent respectivement la concentration en calcium à l'équilibre stœchiométrique de la FAP et du TCP. **168**

Figure 56 : Clichés MEB de la surface de la fluorapatite avant et après altération. **169**

Figure 57 : Vitesse de dissolution de la fluorapatite à 25°C et pH>7 en fonction de la concentration surfacique de la fluorapatite de $>CaOH_2^+$ déterminée par modélisation. **177**

Figure 58 : Comparaison des vitesses de dissolution de la fluorapatite mesurées en fonction du pH à 25°C avec les vitesses de dissolution calculées à partir de l'équation (152). **179**

Figure 59 : Comparaison des vitesses de dissolution mesurées sur la britholite et calculées à partir de l'équation (161). **183**

Figure 60 : Vitesses de dissolution de la britholite calculées sur la base du phosphore mesuré en solution en fonction des vitesses de dissolution calculées sur la base du calcium. Le trait plein représente le cas où est représentatif de la dissolution stœchiométrique de la britholite, alors que les pointillés indiquent une stoechiométrie consistante avec : $Ca_9Nd(PO_4)_5SiO_4F_2 + 4H^+ + n\ H_2O = 9Ca^{2+} + SiO_{2(aq)} + 2F^- + 4\ PO_4^{3-} + 2\ H_2O + NdPO_4{\bullet}nH_2O$ **189**

Figure 61 : Evolution de la concentration aqueuse en néodyme à l'équilibre stœchiométrique vis à vis de la britholite (LogKBRITHO=-82.7), de la rhabdophane et de l'hydroxyde de néodyme. **190**

Figure 62 : Cliché MEB d'un pore de la céramique britholite après altération en milieu basique. **190**

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Figure 63 : Evolution de la concentration aqueuse en américium à l'équilibre stoechiométrique vis-à-vis de la britholite, de la rhabdophane et de l'hydroxyde d'américium. **191**

Figure 64 : Evolution de la concentration aqueuse en neptunium à l'équilibre stœchiométrique vis-à-vis de la britholite, du phosphate de neptunium, de l'oxyde de neptunium et de l'hydroxyde de neptunium. **192**

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

LISTE DES TABLEAUX

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Tableau 1: Classification des déchets nucléaires (doc. CEA) 20

Tableau 2 : Mode de gestion des différents types de déchets nucléaires (doc. ANDRA) 21

Tableau 3 : Série des Actinides. 22

Tableau 4 : Caractéristiques principales des actinides mineurs à la sortie du réacteur pour un combustible de référence (Deschanel et al., 2004). 23

Tableau 5 : Composition de la matrice de base du verre R7T7 inactif de référence (Gin et Mestre, 2001) 24

Tableau 6 : Exemples de substitutions des structures apatitiques. 64

Tableau 7 : Produits de solubilité (Ks) de la fluorapatite (FAP) et de l'hydroxyapatite (HAP) Ca10(PO4)6(F,OH)2 = 10 Ca2+ + 6 PO43- + 2 (F-, OH-) 67

Tableau 8 : Valeurs et modes de détermination des points isoélectriques et points de charge nulle de l'apatite rapportés dans la littérature. 75

Tableau 9 : Vitesses de dissolution de la fluorapatite naturelle à 25°C (Valsami-Jones et al., 1998) 78

Tableau 10 : Vitesses de dissolution de la fluorapatite de Durango à 25°, I=0.1M (Guidry et Mackenzie, 2003). 79

Tableau 11 : Vitesses de dissolution de la britholite au néodyme (Guy et al., 2002). 80

Tableau 12 : Analyse par microsonde de la fluorapatite naturelle (les teneurs, exprimées en % d'oxydes, ont été moyennées sur une quinzaine d'analyses). 86

Tableau 13 : Teneurs moyennes en éléments majeurs exprimées en fractions molaires normalisées à 6 atomes de phosphore. 86

Tableau 14 : Surfaces spécifiques de la fluorapatite naturelle initiale. 87

Tableau 15 : Analyse par microsonde de la britholite synthétique (les teneurs, exprimées en % d'oxydes, ont été moyennées sur une quinzaine d'analyses). 88

Tableau 16 : Surfaces spécifiques de la britholite initiale. 88

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Tableau 17 : Conditions d'altération de la fluorapatite avant caractérisation par spectroscopie infrarouge. 103

Tableau 18 : Fréquences de vibration (nombre d'onde cm-1) des orthophosphates, hydrogénophosphates et dihydrogénophosphates en spectroscopies infrarouge et Raman. 106

Tableau 19 : Rapports élémentaires des surnageants prélevés à la fin des traitements d'altération. 108

Tableau 20 : Effet de la nature de l'électrolyte sur le pHPIE des apatites à I=0.1M. 113

Tableau 21 : Conditions des expériences de solubilité menées en réacteurs fermés sur la fluorapatite naturelle à 25°C. 136

Tableau 22 : Produits de solubilité calculés à partir des solutions à l'état stationnaire des expériences menées en réacteurs fermés sur la fluorapatite à 25°C. 138

Tableau 23 : Produits de solubilité des phosphates de calcium utilisés pour calculer l'état de saturation des solutions expérimentales à 25°C. 141

Tableau 24 : Indices de saturation (Log(Q/K)) des solutions à l'état stationnaire des expériences des expériences de solubilité conduites en réacteurs fermés sur la fluorapatite à 25° vis-à-vis des phosphates de calcium. 142

Tableau 25 : Conditions des expériences de solubilité menées en réacteurs fermés sur la britholite à 25°C. 143

Tableau 26 : Produits de solubilité calculés à partir des solutions à l'état stationnaire des expériences menées en réacteurs fermés sur la britholite à 25°C. 146

Tableau 27 : Epaisseur de la couche superficielle formée à l'issue des expériences de dissolution 150
A – Fluorapatite naturelle pH=4.5
B – Britholite synthétique pH=3.3.

Tableau 28 : Comparaison de la composition surfacique de la fluorapatite naturelle avant et après altération déterminée par XPS. 152

Tableau 29 : Indices de saturation des solutions stationnaires des expériences de dissolution conduites en réacteurs ouverts sur la fluorapatite à 25°C vis-à-vis de phosphates de calcium. 155

Tableau 30 : Indices de saturation des solutions vis-à-vis de la couche superficielle constituant le minéral réactif à l'état stationnaire des expériences de dissolution de la fluorapatite. 156

Tableau 31 : Indices de saturation des solutions stationnaires des expériences de dissolution conduites en réacteurs ouverts sur la britholite vis-à-vis de phosphates de calcium. 157

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Tableau 32 : Indices de saturation des solutions vis-à-vis de la couche superficielle constituant le minéral réactif à l'état stationnaire des expériences de dissolution de la britholite. 158

Tableau 33 : Paramètres du modèle de complexation de surface à capacitance constante (CCM). 174

Tableau 34 : Paramètres des modèles de complexation de surface proposés par Perrone, 1999 pour rendre compte des propriétés acido-basiques d'une carbonate-apatite naturelle. 175

Tableau 35 : Paramètres du modèle de complexation de surface sans terme électrostatique. 176

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

ANNEXES

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

ANNEXE 1 : CONCENTRATIONS ELEMENTAIRES MESUREES AU COURS DES TITRAGES ACIDO-BASIQUES DE LA FLUORAPATITE A 25°C. 242

ANNEXE 2 : CONSOMMATION EN PROTONS MESUREE AU COURS DES TITRAGES ACIDO-BASIQUES DE LA FLUORAPATITE A 25°C ET *I*=0.01M (NACL). 243

ANNEXE 3 : CONSOMMATION EN PROTONS MESUREE AU COURS DES TITRAGES ACIDO-BASIQUES DE LA FLUORAPATITE A 25°C ET *I*=0.1M (NACL). 245

ANNEXE 4 : CONSOMMATION EN PROTONS MESUREE AU COURS DES TITRAGES ACIDO-BASIQUES DE LA FLUORAPATITE A 25°C ET *I*=0.5M (NACL). 247

ANNEXE 5 : CONCENTRATIONS ELEMENTAIRES MESUREES AU COURS DES EXPERIENCES DE SOLUBILITE CONDUITES EN REACTEURS FERMES SUR LA FLUORAPATITE NATURELLE A 25°C. 249

ANNEXE 6 : CONCENTRATIONS ELEMENTAIRES MESUREES AU COURS DES EXPERIENCES DE SOLUBILITE CONDUITES EN REACTEURS FERMES SUR LA BRITHOLITE A 25°C. 253

ANNEXE 7 : EXPERIENCES CINETIQUES CONDUITES EN REACTEURS OUVERTS A 25°C SUR LA FLUORAPATITE NATURELLE EN FONCTION DU PH (*I*=0.01M). 256

ANNEXE 8 : EXPERIENCES CINETIQUES CONDUITES EN REACTEURS OUVERTS A 25°C SUR LA FLUORAPATITE NATURELLE EN PRESENCE DE CALCIUM, PHOSPHATE ET FLUOR DANS LES SOLUTIONS D'ALTERATION A PH ≈ 9.8 (NH_4CL/NH_4OH ; *I*=0.01M). 257

ANNEXE 9 : EXPERIENCES CINETIQUES CONDUITES EN REACTEURS OUVERTS A 25°C SUR LA BRITHOLITE SYNTHETIQUE EN FONCTION DU PH (*I*=0.01M). 258

ANNEXE 10 : EXPERIENCES CINETIQUES CONDUITES EN REACTEURS OUVERTS A 25°C SUR LA BRIHTOLITE EN PRESENCE DE CALCIUM, PHOSPHATE ET FLUOR DANS LES SOLUTIONS D'ALTERATION A PH ≈ 3 (HCL/NACL ; *I*=0.01M). 259

ANNEXE 11 : EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES PRIS EN COMPTE DANS LES SIMULATIONS D'EQUILIBRE EN SOLUTION (EXTRAITS DE LA BASE DE DONNEES THERMODYNAMIQUES LLNL JOHNSON ET AL., 2000). 260

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

ANNEXE 1 :

Concentrations élémentaires mesurées au cours des titrages acido-basiques de la fluorapatite à 25°C.

Ref échantillon	*I*	pH	[Ca] µmol.kg^{-1}	[P] µmol.kg^{-1}	[F] µmol.kg^{-1}
TFAP-1	0.01M	5.87	334.50	133.23	42.63
TFAP-2	0.01M	5.5	404.25	166.45	46.32
TFAP-3	0.01M	4.95	504.50	226.13	67.89
TFAP-4	0.01M	4.39	680.25	316.13	81.05
TFAP-5	0.01M	10.51	21.75	5.48	12.11
TFAP-6	0.01M	9.57	55.50	15.16	5.79
TFAP-7	0.01M	8.94	70.00	17.10	5.79
TFAP-8	0.01M	8.5	118.75	29.68	9.47
TFAP-13	0.01M	8.3	128.25	30.32	7.37
TFAP-14	0.01M	7.52	191.75	50.97	14.21
TFAP-15	0.01M	6.38	364.75	177.74	47.37
TFAP-16	0.01M	10	32.25	10.65	7.37
TFAP-17	0.01M	9.5	53.75	12.58	5.26
TFAP-18	0.01M	7.01	219.75	71.61	23.68
TFAP-19	0.01M	6.5	158.75	120.00	33.68
TFAP-20	0.5M	10.8	76.25	9.03	12.63
TFAP-21	0.5M	9	156.75	39.03	20.53
TFAP-22	0.5M	5.2	784.50	317.10	77.37
TFAP-23	0.5M	4.45	1194.00	557.10	134.74
TFAP-24	0.5M	7	398.75	110.32	2.63
TFAP-25	0.5M	6	547.50	181.29	56.32
TFAP-26	0.1M	5.26	547.50	251.61	63.68
TFAP-27	0.1M	4.34	1207.75	489.68	124.21
TFAP-28	0.1M	8.16	159.75	46.13	18.42
TFAP-29	0.1M	10.46	34.25	5.81	4.74
TFAP-30	0.1M	9.28	83.25	20.00	1.05
TFAP-31	0.1M	7.26	288.50	68.71	24.74
TFAP-32	0.1M	6.33	396.00	131.61	37.37

ANNEXE 2 :

Consommation en protons mesurée au cours des titrages acido-basiques de la fluorapatite à 25°C et *I*=0.01M (NaCl).

I=0.01M				
pH	$[H+]_s$-$[H+]_{blanc}$ µmol/m²	$[H+]_d$ µmol/m²	$[H+]_e$ µmol/m²	$[H+]_{ads}$ µmol/m²
10.6	1.72	0.21	0.52	1.03
10.5	1.63	0.21	0.69	0.73
10.4	-5.75	0.21	0.90	-6.94
10.3	-4.42	0.26	1.16	-5.86
10.2	-3.61	0.26	1.42	-5.30
10.1	-12.06	0.30	1.67	-14.09
10.0	-9.48	0.30	1.89	-11.72
9.9	-10.56	0.34	2.10	-13.06
9.8	-7.90	0.39	2.36	-10.65
9.7	-8.07	0.39	2.58	-11.12
9.6	-7.77	0.43	2.83	-11.08
9.5	-6.14	0.47	3.05	-9.66
9.4	-5.97	0.52	3.26	-9.74
9.3	-6.48	0.56	3.48	-10.56
9.2	-7.08	0.60	3.69	-11.42
9.1	-12.92	0.64	3.91	-17.54
9.0	-11.29	0.69	4.08	-16.16
8.9	-9.31	0.73	4.29	-14.40
8.3	0.77	1.24	5.49	-5.99
8.2	0.90	1.33	5.67	-6.12
8.1	1.33	1.42	5.84	-5.99
8.0	2.06	1.55	6.05	-5.56
7.9	2.92	1.72	6.27	-5.04
7.8	3.61	1.85	6.39	-4.66
7.7	4.12	1.97	6.57	-4.44
7.6	5.19	2.19	6.78	-3.79
7.5	5.88	2.36	6.95	-3.41
7.4	6.61	2.49	7.08	-2.97
7.3	7.25	2.75	7.25	-2.72

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

I=0.01M (suite)				
pH	$[H+]_s$-$[H+]_{blanc}$	$[H+]_d$	$[H+]_e$	$[H+]_{ads}$
	µmol/m²	µmol/m²	µmol/m²	µmol/m²
7.2	7.90	3.00	7.42	-2.50
7.1	8.54	3.22	7.55	-2.24
7.0	9.14	3.48	7.73	-2.07
6.9	9.83	3.82	7.90	-1.90
6.8	10.47	4.12	8.03	-1.68
6.7	11.12	4.46	8.20	-1.51
6.6	11.80	4.81	8.33	-1.34
6.5	12.58	5.24	8.45	-1.12
6.4	13.39	5.67	8.58	-0.86
6.3	14.25	6.14	8.76	-0.60
6.2	15.28	6.65	8.88	-0.30
6.1	16.31	7.25	9.01	0.04
6.0	17.34	7.81	9.14	0.39
5.9	18.41	8.41	9.27	0.73
5.8	19.57	9.10	9.40	1.08
5.7	20.90	9.91	9.53	1.47
5.6	22.15	10.82	9.66	1.68
5.5	23.39	11.67	9.74	1.94
5.4	24.72	12.70	9.87	2.16
5.3	26.14	13.69	9.96	2.50
5.2	27.64	14.81	10.09	2.76
5.1	29.40	16.22	10.21	2.97
5.0	30.94	17.51	10.30	3.10
4.9	32.66	18.93	10.39	3.36
4.8	34.64	20.56	10.52	3.58
4.7	36.65	22.23	10.60	3.79
4.6	38.93	24.08	10.69	4.18
4.5	41.46	26.18	10.77	4.53
4.4	44.38	28.37	10.86	5.17
4.3	47.21	30.69	10.94	5.60
4.2	50.86	33.30	11.03	6.59
4.1	54.81	36.14	11.12	7.59
4.0	58.93	39.01	11.20	8.79
3.9	61.59	41.03	11.24	9.35

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

ANNEXE 3 :

Consommation en protons mesurée au cours des titrages acido-basiques de la fluorapatite à 25°C et *I*=0.1M (NaCl).

I=0.1M				
pH	$[H+]_s$-$[H+]_{blanc}$ µmol/m²	$[H+]_d$ µmol/m²	$[H+]_e$ µmol/m²	$[H+]_{ads}$ µmol/m²
10.6	-24.76	0.17	-0.43	-24.46
10.5	-25.06	0.17	-0.09	-25.15
10.4	-24.59	0.21	0.30	-25.11
10.3	-24.08	0.21	0.69	-24.98
10.2	-23.48	0.26	1.07	-24.81
10.1	-22.23	0.26	1.46	-23.95
10.0	-21.29	0.30	1.85	-23.43
9.9	-20.43	0.30	2.19	-22.96
9.8	-19.01	0.34	2.58	-21.93
9.7	-18.07	0.39	2.96	-21.42
9.6	-17.42	0.43	3.30	-21.16
9.5	-16.27	0.47	3.69	-20.43
9.4	-15.54	0.52	4.08	-20.13
9.3	-14.85	0.56	4.46	-19.87
9.2	-14.29	0.60	4.85	-19.70
9.1	-14.08	0.64	5.19	-19.96
9.0	-13.05	0.73	5.54	-19.27
8.9	-13.30	0.77	5.92	-20.00
8.8	-12.66	0.86	6.27	-19.79
8.7	-12.02	0.94	6.65	-19.61
8.6	-12.23	1.03	7.08	-20.34
8.5	-10.94	1.12	7.51	-19.61
8.3	-10.04	1.37	8.24	-19.66
8.2	-10.47	1.46	8.54	-20.47
8.1	-9.87	1.63	8.97	-20.47
8.0	-8.76	1.76	9.36	-19.83
7.9	-7.25	1.93	9.70	-18.88
7.8	-4.25	2.10	10.09	-16.44
7.7	-1.85	2.32	10.47	-14.64

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

I=0.1M (suite)				
pH	$[H+]_s$-$[H+]_{blanc}$	$[H+]_d$	$[H+]_e$	$[H+]_{ads}$
	µmol/m²	µmol/m²	µmol/m²	µmol/m²
7.6	-0.60	2.53	10.86	-13.99
7.5	0.43	2.75	11.20	-13.56
7.4	1.50	3.00	11.59	-13.09
7.3	2.53	3.30	11.97	-12.75
7.2	4.98	3.61	12.36	-10.99
6.6	10.77	6.22	14.59	-10.09
6.5	11.72	6.87	15.02	-10.13
6.4	12.66	7.51	15.36	-10.17
6.3	13.61	8.15	15.71	-10.26
6.2	14.94	8.93	16.09	-10.09
6.1	15.79	9.74	16.48	-10.47
6.0	16.95	10.69	16.82	-10.56
5.9	18.03	11.67	17.21	-10.90
5.8	19.70	12.83	17.60	-10.77
5.7	20.86	14.12	18.03	-11.24
5.6	22.32	15.36	18.37	-11.42
5.5	23.95	16.78	18.76	-11.59
5.4	27.17	20.17	19.48	-12.49
5.3	27.17	20.17	19.48	-12.49
5.2	28.97	22.15	19.87	-13.09
5.1	30.86	24.29	20.26	-13.69
5.0	32.88	26.57	20.64	-14.38
4.9	35.02	29.01	21.03	-14.98
4.8	37.68	31.76	21.37	-15.45
4.7	40.47	34.81	21.76	-16.09
4.6	43.48	37.94	22.15	-16.61
4.5	46.65	41.76	22.53	-17.64
4.4	50.13	45.54	22.88	-18.33
4.3	53.73	49.70	23.26	-19.23
4.2	57.85	54.68	23.65	-20.47
4.1	61.97	59.36	23.99	-21.37
4.0	63.56	63.13	24.25	-23.82

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

ANNEXE 4 :

Consommation en protons mesurée au cours des titrages acido-basiques de la fluorapatite à 25°C et *I*=0.5M (NaCl).

I=0.5M				
pH	$[H+]_s$-$[H+]_{blanc}$	$[H+]_d$	$[H+]_e$	$[H+]_{ads}$
	µmol/m²	µmol/m²	µmol/m²	µmol/m²
10.6	-15.02	0.21	0.02	-9.87
10.5	-13.91	0.21	0.03	-9.44
10.4	-22.36	0.26	0.04	-19.06
10.3	-22.15	0.26	0.05	-19.57
10.2	-25.49	0.30	0.06	-23.95
10.1	-21.72	0.30	0.07	-21.03
10.0	-19.36	0.34	0.08	-19.57
9.9	-17.17	0.39	0.09	-18.28
9.8	-14.81	0.43	0.10	-16.82
9.7	-13.69	0.43	0.11	-16.57
9.6	-11.42	0.47	0.12	-15.11
9.5	-10.09	0.52	0.13	-14.64
9.4	-8.24	0.60	0.14	-13.61
9.3	-7.38	0.64	0.15	-13.56
9.2	-6.91	0.69	0.16	-13.95
9.1	-5.88	0.77	0.17	-13.65
9.0	-8.24	0.82	0.17	-16.82
8.9	-8.24	0.90	0.18	-17.60
8.3	-8.50	0.99	0.24	-18.58
8.2	-8.58	1.12	0.24	-19.40
8.1	-8.67	1.20	0.25	-20.26
8.0	-8.33	1.29	0.26	-20.56
7.9	4.76	1.55	0.27	-8.71
7.8	5.19	1.72	0.27	-9.27
7.7	7.12	1.89	0.28	-7.98
7.6	7.25	2.10	0.29	-8.71
7.5	8.41	2.27	0.30	-8.11
7.4	8.71	2.45	0.30	-8.41
7.3	9.83	2.66	0.31	-7.98

I=0.5M (suite)				
pH	$[H+]_s$-$[H+]_{blanc}$	$[H+]_d$	$[H+]_e$	$[H+]_{ads}$
	µmol/m²	µmol/m²	µmol/m²	µmol/m²
7.2	10.69	2.92	0.32	-7.90
7.1	11.93	3.22	0.32	-7.34
7.0	13.05	3.52	0.33	-6.95
6.9	13.78	3.86	0.34	-6.91
6.8	14.68	4.16	0.34	-6.70
6.5	17.21	5.49	0.36	-6.52
6.4	18.50	6.01	0.37	-6.09
6.3	19.36	6.57	0.38	-6.01
6.2	20.26	7.21	0.38	-6.05
6.1	21.80	7.85	0.39	-5.36
6.0	22.36	8.63	0.39	-5.84
5.9	23.78	9.44	0.40	-5.45
5.8	24.85	10.34	0.40	-5.45
5.7	26.18	11.29	0.41	-5.19
5.6	27.25	12.32	0.41	-5.32
5.5	28.67	13.43	0.42	-5.15
5.4	30.39	14.72	0.42	-4.85
5.3	32.02	16.09	0.43	-4.68
5.2	33.73	17.55	0.43	-4.55
5.1	35.67	19.18	0.44	-4.25
5.0	38.37	21.03	0.44	-3.43
4.9	41.24	23.13	0.45	-2.70
4.8	43.91	25.28	0.45	-2.19
4.7	45.97	27.42	0.45	-2.27
4.6	51.59	29.83	0.46	0.99
4.5	50.47	32.79	0.46	-3.05
4.4	51.63	36.09	0.47	-5.11
4.3	55.49	39.40	0.47	-4.51
4.2	57.81	42.79	0.47	-5.49
4.1	59.53	47.25	0.48	-8.07
4.0	62.23	50.73	0.48	-8.80

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

ANNEXE 5 :

Concentrations élémentaires mesurées au cours des expériences de solubilité conduites en réacteurs fermés sur la fluorapatite naturelle à 25°C.

EXPERIENCE B1FAP3						
Ref. échantillon	temps	pH	[Ca]	[P]	[F]	Log Q
	jours			µmol.kg^{-1}		
B1FAP3-1	1	3.66	521.5	287.0	89.6	-138.2
B1FAP3-2	4	4.42	666.0	350.2	117.4	-127.0
B1FAP3-3	8	4.51	678.0	359.1	123.2	-125.8
B1FAP3-4	11	4.68	688.8	355.7	119.2	-123.7
B1FAP3-5	18	4.70	656.6	364.7	124.0	-123.5
B1FAP3-6	25	4.83	673.8	363.3	121.2	-121.9
B1FAP3-7	32	4.93	670.4	359.8	127.9	-120.7
B1FAP3-8	36	5.03	655.0	364.3	124.7	-119.6
B1FAP3-9	43	5.28	651.0	364.2	121.4	-116.7
B1FAP3-10	63	5.51	659.9	358.3	121.6	-113.9
B1FAP3-11	71	5.48	665.9	363.6	123.1	-114.2
B1FAP3-12	82	5.57	676.0	346.8	122.3	-113.2
B1FAP3-13	95	5.74	662.1	361.7	126.5	-111.2

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

EXPERIENCE B2FAP4						
Ref. échantillon	**temps**	**pH**	**[Ca]**	**[P]**	**[F]**	**Log Q**
	jours			**µmol.kg^{-1}**		
B2FAP4-1	1	5.52	80.1	31.9	17.1	-130.8
B2FAP4-2	4	6.07	88.8	34.9	12.6	-124.0
B2FAP4-3	8	6.27	92.2	33.9	12.6	-121.7
B2FAP4-4	11	6.30	92.4	35.5	12.1	-121.2
B2FAP4-5	18	6.30	94.9	37.0	12.7	-121.0
B2FAP4-6	25	6.41	95.6	36.7	14.8	-119.6
B2FAP4-7	32	6.42	96.5	36.1	13.2	-119.6
B2FAP4-8	36	6.45	99.5	37.4	15.8	-118.9
B2FAP4-9	43	6.69	102.0	37.4	13.7	-116.4
B2FAP4-10	63	6.61	106.8	38.5	14.8	-116.9
B2FAP4-11	71	6.44	109.2	38.3	16.3	-118.5
B2FAP4-12	82	6.75	113.7	40.3	16.0	-115.0
B2FAP4-13	95	6.76	115.1	40.3	19.1	-114.7

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

EXPERIENCE B3FAP5						
Ref. échantillon	**temps**	**pH**	**[Ca]**	**[P]**	**[F]**	**Log Q**
	jours			**µmol.kg^{-1}**		
B3FAP5-1	1	6.25	32.8	6.5	1.1	-132.7
B3FAP5-2	4	6.46	45.5	9.8	4.7	-126.7
B3FAP5-3	8	6.77	49.8	11.9	20.3	-121.3
B3FAP5-4	11	6.62	49.7	12.6	1.2	-125.1
B3FAP5-5	18	6.68	55.2	13.3	6.3	-122.5
B3FAP5-6	25	6.77	56.1	14.8	6.4	-121.2
B3FAP5-7	32	6.74	58.0	15.2	6.2	-121.3
B3FAP5-8	36	6.74	61.9	15.1	8.3	-120.8
B3FAP5-9	43	6.96	63.0	16.1	8.9	-118.4
B3FAP5-10	63	6.79	71.0	17.6	9.5	-119.2
B3FAP5-11	71	6.60	71.5	18.1	8.9	-121.1
B3FAP5-12	82	6.78	70.2	17.5	1.7	-120.9
B3FAP5-13	95	6.82	74.5	19.5	9.5	-118.4

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

EXPERIENCE B0FAP9						
Ref. échantillon	**temps**	**pH**	**[Ca]**	**[P]**	**[F]**	**Log Q**
	jours		**µmol.kg^{-1}**			
BO_F-1	8	9.80	124.0	29.8	18.6	-95.4
BO_F-2	14	–	148.2	46.1	22.3	-93.6
BO_F-3	25	–	160.1	52.8	23.4	-93.0
BO_F-4	68	9.90	150.6	_	27.9	-92.7
BO_F-5	133	9.63	112.7	6.3	25.1	-100.3
BO_F-6	140	9.70	126.6	40.1	38.9	-94.4
BO_F-7	160	9.84	120.7	40.4	37.1	-94.1
BO_F-8	188	9.68	139.5	61.8	47.9	-93.0
BO_F-9	207	9.23	131.2	34.2	28.9	-97.0

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

ANNEXE 6 :

Concentrations élémentaires mesurées au cours des expériences de solubilité conduites en réacteurs fermés sur la britholite à 25°C.

EXPERIENCE B4BRI3								
			Concentrations mesurées					
Ref. échantillon	Temps	pH	Ca	P	F	Si	Nd	Log(*Q*)
	jours		µmol.kg^{-1}					
B4BRI3-1	0.0	3.1	30.38	_	–	–	–	-146
B4BRI3-2	3.0	3.7	423.80	202.45	–	47.09	1.6708	-117
B4BRI3-3	6.9	4.2	523.19	249.25	–	60.49	0.0915	-109
B4BRI3-4	10.2	4.5	542.59	_	–	63.73	0.0130	-105
B4BRI3-5	16.9	5.0	555.90	252.73	–	66.12	0.0016	-99
B4BRI3-6	23.9	5.4	541.46	277.72	–	67.33	<7*10-4	-97
B4BRI3-7	30.9	5.7	564.77	274.89	–	67.97	<7*10-4	-94
B4BRI3-8	34.9	5.7	551.03	271.71	–	66.90	<7*10-4	-94
B4BRI3-9	42.1	5.9	530.67	272.43	–	69.04	<7*10-4	-92
B4BRI3-10	61.9	5.9	543.99	278.44	–	73.49	<7*10-4	-92
B4BRI3-11	70.0	5.8	590.47	279.60	–	75.70	<7*10-4	-92
B4BRI3-12	80.9	5.9	573.98	277.21	–	75.70	<7*10-4	-92
B4BRI3-13	93.9	5.9	572.78	270.85	–	73.95	<7*10-4	-91

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

EXPERIENCE B5BRI4								
			Concentrations mesurées					
Ref. échantillon	Temps	pH	Ca	P	F	Si	Nd	Log(*Q*)
	jours		µmol.kg^{-1}					
B5BRI4-1	0.0	4.1	6.16	3.42	_	_	0.0622	-143
B5BRI4-2	3.0	6.9	115.93	64.41	–	16.34	<7*10-4	-91
B5BRI4-3	6.9	7.2	150.14	71.88	–	20.08	<7*10-4	-87
B5BRI4-4	10.2	7.1	161.99	79.85	–	23.14	<7*10-4	-87
B5BRI4-5	16.9	7.4	189.87	97.53	–	58.07	<7*10-4	-83
B5BRI4-6	23.9	7.5	220.66	107.03	–	33.18	<7*10-4	-81
B5BRI4-7	30.9	7.5	266.95	129.19	–	37.88	<7*10-4	-80
B5BRI4-8	34.9	7.5	281.42	141.76	–	40.38	<7*10-4	-80
B5BRI4-9	42.1	7.7	307.21	150.87	–	42.33	<7*10-4	-77
B5BRI4-10	61.9	7.4	337.77	164.89	–	48.60	<7*10-4	-79
B5BRI4-11	70.0	7.2	335.64	162.36	–	49.28	<7*10-4	-81
B5BRI4-12	80.9	7.4	339.31	168.97	–	51.84	<7*10-4	-80
B5BRI4-13	93.9	7.4	331.94	166.58	–	52.48	<7*10-4	-79

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

EXPERIENCE B6BRI5								
			Concentrations mesurées					
Ref. échantillon	Temps	pH	Ca	P	F	Si	Nd	Log(*Q*)
	jours		µmol.kg^{-1}					
B6BRI5-1	0.0	5.1	2.55	_	_	_	<7*10-4	_
B6BRI5-2	3.0	8.2	84.89	_	_	_	<7*10-4	_
B6BRI5-3	6.9	7.7	106.90	_	_	15.99	<7*10-4	_
B6BRI5-4	10.2	7.5	126.85	_	_	20.47	<7*10-4	_
B6BRI5-5	16.9	7.8	169.52	81.64	_	25.49	<7*10-4	-81
B6BRI5-6	23.9	7.7	205.30	103.51	_	29.94	<7*10-4	-80
B6BRI5-7	30.9	7.6	250.99	130.28	_	34.96	<7*10-4	-79
B6BRI5-8	34.9	7.6	276.77	140.82	_	37.60	<7*10-4	-79
B6BRI5-9	42.1	7.8	298.46	158.40	_	47.07	<7*10-4	-76
B6BRI5-10	61.9	7.6	353.82	178.43	_	50.24	<7*10-4	-77
B6BRI5-11	70.0	7.4	351.41	173.39	_	51.70	<7*10-4	-79
B6BRI5-12	80.9	7.5	348.11	178.52	_	52.55	<7*10-4	-78
B6BRI5-13	93.9	7.5	338.08	180.70	_	_	_	-78

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

ANNEXE 7 :

Expériences cinétiques conduites en réacteurs ouverts à 25°C sur la fluorapatite naturelle en fonction du pH (*I*=0.01M).

Ref.	solution	pH entrée	pH sortie	*Sexp*	*q*	Concentrations stationnaires $[Ca]_s$	$[P]_s$	$[F]_s$	Vitesses de dissolution Log (r_{Ca})	Log (r_P)	Log (r_F)
				cm²	mg.s^{-1}		µmol.kg^{-1}		Log(mol.m^{-2}.s^{-1})		
FAP1	HCl/NaCl	3	3.3	289	7.2	344.6	162.9	40.6	-8.08	-8.16	-8.25
FAP2	HCl/NaCl	3.5	3.7	226	9.8	111.1	43.6	12.6	-8.33	-8.50	-8.51
FAP3	HCl/NaCl	4	4.5	218	7.5	53.7	26.5	9.1	-8.75	-8.82	-8.76
FAP4	HCl/NaCl	4.2	5.1	411	6	43.0	28.8	7.2	-9.22	-9.16	-9.24
FAP5	HCl/NaCl	4.9	5.8	1572	6.3	14.4	9.6	4.7	-10.24	-10.18	-9.97
FAP6	HCl/NaCl	5.3	5.8	1581	8	10.7	6.7	2.8	-10.27	-10.25	-10.03
FAP7	HCl/NaCl	5.6	6.1	1574	3.8	12.8	6.8	3.2	-10.52	-10.56	-10.36
FAP8	HCl/NaCl	5.3	6.2	1585	6.8	13.8	6.6	3.6	-10.24	-10.32	-10.07
FAP9	HCl/NaCl	5	6.2	1577	6.8	17.9	9.0	3.6	-10.12	-10.17	-9.96
FAP10	HCl/NaCl	6	6.2	1416	1.6	43.6	29.6	7.6	-10.33	-10.26	-10.33
FAP11	HCl/NaCl	5.6	6.6	1561	0.7	36.6	20.6	5.5	-10.85	-10.86	-10.92
FAP12	HCl/NaCl	5.3	6.6	1544	0.7	43.0	21.6	9.9	-10.75	-10.82	-10.63
FAP13	HCl/NaCl	5.2	6.7	1542	0.7	43.3	24.2	6.3	-10.72	-10.73	-10.80
FAP14	HCl/NaCl	8.7	6.7	1537	0.7	27.6	11.8	3.5	-10.91	-11.05	-11.05
FAP15	HCl/NaCl	8.4	6.8	1557	0.7	27.7	12.5	4.5	-10.98	-11.09	-11.02
FAP16	HCl/NaCl	9	7	1516	0.6	32.7	18.4	7.9	-10.90	-10.91	-10.75
FAP17	NH_4OH/NH_4Cl	9.5	9.4	4477	4.2	21.9	11.6	8.0	-10.70	-10.73	-10.38
FAP18	NH_4OH/NH_4Cl	9.8	9.6	4754	3.8	22.9	11.3	8.8	-10.74	-10.81	-10.39
FAP19	NH_4OH/NH_4Cl	10.2	10.1	4590	4.2	13.3	4.7	10.3	-10.94	-11.15	-10.29
FAP20	NH_4OH/NH_4Cl	10.3	10.4	3886	2	19.0	8.6	11.4	-10.99	-11.14	-10.50
FAP21	NaOH/NaCl	11.7	11.4	4366	3.3	0.2	_	_	-11.53	_	_
FAP22	NaOH/NaCl	11.7	11.6	2677	3.5	0.2	_	_	-11.62	_	_

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

ANNEXE 8 :

Expériences cinétiques conduites en réacteurs ouverts à 25°C sur la fluorapatite naturelle en présence de calcium, phosphate et fluor dans les solutions d'altération à pH ≈ 9.8 (NH_4Cl/NH_4OH ; *I*=0.01M).

	Concentrations d'entrée						Concentrations de sortie						
Ref.	[Ca]e	[P]e	[F]e	pH outlet	S exp cm²	flow rate	[Ca]s	[P]s	[F]s	Log(r_{Ca})	Log(r_P)	Log(r_F)	SI*
	µmol/kg					mg/s	µmol/kg			Log(mol.m^{-2}.s^{-1})			
FAP 23	6.03	0.00	0.00	9.77	4246	4.02	36.03	16.40	_	-10.55	-9.99	_	-8.0
FAP 24	10.65	0.00	0.00	9.81	4243	4.01	33.83	13.90	4.30	-10.66	-9.94	-9.59	-8.9
FAP 25	0.60	0.00	0.00	9.86	4227	4.01	32.10	13.71	_	-10.74	10.67	_	-8.2
FAP 26	22.98	0.00	0.00	9.80	4225	4.06	68.90	_	_	-10.97	_	_	-4.2
FAP 27	0.00	17.48	0.00	9.80	4251	4.10	29.93	35.00	_	-10.81	10.50	_	-7.7
FAP 28	0.00	35.10	0.00	9.70	4248	4.17	17.00	37.15	4.99	-10.87	-10.41	-10.71	-9.8
FAP 29	0.00	25.06	0.00	9.65	4247	4.16	16.43	36.90	3.49	-10.81	-10.75	-10.56	-10.5
FAP 30	0.00	37.36	0.00	9.75	4245	4.15	13.05	45.10	3.27	-10.85	-10.77	-10.53	-10.7
FAP 31	0.00	0.00	78.95	9.91	4235	3.88	23.90	0.00	87.30	-10.76	-10.55	-10.19	-7.1
FAP 32	0.00	0.00	121.05	9.84	4233	3.96	36.30	_	127.26	-10.83	_	-10.62	-4.6
FAP 33	0.00	0.00	73.68	9.80	4232	3.37	37.60	_	82.10	-10.87	_	-10.31	-4.7

* indice de saturation des solutions vis-à-vis du solide réactif (log K=-94.6)

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

ANNEXE 9 :

Expériences cinétiques conduites en réacteurs ouverts à 25°C sur la britholite synthétique en fonction du pH (*I*=0.01M).

						Concentrations de sortie									
Ref.	**solution**	**pH** entré	**pH** sorti	***Sexp***	**q**	**Ca**	**P**	**F**	**Nd**	**Si**	**Log r_{Ca}**	**Log r_P**	**Log r_F**	**Log r_{Nd}**	**Log r_{Si}**
				cm²	**mg/s**			**µmol/kg**				**Log(mol.m^{-2}.sec^{-1})**			
BRI-01	HCL/NaCl	3.0	3.3	151	4.67	332.0	152.6	36.3	2.6	52.8	-7.94	-8.03	-7.99	-9.10	-7.83
BRI-02	HCL/NaCl	3.0	3.3	150	5.33	280.5	135.9	35.2	2.4	40.5	-7.96	-8.02	-7.94	-7.71	-11.64
BRI-03	HCL/NaCl	2.9	3.9	688	4.17	664.9	ND	ND	ND	ND	-8.35	_	_	_	_
BRI-04	HCL/NaCl	3.1	4.3	1353	2.00	611.4	332.3	ND	ND	ND	-8.99	-9.00	_	_	_
BRI-05	HCL/NaCl	3.1	4.3	1353	2.83	615.4	324.5	6.8	ND	ND	-8.85	-8.88	-9.88	_	_
BRI-06	HCL/NaCl	3.4	4.4	651	4.17	191.9	ND	ND	ND	ND	-8.86	_	_	_	_
BRI-07	HCL/NaCl	_	5.5	647	4.17	43.8	34.6	5.5	ND	ND	-9.51	-9.36	-9.49	_	_
BRI-08	MQ/NaCl	4.1	6.3	735	2.33	78.0	24.7	3.5	<LD	14.6	-9.56	-9.81	-9.98	_	-10.28
BRI-09	MQ/NaCl	4.7	6.6	419	2.50	32.2	14.0	3.1	ND	ND	-9.67	-9.79	-9.77	_	_
BRI-10	MQ/NaCl	5.0	6.9	1653	4.00	46.6	20.9	2.8	ND	ND	-9.90	-10.00	-10.20	_	_
BRI-11	NH_4OH/NH_4Cl	_	9.8	1215	2.55	27.5	<DL	<DL	ND	ND	-10.19	_	_	_	_
BRI-12	NH_4OH/NH_4Cl	9.9	9.8	2332	2.57	42.4	<DL	<DL	<LD	38.4	-10.28	_	_	_	-9.40
BRI-13	NaOH/NaCl	10.4	10.2	1215	2.55	22.4	<DL	<DL	ND	ND	-10.28	_	_	_	_
BRI-14	NaOH/NaCl	12.8	11.7	3529	1.83	5.8	3.5	<DL	ND	ND	-11.49	-11.43	_	_	_
BRI-15	NaOH/NaCl	11.8	11.8	3529	3.50	7.9	2.9	2.8	ND	ND	-11.05	-11.23	-10.57	_	_

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

ANNEXE 10 :

Expériences cinétiques conduites en réacteurs ouverts à 25°C sur la brihtolite en présence de calcium, phosphate et fluor dans les solutions d'altération à pH ≈ 3 (HCl/NaCl ; *I*=0.01M).

	Concentration entrée						Concentrations sortie								
Ref.	Ca	P	F	pH sortie	S_{exp}	q	Ca	P	F	Nd	Si	Log (r_{Ca})	Log (r_P)	Log (r_F)	SI*
	µmol/kg			cm²		mg/s	µmol/kg					Log(mol.m^{-2}.sec^{-1})			
BRI-16	33.5	0.0	0.0	3.3	152.8	5.20	352	152	32	ND	ND	-7.92	-7.99	-7.99	-12.2
BRI-17	193.8	0.0	0.0	3.3	137.7	5.05	489	138	38	ND	ND	-7.92	-8.00	-7.89	-11.0
BRI-18	293.8	0.0	0.0	3.2	122.1	5.00	545	123	35	ND	ND	-7.95	-8.00	-7.89	-12.2
BRI-19	406.3	0.0	0.0	3.2	104.7	4.83	645	120	34	ND	ND	-7.90	-7.95	-7.83	-11.6
BRI-20	503.8	0.0	0.0	3.3	152.2	5.40	802	128	28	ND	ND	-7.93	-8.04	-8.03	-9.5
BRI-21	642.0	0.0	0.0	3.2	137.5	5.28	862	98	26	ND	ND	-8.03	-8.12	-8.03	-11.2
BRI-22	695.2	0.0	0.0	3.2	125.3	5.17	911	104	27	ND	ND	-8.00	-8.06	-7.98	-10.8
BRI-23	791.8	0.0	0.0	3.2	109.6	5.17	946	109	26	ND	ND	-8.09	-7.99	-7.95	-10.6
BRI-24	0.0	49.2	0.0	3.4	152.8	5.42	362	182	39	ND	ND	-7.84	-8.03	-7.89	-10.1
BRI-25	0.0	98.7	0.0	3.3	134.3	5.27	346	227	40	ND	ND	-7.82	-8.00	-7.84	-11.3
BRI-26	0.0	157.9	0.0	3.3	115.4	5.17	295	256	39	ND	ND	-7.83	-8.05	-7.79	-11.8
BRI-27	0.0	220.7	0.0	3.2	93.7	5.17	255	291	36	ND	ND	-7.80	-8.11	-7.73	-13.5
BRI-28	0.0	225.8	0.0	3.4	152.2	5.43	369	400	45	ND	ND	-7.83	-7.91	-7.83	-8.6
BRI-29	0.0	278.1	0.0	3.3	134.0	5.28	341	418	38	ND	ND	-7.82	-7.96	-7.85	-10.3
BRI-30	0.0	332.8	0.0	3.3	115.2	5.17	290	476	41	ND	ND	-7.84	-7.89	-7.77	-10.7
BRI-31	0.0	348.7	0.0	3.2	93.7	5.17	248	473	36	ND	ND	-7.82	-7.87	-7.74	-12.8
BRI-32	0.0	443.8	0.0	3.4	152.2	5.43	398	635	50	ND	ND	-7.80	-7.87	-7.78	-7.4
BRI-33	0.0	518.1	0.0	3.4	132.6	5.28	369	716	52	ND	ND	-7.78	-7.81	-7.72	-7.5
BRI-34	0.0	506.4	0.0	3.3	112.6	5.17	269	650	40	ND	ND	-7.86	-7.88	-7.77	-10.5
BRI-35	0.0	0.0	41.1	3.2	152.8	5.32	242	111	74	ND	ND	-8.03	-8.11	-7.98	-14.8
BRI-36	0.0	0.0	92.6	3.2	141.2	5.05	202	93	122	ND	ND	-8.09	-8.18	-8.02	-15.5
BRI-37	0.0	0.0	169.5	3.2	130.6	5.00	164	77	193	ND	ND	-8.15	-8.23	-8.08	-16.3
BRI-38	0.0	0.0	218.2	3.2	119.0	5.00	143	64	241	ND	ND	-8.17	-8.27	-8.05	-17.0

* Si : indice de saturation des solutions vis-à-vis du solide réactif. Ce dernier est constitué de la couche superficielle dont le produit de solubilité a été estimé Log *K* =-115 à pH3.

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

ANNEXE 11 :

Equilibres thermodynamiques pris en compte dans les simulations d'équilibre en solution (extraits de la base de données thermodynamiques llnl Johnson et al., 2000).

Revision: 1.11
Data are from 'thermo.com.V8.R6.230' prepared by Jim Johnson at Lawrence Livermore National Laboratory, in Geochemist's Workbench format. Converted to Phreeqc format by Greg Anderson with help from David Parkhurst. A few organic species have been omitted.
Delta H of reaction calculated from Delta H of formations given in thermo.com.V8.R6.230 (8 Mar 2000).
LLNL_AQUEOUS_MODEL_PARAMETERS
-temperatures
0.0100 25.0000 60.0000 100.0000
150.0000 200.0000 250.0000 300.0000
debye huckel a (adh)
-dh_a
0.4939 0.5114 0.5465 0.5995
0.6855 0.7994 0.9593 1.2180
debye huckel b (bdh)
-dh_b
0.3253 0.3288 0.3346 0.3421
0.3525 0.3639 0.3766 0.3925
-bdot
0.0374 0.0410 0.0438 0.0460
0.0470 0.0470 0.0340 0.0000
cco2 (coefficients for the Drummond (1981) polynomial)
-co2_coefs
-1.0312 0.0012806
255.9 0.4445
-0.001606

Equation	gamma	Log K	deltaH	Enthalpy of formation
2H2O = O2 + 4H+ + 4e-		-85.9951	559.543 kJ/mol	-2.9 kcal/mol
Am+++ + 0.5H2O = Am++ +1H+ +0.25 O2	4.5	-60.3792	401.953 kJ/mol	-354.633 kJ/mol
1H+ + 1Am+++ + 0.25O2 = Am++++ +0.5 H2O	5.5	-22.7073	70.8142 kJ/mol	-406 kJ/mol
H2O + 1Am+++ + 0.5 O2 = AmO2+ +2 H+	4.0	-15.384	104.345 kJ/mol	-804.26 kJ/mol
1Am+++ + 0.75O2 + 0.5 H2O = AmO2++ +H+	4.5	-20.862	117.959 kJ/mol	-650.76 kJ/mol
1 NH3 + 1 HCO3- = CN- +2 H2O +0.5 O2	3.0	-56.0505	344.151 kJ/mol	36 kcal/mol
H+ + HCO3- + H2O = CH4 + 2 O2	3.0	-144.1412	863.599 kJ/mol	-21.01 kcal/mol
2 H+ + 2 HCO3- + H2O = C2H6 + 3.5 O2	3.0	-228.6072	# Not possible to calculate	
2.000 H+ + 2 HCO3- = C2H4 + 3 O2	3.0	-254.5034	1446.6 kJ/mol	24.65 kcal/mol
1 HCO3- + 1 H+ = CO +1 H2O +0.5 O2	3.0	-41.7002	277.069 kJ/mol	-28.91 kcal/mol
1 Cl- + 0.5 O2 = ClO-	4.0	-15.1014	66.0361 kJ/mol	-25.6 kcal/mol
1 O2 + 1 Cl- = ClO2-	4.0	-23.108	112.688 kJ/mol	-15.9 kcal/mol
1.5 O2 + 1 Cl- = ClO3-	3.5	-17.2608	81.3077 kJ/mol	-24.85 kcal/mol
2 O2 + 1 Cl- = ClO4-	3.5	-15.7091	62.0194 kJ/mol	-30.91 kcal/mol
1 H2O = H2 +0.5 O2		-46.1066	275.588 kJ/mol	-1 kcal/mol
2 NH3 + 1.5 O2 = N2 +3 H2O	3.0	+116.4609	-687.08 kJ/mol	-2.495 kcal/mol
3 NH3 + 2 O2 = N3- +4 H2O +1 H+	4.0	+96.9680	-599.935 kJ/mol	275.14 kJ/mol
1.5 O2 + 1 NH3 = NO2- +1 H+ +1 H2O	3.0	+46.8653	-290.901 kJ/mol	-25 kcal/mol
2 O2 + 1 NH3 = NO3- +1 H+ +1 H2O	3.0	+62.1001	-387.045 kJ/mol	-49.429 kcal/mol
1 Nd+++ + 0.5 H2O = Nd++ +1 H+ +0.2500 O2	4.5	-64.3754	# Not possible to calculate	
1 Np++++ + 0.5 H2O = Np+++ +1 H+ +0.2500 O2	5.0	-19.0131	168.787 kJ/mol	-527.1 kJ/mol

1.5 H2O + 1 Np++++ + 0.2500 O2 = NpO2+ +3 H+	4.0	+10.5928	9.80089 kJ/mol	-977.991 kJ/mol
1 Np++++ + 1 H2O + 0.5 O2 = NpO2++ +2 H+	4.5	+11.2107	-12.5719 kJ/mol	-860.478 kJ/mol
2 NpO2++ + 2 H2O = (NpO2)2(OH)2++ +2 H+	4.5	-6.4	45.4397 kJ/mol	-537.092 kJ/mol
5 H2O + 3 NpO2++ = (NpO2)3(OH)5+ +5 H+	4.0	-17.5	112.322 kJ/mol	-931.717 kJ/mol
2 HCO3- + 1 Am+++ = Am(CO3)2- +2 H+	4.0	-8.3868	# Not possible to calculate	
3 HCO3- + 1 Am+++ = Am(CO3)3--- +3 H+	4.0	-15.8302	# Not possible to calculate	
5 HCO3- + 1 Am++++ = Am(CO3)5-6 +5 H+	4.0	-12.409	# Not possible to calculate	
2 H2O + 1 Am+++ = Am(OH)2+ +2 H+	4.0	-14.1145	# Not possible to calculate	
3 H2O + 1 Am+++ = Am(OH)3 +3 H+	3.0	-25.7218	# Not possible to calculate	
1 HCO3- + 1 Am+++ = AmCO3+ +1 H+	4.0	-2.5434	# Not possible to calculate	
1 Cl- + 1 Am+++ = AmCl++	4.5	+1.0374	# Not possible to calculate	
1 F- + 1 Am+++ = AmF++	4.5	+3.3601	# Not possible to calculate	
2 F- + 1 Am+++ = AmF2+	4.0	+5.7204	# Not possible to calculate	
1 HPO4-- + 1 H+ + 1 Am+++ = AmH2PO4++	4.5	+11.4119	# Not possible to calculate	
1 N3- + 1 Am+++ = AmN3++	4.5	+1.6699	# Not possible to calculate	
1 NO3- + 1 Am+++ = AmNO3++	4.5	+1.3104	# Not possible to calculate	
1 H2O + 1 Am+++ = AmOH++ +1 H+	4.5	-6.4072	# Not possible to calculate	
1 HCO3- + 1 H+ = CO2 +1 H2O		+6.3447	-9.7027 kJ/mol	-98.9 kcal/mol
1 HCO3- = CO3-- +1 H+	4.5	-10.3288	14.6984 kJ/mol	-161.385 kcal/mol
1 HCO3- + 1 Ca++ = CaCO3 +1 H+	3.0	-7.0017	30.5767 kJ/mol	-287.39 kcal/mol
1 Cl- + 1 Ca++ = CaCl+	4.0	-0.6956	2.02087 kJ/mol	-169.25 kcal/mol
2 Cl- + 1 Ca++ = CaCl2	3.0	-0.6436	-5.8325 kJ/mol	-211.06 kcal/mol
1 F- + 1 Ca++ = CaF+	4.0	+0.6817	5.6484 kJ/mol	-208.6 kcal/mol
1 HPO4-- + 1 H+ + 1 Ca++ = CaH2PO4+	4.0	+1.4000	# Not possible to calculate	
1 HCO3- + 1 Ca++ = CaHCO3+	4.0	+1.0467	1.45603 kJ/mol	-294.35 kcal/mol
1 HPO4-- + 1 Ca++ = CaHPO4	3.0	+2.7400	# Not possible to calculate	
1 NO3- + 1 Ca++ = CaNO3+	4.0	+0.7000	# Not possible to calculate	
1 H2O + 1 Ca++ = CaOH+ +1 H+	4.0	-12.85	# Not possible to calculate	
2 HPO4-- + 1 Ca++ = CaP2O7-- +1 H2O	4.0	+3.0537	# Not possible to calculate	
1 HPO4-- + 1 Ca++ = CaPO4- +1 H+	4.0	-5.8618	# Not possible to calculate	
2 H+ + 2 F- = H2F2	3.0	+6.7680	# Not possible to calculate	
2 HPO4-- + 2 H+ = H2P2O7-- +1 H2O	4.0	+12.0709	19.7192 kJ/mol	-544.6 kcal/mol
3 H+ + 1 HPO4-- + 1 F- = H2PO3F +1 H2O	3.0	+12.1047	# Not possible to calculate	
1 HPO4-- + 1 H+ = H2PO4-	4.0	+7.2054	-4.20492 kJ/mol	-309.82 kcal/mol
2 H2O + 1 SiO2 = H2SiO4-- +2 H+	4.0	-22.96	# Not possible to calculate	
3 H+ + 2 HPO4-- = H3P2O7- +1 H2O	4.0	+14.4165	21.8112 kJ/mol	-544.1 kcal/mol
2 H+ + 1 HPO4-- = H3PO4	3.0	+9.3751	3.74468 kJ/mol	-307.92 kcal/mol
8 H2O + 4 SiO2 = H4(H2SiO4)4---- +4 H+	4.0	-35.94	# Not possible to calculate	
4 H+ + 2 HPO4-- = H4P2O7 +1 H2O	3.0	+15.9263	29.7226 kJ/mol	-2268.6 kJ/mol
8 H2O + 4 SiO2 = H6(H2SiO4)4-- +2 H+	4.0	-13.64	# Not possible to calculate	
1 H+ + 1 Cl- = HCl	3.0	-0.67	# Not possible to calculate	

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

1 H+ + 1 ClO- = HClO	3.0	+7.5692	# Not possible to calculate	
1 H+ + 1 ClO2- = HClO2	3.0	+3.1698	# Not possible to calculate	
1 H+ + 1 F- = HF	3.0	+3.1681	13.87 kJ/mol	-76.835 kcal/mol
2 F- + 1 H+ = HF2-	4.0	+2.5509	20.7526 kJ/mol	-155.34 kcal/mol
1 N3- + 1 H+ = HN3	3.0	+4.7001	-15 kJ/mol	260.14 kJ/mol
1 NO2- + 1 H+ = HNO2	3.0	+3.2206	-14.782 kJ/mol	-119.382 kJ/mol
1 NO3- + 1 H+ = HNO3	3.0	-1.3025	16.8155 kJ/mol	-45.41 kcal/mol
2 HPO4-- + 1 H+ = HP2O7--- +1 H2O	4.0	+5.4498	23.3326 kJ/mol	-2274.99 kJ/mol
2 H+ + 1 HPO4-- + 1 F- = HPO3F- +1 H2O	4.0	+11.2988	# Not possible to calculate	
1 SiO2 + 1 H2O = HSiO3- +1 H+	4.0	-9.9525	25.991 kJ/mol	-271.88 kcal/mol
2 Na+ + 2 HPO4-- = Na2P2O7-- +1 H2O	4.0	+0.4437	# Not possible to calculate	
1 Na+ + 1 HCO3- = NaCO3- +1 H+	4.0	-9.8144	-5.6521 kJ/mol	-935.885 kJ/mol
1 Na+ + 1 Cl- = NaCl	3.0	-0.777	5.21326 kJ/mol	-96.12 kcal/mol
1 Na+ + 1 F- = NaF	3.0	-0.9976	7.20903 kJ/mol	-135.86 kcal/mol
1 Na+ + 1 HCO3- = NaHCO3	3.0	+0.1541	-13.7741 kJ/mol	-944.007 kJ/mol
2 HPO4-- + 1 Na+ + 1 H+ = NaHP2O7-- +1 H2O	4.0	+6.8498	# Not possible to calculate	
1 Na+ + 1 HPO4-- = NaHPO4-	4.0	+0.9200	-0 kcal/mol	
1 SiO2 + 1 Na+ + 1 H2O = NaHSiO3 +1 H+	3.0	-8.304	11.6524 kJ/mol	-332.74 kcal/mol
1 Na+ + 1 H2O = NaOH +1 H+	3.0	-14.7948	53.6514 kJ/mol	-112.927 kcal/mol
2 HPO4-- + 1 Na+ = NaP2O7--- +1 H2O	4.0	-1.4563	# Not possible to calculate	
2 HCO3- + 1 Nd+++ = Nd(CO3)2- +2 H+	4.0	-8.0576	# Not possible to calculate	
2 HPO4-- + 1 Nd+++ = Nd(HPO4)2-	4.0	+9.1000	# Not possible to calculate	
2 HPO4-- + 1 Nd+++ = Nd(PO4)2--- +2 H+	4.0	-5.1437	# Not possible to calculate	
2 Nd+++ + 2 H2O = Nd2(OH)2++++ +2 H+	5.5	-13.8902	# Not possible to calculate	
1 Nd+++ + 1 HCO3- = NdCO3+ +1 H+	4.0	-2.6256	91.6212 kJ/mol	-309.5 kcal/mol
1 Nd+++ + 1 Cl- = NdCl++	4.5	+0.3086	14.3637 kJ/mol	-203 kcal/mol
2 Cl- + 1 Nd+++ = NdCl2+	4.0	+0.0308	20.3593 kJ/mol	-241.5 kcal/mol
3 Cl- + 1 Nd+++ = NdCl3	3.0	-0.3203	15.0582 kJ/mol	-282.7 kcal/mol
4 Cl- + 1 Nd+++ = NdCl4-	4.0	-0.7447	-3.21331 kJ/mol	-327 kcal/mol
1 Nd+++ + 1 F- = NdF++	4.5	+4.3687	22.8028 kJ/mol	-241.2 kcal/mol
2 F- + 1 Nd+++ = NdF2+	4.0	+7.5646	13.8072 kJ/mol	-323.5 kcal/mol
3 F- + 1 Nd+++ = NdF3	3.0	+9.8809	-8.1588 kJ/mol	-408.9 kcal/mol
4 F- + 1 Nd+++ = NdF4-	4.0	+11.8307	-48.5344 kJ/mol	-498.7 kcal/mol
1 Nd+++ + 1 HPO4-- + 1 H+ = NdH2PO4++	4.5	+9.5152	-15.736 kJ/mol	-479.076 kcal/mol
1 Nd+++ + 1 HCO3- = NdHCO3++	4.5	+1.8457	9.19643 kJ/mol	-329.2 kcal/mol
1 Nd+++ + 1 HPO4-- = NdHPO4+	4.0	+5.4000	# Not possible to calculate	
1 Nd+++ + 1 NO3- = NdNO3++	4.5	+0.7902	-27.8529 kJ/mol	-222.586 kcal/mol
1 Nd+++ + 1 H2O = NdO+ +2 H+	4.0	-17.0701	116.386 kJ/mol	-207 kcal/mol
2 H2O + 1 Nd+++ = NdO2- +4 H+	4.0	-37.0721	298.88 kJ/mol	-231.7 kcal/mol
2 H2O + 1 Nd+++ = NdO2H +3 H+	3.0	-26.3702	230.681 kJ/mol	-248 kcal/mol
1 Nd+++ + 1 H2O = NdOH++ +1 H+	4.5	-8.1274	80.8223 kJ/mol	-215.5 kcal/mol

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

1 Nd+++ + 1 HPO4-- = NdPO4 +1 H+	3.0	-0.5218	# Not possible to calculate	
5 HCO3- + 1 Np++++ = Np(CO3)5-6 +5 H+	4.0	-13.344	92.7067 kJ/mol	-935.22 kcal/mol
2 HPO4-- + 2 H+ + 1 Np+++ = Np(H2PO4)2+	4.0	+3.7000	-1.55258 kJ/mol	-743.981 kcal/mol
3 HPO4-- + 3 H+ + 1 Np+++ = Np(H2PO4)3	3.0	+5.6000	-21.8575 kJ/mol	-1057.65 kcal/mol
2 HPO4-- + 1 Np++++ = Np(HPO4)2	3.0	+23.7000	-35.24 kJ/mol	-758.94 kcal/mol
3 HPO4-- + 1 Np++++ = Np(HPO4)3--	4.0	+33.4000	-44.9093 kJ/mol	-1070.07 kcal/mol
4 HPO4-- + 1 Np++++ = Np(HPO4)4----	4.0	+43.2000	-67.0803 kJ/mol	-1384.18 kcal/mol
5 HPO4-- + 1 Np++++ = Np(HPO4)5-6	4.0	+52	-83.5401 kJ/mol	-1696.93 kcal/mol
2 H2O + 1 Np++++ = Np(OH)2++ +2 H+	4.5	-2.8	77.0669 kJ/mol	-251.102 kcal/mol
3 H2O + 1 Np++++ = Np(OH)3+ +3 H+	4.0	-5.8	99.5392 kJ/mol	-314.048 kcal/mol
4 H2O + 1 Np++++ = Np(OH)4 +4 H+	3.0	-9.6	109.585 kJ/mol	-379.964 kcal/mol
1 Np++++ + 1 Cl- = NpCl+++	5.0	+0.2000	20.3737 kJ/mol	-167.951 kcal/mol
2 Cl- + 1 Np++++ = NpCl2++	4.5	-0.1	94.5853 kJ/mol	-190.147 kcal/mol
1 Np++++ + 1 F- = NpF+++	5.0	+8.7000	-3.43746 kJ/mol	-213.859 kcal/mol
2 F- + 1 Np++++ = NpF2++	4.5	+15.4000	6.03094 kJ/mol	-291.746 kcal/mol
1 Np+++ + 1 HPO4-- + 1 H+ = NpH2PO4++	4.5	+2.4000	6.0874 kJ/mol	-433.34 kcal/mol
1 Np++++ + 1 HPO4-- = NpHPO4++	4.5	+12.9000	7.54554 kJ/mol	-439.899 kcal/mol
2 HCO3- + 1 NpO2++ = NpO2(CO3)2-- +2 H+	4.0	-6.6576	57.2588 kJ/mol	-521.77 kcal/mol
2 HCO3- + 1 NpO2+ = NpO2(CO3)2--- +2 H+	4.0	-13.6576	58.1553 kJ/mol	-549.642 kcal/mol
3 HCO3- + 1 NpO2+ = NpO2(CO3)3-5 +3 H+	4.0	-22.4864	70.176 kJ/mol	-711.667 kcal/mol
3 HCO3- + 1 NpO2++ = NpO2(CO3)3---- +3 H+	4.0	-10.5864	3.14711 kJ/mol	-699.601 kcal/mol
1 NpO2+ + 1 HCO3- = NpO2CO3- +1 H+	4.0	-5.7288	69.1634 kJ/mol	-382.113 kcal/mol
1 NpO2+ + 1 Cl- = NpO2Cl	3.0	-0.4	15.4492 kJ/mol	-269.986 kcal/mol
1 NpO2++ + 1 Cl- = NpO2Cl+	4.0	-0.2	11.6239 kJ/mol	-242.814 kcal/mol
1 NpO2+ + 1 F- = NpO2F	3.0	+1.0000	34.2521 kJ/mol	-305.709 kcal/mol
1 NpO2++ + 1 F- = NpO2F+	4.0	+4.6000	0.883568 kJ/mol	-285.598 kcal/mol
2 F- + 1 NpO2++ = NpO2F2	3.0	+7.8000	2.60319 kJ/mol	-365.337 kcal/mol
1 NpO2+ + 1 HPO4-- + 1 H+ = NpO2H2PO4	3.0	+0.6000	18.717 kJ/mol	-538.087 kcal/mol
1 NpO2++ + 1 HPO4-- + 1 H+ = NpO2H2PO4+	4.0	+2.3000	9.31014 kJ/mol	-512.249 kcal/mol
1 NpO2++ + 1 HPO4-- = NpO2HPO4	3.0	+8.2000	-6.47609 kJ/mol	-516.022 kcal/mol
1 NpO2+ + 1 HPO4-- = NpO2HPO4-	4.0	+3.5	49.8668 kJ/mol	-530.642 kcal/mol
1 NpO2+ + 1 H2O = NpO2OH +1 H+	3.0	-8.9	43.6285 kJ/mol	-291.635 kcal/mol
1 NpO2++ + 1 H2O = NpO2OH+ +1 H+	4.0	-5.2	43.3805 kJ/mol	-263.608 kcal/mol
1 Np+++ + 1 H2O = NpOH++ +1 H+	4.5	-7	50.1031 kJ/mol	-182.322 kcal/mol
1 Np++++ + 1 H2O = NpOH+++ +1 H+	5.0	-1	51.0089 kJ/mol	-189.013 kcal/mol
1 H2O = OH- +1 H+	3.5	-13.9951	55.8146 kJ/mol	-54.977 kcal/mol
2 HPO4-- = P2O7---- +1 H2O	4.0	-3.7463	27.2256 kJ/mol	-2271.1 kJ/mol
3 H+ + 1 HPO4-- = PH4+ +2 O2	4.0	-212.7409	# Not possible to calculate	
1 HPO4-- + 1 H+ + 1 F- = PO3F-- +1 H2O	4.0	+7.1993	# Not possible to calculate	
1 HPO4-- = PO4--- +1 H+	4.0	-12.3218	14.7068 kJ/mol	-305.3 kcal/mol
6 F- + 4 H+ + 1 SiO2 = SiF6-- +2 H2O	4.0	+26.2749	-70.9565 kJ/mol	-571 kcal/mol

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

2 H+ + 1 O_phthalate-2 = H2O_phthalate	3.0	+8.3580	# Not possible to calculate

PHASES

name	formula	Log k	-delta H	Enthalpy of formation
Afwillite	Ca3Si2O4(OH)6 +6 H+ = + 2SiO2 + 3Ca++ + 6H2O	60.0452	-316.059 kJ/mol	-1143.31 kcal/mol
Am	Am +3 H+ +0.7500 O2 = + 1 Am+++ + 1.5 H2O	169.3900	-1036.36 kJ/mol	0 kJ/mol
Am(OH)3	Am(OH)3 +3 H+ = + 1 Am+++ + 3 H2O	15.2218	# Not possible to calculate	
Am(OH)3(am)	Am(OH)3 +3 H+ = + 1 Am+++ + 3 H2O	17.0217	# Not possible to calculate	
Am2(CO3)3	Am2(CO3)3 +3 H+ = + 2 Am+++ + 3 HCO3-	-2.3699	# Not possible to calculate	
Am2C3	Am2C3 +4.5 O2 +3 H+ = + 2 Am+++ + 3 HCO3-	503.9594	-3097.6 kJ/mol	-151 kJ/mol
Am2O3	Am2O3 +6 H+ = + 2 Am+++ + 3 H2O	51.7905	-400.515 kJ/mol	-1690.4 kJ/mol
AmCl3	AmCl3 = + 1 Am+++ + 3 Cl-	14.3513	-140.139 kJ/mol	-977.8 kJ/mol
AmF3	AmF3 = + 1 Am+++ + 3 F-	-13.1190	-34.7428 kJ/mol	-1588 kJ/mol
AmF4	AmF4 = + 1 Am++++ + 4 F-	-25.1354	-37.3904 kJ/mol	-1710 kJ/mol
AmH2	AmH2 +2 H+ +1 O2 = + 1 Am++ + 2 H2O	128.4208	-738.376 kJ/mol	-175.8 kJ/mol
AmO2	AmO2 +4 H+ = + 1 Am++++ + 2 H2O	-9.4203	-45.4767 kJ/mol	-932.2 kJ/mol
AmOCl	AmOCl +2 H+ = + 1 Am+++ + 1 Cl- + 1 H2O	11.3229	-119.818 kJ/mol	-949.8 kJ/mol
AmOHCO3	AmOHCO3 +2 H+ = + 1 Am+++ + 1 H2O + 1 HCO3-	3.1519	# Not possible to calculate	
AmPO4(am)	AmPO4 +1 H+ = + 1 Am+++ + 1 HPO4--	-12.4682	# Not possible to calculate	
H2O	H2O	75.4571	-797.098 kJ/mol	-2145.67 kcal/mol
Antarcticite	CaCl2:6H2O = + 1 Ca++ + 2 Cl- + 6 H2O	4.0933	# Not possible to calculate	
Aragonite	CaCO3 +1 H+ = + 1 Ca++ + 1 HCO3-	1.9931	-25.8027 kJ/mol	-288.531 kcal/mol
Brushite	CaHPO4:2H2O = + 1 Ca++ + 1 HPO4-- + 2 H2O	6.5500	# Not possible to calculate	
C	C +1 H2O +1 O2 = + 1 H+ + 1 HCO3-	64.1735	-391.961 kJ/mol	0 kcal/mol
Ca	Ca +2 H+ +0.5 O2 = + 1 Ca++ + 1 H2O	139.8465	-822.855 kJ/mol	0 kJ/mol
Ca2Cl2(OH)2:H2O	Ca2Cl2(OH)2:H2O +2 H+ = + 2 Ca++ + 2 Cl- + 3 H2O	26.2901	# Not possible to calculate	
Ca4Cl2(OH)6:13H2O	Ca4Cl2(OH)6:13H2O +6 H+ = + 2 Cl- + 4 Ca++ + 19 H2O	68.3283	# Not possible to calculate	
Calcite	CaCO3 +1 H+ = + 1 Ca++ + 1 HCO3-	1.8487	-25.7149 kJ/mol	-288.552 kcal/mol
Chalcedony	SiO2 = + 1 SiO2	-3.7281	31.4093 kJ/mol	-217.282 kcal/mol
Coesite	SiO2 = + 1 SiO2	-3.1893	28.6144 kJ/mol	-216.614 kcal/mol
Cristobalite(alpha)	SiO2 = + 1 SiO2	-3.4488	29.2043 kJ/mol	-216.755 kcal/mol
Cristobalite(beta)	SiO2 = + 1 SiO2	-3.0053	24.6856 kJ/mol	-215.675 kcal/mol
Dicalcium_silicate	Ca2SiO4 +4 H+ = + 1 SiO2 + 2 Ca++ + 2 H2O	37.1725	-217.642 kJ/mol	-2317.9 kJ/mol
Fluorite	CaF2 = + 1 Ca++ + 2 F-	-10.0370	12.1336 kJ/mol	-293 kcal/mol
Foshagite	Ca4Si3O9(OH)2:0.5H2O +8 H+ = + 3 SiO2 + 4 Ca++ + 5.5	65.9210	-359.839 kJ/mol	-1438.27 kcal/mol
Gaylussite	CaNa2(CO3)2:5H2O +2 H+ = + 1 Ca++ + 2 HCO3- + 2 Na+ + 5 H2O	11.1641	# Not possible to calculate	
Halite	NaCl = + 1 Cl- + 1 Na+	1.5855	3.7405 kJ/mol	-98.26 kcal/mol
Hatrurite	Ca3SiO5 +6 H+ = + 1 SiO2 + 3 Ca++ + 3 H2O	73.4056	-434.684 kJ/mol	-700.234 kcal/mol
Hillebrandite	Ca2SiO3(OH)2:0.17H2O +4 H+ = + 1 SiO2 + 2 Ca++ + 3.1700 H2O	36.8190	-203.074 kJ/mol	-637.404 kcal/mol
Hydrophilite	CaCl2 = + 1 Ca++ + 2 Cl-	11.7916	-81.4545 kJ/mol	-795.788 kJ/mol
Ice	H2O = + 1 H2O	0.1387	6.74879 kJ/mol	-69.93 kcal/mol

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Larnite	Ca2SiO4 +4 H+ = + 1 SiO2 + 2 Ca++ + 2 H2O	38.4665	-227.061 kJ/mol	-551.74 kcal/mol
Lime	CaO +2 H+ = + 1 Ca++ + 1 H2O	32.5761	-193.832 kJ/mol	-151.79 kcal/mol
Monohydrocalcite	CaCO3:H2O +1 H+ = + 1 Ca++ + 1 H2O + 1 HCO3-	2.6824	-20.5648 kJ/mol	-1498.29 kJ/mol
Na	Na +1 H+ +0.2500 O2 = + 0.5 H2O + 1 Na+	67.3804	-380.185 kJ/mol	0 kJ/mol
Na2CO3	Na2CO3 +1 H+ = + 1 HCO3- + 2 Na+	11.1822	-39.8526 kJ/mol	-1130.68 kJ/mol
Na2CO3:7H2O	Na2CO3:7H2O +1 H+ = + 1 HCO3- + 2 Na+ + 7 H2O	9.9459	27.7881 kJ/mol	-3199.19 kJ/mol
Na2Cr2O7	Na2Cr2O7 +1 H2O = + 2 CrO4-- + 2 H+ + 2 Na+	-10.1597	21.9702 kJ/mol	-473 kcal/mol
Na2CrO4	Na2CrO4 = + 1 CrO4-- + 2 Na+	2.9103	-19.5225 kJ/mol	-320.8 kcal/mol
Na2O	Na2O +2 H+ = + 1 H2O + 2 Na+	67.4269	-351.636 kJ/mol	-99.14 kcal/mol
Na2SiO3	Na2SiO3 +2 H+ = + 1 H2O + 1 SiO2 + 2 Na+	22.2418	-82.7093 kJ/mol	-373.19 kcal/mol
Na4SiO4	Na4SiO4 +4 H+ = + 1 SiO2 + 2 H2O + 4 Na+	70.6449	-327.779 kJ/mol	-497.8 kcal/mol
Na6Si2O7	Na6Si2O7 +6 H+ = + 2 SiO2 + 3 H2O + 6 Na+	101.6199	-471.951 kJ/mol	-856.3 kcal/mol
NaNpO2CO3:3.5H2O	NaNpO2CO3:3.5H2O +1 H+ = + 1 HCO3- + 1 Na+ + 1 NpO2+ + 3.5 H2O	-1.2342	27.0979 kJ/mol	-2935.76 kJ/mol
Nahcolite	NaHCO3 = + 1 HCO3- + 1 Na+	-0.1118	17.0247 kJ/mol	-226.4 kcal/mol
Natron	Na2CO3:10H2O +1 H+ = + 1 HCO3- + 2 Na+ + 10 H2O	9.6102	50.4781 kJ/mol	-4079.39 kJ/mol
Natrosilite	Na2Si2O5 +2 H+ = + 1 H2O + 2 Na+ + 2 SiO2	18.1337	-51.7686 kJ/mol	-590.36 kcal/mol
Nd	Nd +3 H+ +0.7500 O2 = + 1 Nd+++ + 1.5 H2O	182.2233	-1116.29 kJ/mol	0 kJ/mol
Nd(OH)3	Nd(OH)3 +3 H+ = + 1 Nd+++ + 3 H2O	18.0852	# Not possible to calculate	
Nd(OH)3(am)	Nd(OH)3 +3 H+ = + 1 Nd+++ + 3 H2O	20.4852	# Not possible to calculate	
Nd(OH)3(c)	Nd(OH)3 +3 H+ = + 1 Nd+++ + 3 H2O	15.7852	# Not possible to calculate	
Nd2(CO3)3	Nd2(CO3)3 +3 H+ = + 2 Nd+++ + 3 HCO3-	-3.6636	# Not possible to calculate	
Nd2O3	Nd2O3 +6 H+ = + 2 Nd+++ + 3 H2O	58.6000	# Not possible to calculate	
NdF3:.5H2O	NdF3:.5H2O = + 0.5 H2O + 1 Nd+++ + 3 F	-18.6000	# Not possible to calculate	
NdOHCO3	NdOHCO3 +2 H+ = + 1 H2O + 1 HCO3- + 1 Nd+++	2.8239	# Not possible to calculate	
NdPO4:10H2O	NdPO4:10H2O +1 H+ = + 1 HPO4-- + 1 Nd+++ + 10 H2O	-12.1782	# Not possible to calculate	
Np	Np +4 H+ +1 O2 = + 1 Np++++ + 2 H2O	174.1077	-1115.54 kJ/mol	0 kJ/mol
Np(HPO4)2	Np(HPO4)2 = + 1 Np++++ + 2 HPO4--	-30.9786	-18.6219 kJ/mol	-3121.54 kJ/mol
Np(OH)4	Np(OH)4 +4 H+ = + 1 Np++++ + 4 H2O	0.8103	-78.4963 kJ/mol	-1620.86 kJ/mol
Np2O5	Np2O5 +2 H+ = + 1 H2O + 2 NpO2+	9.5000	-94.4576 kJ/mol	-513.232 kcal/mol
NpO2	NpO2 +4 H+ = + 1 Np++++ + 2 H2O	-7.8026	-53.6087 kJ/mol	-1074.07 kJ/mol
NpO2(OH)2	NpO2(OH)2 +2 H+ = + 1 NpO2++ + 2 H2O	5.9851	-54.9977 kJ/mol	-1377.16 kJ/mol
NpO2OH(am)	NpO2OH +1 H+ = + 1 H2O + 1 NpO2+	4.2364	-39.6673 kJ/mol	-1224.16 kJ/mol
Okenite	CaSi2O4(OH)2:H2O +2 H+ = + 1 Ca++ + 2 SiO2 + 3 H2O	10.3816	-19.4974 kJ/mol	-749.641 kcal/mol
P	P +1.5 H2O +1.2500 O2 = + 1 HPO4-- + 2 H+	132.1032	-848.157 kJ/mol	0 kJ/mol
Pirssonite	Na2Ca(CO3)2:2H2O +2 H+ = + 1 Ca++ + 2 H2O + 2 HCO3- + 2 Na+	11.3230	# Not possible to calculate	
Portlandite	Ca(OH)2 +2 H+ = + 1 Ca++ + 2 H2O	22.5552	-128.686 kJ/mol	-986.074 kJ/mol
Pseudowollastonite	CaSiO3 +2 H+ = + 1Ca++ + 1 H2O + 1SiO2	13.9997	-79.4625 kJ/mol	-388.9 kcal/mol
Quartz	SiO2 = + 1 SiO2	-3.9993	32.949 kJ/mol	-217.65 kcal/mol
Rankinite	Ca3Si2O7 +6 H+ = + 2 SiO2 + 3 Ca++ + 3 H2O	51.9078	-302.089 kJ/mol	-941.7 kcal/mol

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006

Si	Si +1 O2 = + 1 SiO2	148.9059	-865.565 kJ/mol	0 kJ/mol
SiO2(am)	SiO2 = + 1 SiO2	-2.7136	20.0539 kJ/mol	-214.568 kcal/mol
Thermonatrite	Na2CO3:H2O +1 H+ = + 1 H2O + 1 HCO3- + 2 Na+	10.9623	-27.5869 kJ/mol	-1428.78 kJ/mol
Tobermorite-11A	Ca5Si6H11O22.5 +10 H+ = + 5 Ca++ + 6 SiO2 + 10.5 H2O	65.6121	-286.861 kJ/mol	
Tobermorite-14A	Ca5Si6H21O27.5 +10 H+ = + 5 Ca++ + 6 SiO2 + 15.5 H2O	63.8445	-230.959 kJ/mol	
Tobermorite-9A	Ca5Si6H6O20 +10 H+ = + 5 Ca++ + 6 SiO2 + 8 H2O	69.0798	-329.557 kJ/mol	
Tridymite	SiO2 = + 1 SiO2	-3.8278	31.3664 kJ/mol	-909.065 kJ/mol
H2O	H2O	18.0762	-237.781 kJ/mol	-1579.33 kcal/mol
Wollastonite	CaSiO3 +2 H+ = + 1 Ca++ + 1 H2O + 1 SiO2	13.7605	-76.5756 kJ/mol	-389.59 kcal/mol
Xonotlite	Ca6Si6O17(OH)2 +12 H+ = + 6 Ca++ + 6 SiO2 + 7 H2O	91.8267	-495.457 kJ/mol	-2397.25 kcal/mol
O-phthalic_acid	H2O_phthalate = + 1 O_phthalate-2 + 2 H+	-9.7755	# Not possible to calculate	-186.88 kJ/mol
Am(g)	Am +3 H+ +0.7500 O2 = + 1Am+++ + 1.5 H2O	211.7865	-1320.16 kJ/mol	283.8 kJ/mol
AmF3(g)	AmF3 = + 1 Am+++ + 3 F-	49.8631	-455.843 kJ/mol	-1166.9 kJ/mol
C(g)	C +1 H2O +1 O2 = + 1 H+ + 1 HCO3-	181.7723	-1108.64 kJ/mol	716.68 kJ/mol
CO(g)	CO = CO	-3.0068	-10.4349 kJ/mol	-26.416 kcal/mol
CO2(g)	CO2 +1 H2O = + 1 H+ + 1 HCO3-	-7.8136	-10.5855 kJ/mol	-94.051 kcal/mol
Ca(g)	Ca +2 H+ +0.5 O2 = + 1 Ca++ + 1 H2O	165.0778	-1000.65 kJ/mol	177.8 kJ/mol
Cl2(g)	Cl2 +1 H2O = + 0.5 O2 + 2 Cl- + 2 H+	3.0004	-54.3878 kJ/mol	0 kJ/mol
F2(g)	F2 +1 H2O = + 0.5 O2 + 2 F- + 2 H+	55.7197	-390.924 kJ/mol	0 kJ/mol
H2(g)	H2 = H2	-3.1050	-4.184 kJ/mol	0 kcal/mol
H2O(g)	H2O = + 1 H2O	1.5854	-43.4383 kJ/mol	-57.935 kcal/mol
HCl(g)	HCl = + 1 Cl- + 1 H+	6.3055	-74.7697 kJ/mol	-92.31 kJ/mol
HF(g)	HF = + 1 F- + 1 H+	1.1126	# Not possible to calculate	619.234 kJ/mol
N2(g)	N2 = N2	-3.1864	-10.4391 kJ/mol	0 kcal/mol
NH3(g)	NH3 = + 1 NH3	1.7966	-35.2251 kJ/mol	-11.021 kcal/mol
NO(g)	NO +0.5 H2O +0.2500 O2 = + 1 H+ + 1 NO2-	0.7554	-48.8884 kJ/mol	90.241 kJ/mol
NO2(g)	NO2 +0.5 H2O +0.2500 O2 = + 1 H+ + 1 NO3-	8.3673	-94.0124 kJ/mol	33.154 kJ/mol
Na(g)	Na +1 H+ +0.2500 O2 = + 0.5 H2O + 1 Na+	80.8640	-487.685 kJ/mol	107.5 kJ/mol
O2(g)	O2 = + 1 O2	-2.8983	-12.1336 kJ/mol	0 kcal/mol
Si(g)	Si +1 O2 = + 1 SiO2	219.9509	-1315.57 kJ/mol	450 kJ/mol
SiF4(g)	SiF4 +2 H2O = + 1 SiO2 + 4 F- + 4 H+	-15.1931	-32.4123 kJ/mol	-1615 kJ/mol

tel-00011686, version 1 - 27 Feb 2006