Solubilité de l'uranium dans les solutions solides d'apatite phospho-silicatée

R. El Ouenzerfi¹, C. Goutaudier¹, M.T. Cohen-Adad¹, G. Panczer¹,
M.T. Ayedi² et N.K. Arigui²

¹ *Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, Bât. A Kastler, 5^{ème} étage, Université Claude Bernard Lyon I, 43 Bd. du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France*

² *Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna, Bizerte, Tunisie*

Abstract : The quaternary phase diagram $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ was investigated in order to delimit an existence domain of single-phase oxy-silicophosphates. The studied samples were synthesized by high-temperature solid state reaction (1200 ~ 1400°C). The uranium solubility in $\text{Ca}_5\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_2$ apatites was also studied. The obtained results exhibit that within the defined domain, it exists a solid solution between pure phosphate apatites $\text{Ca}_x\text{La}_y(\text{PO}_4)_6\text{O}_t$ and pure silicate apatites $\text{Ca}_x\text{La}_y(\text{SiO}_4)_6\text{O}_t$. The uranium solubility in the $\text{Ca}_5\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_2$ stoichiometry was found about 4.7 % in cationic ratio.

1. INTRODUCTION

Les apatites constituent une large famille de composés minéraux cristallisant généralement dans le système hexagonal ($P6_3/m$) et de formule générale $\text{M}_{10\pm x}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_{2\pm y}$ où M est un cation et Y un anion, les coefficients x et y sont dépendants de l'état d'oxydation des éléments M, X et Y.

Une rapide recherche bibliographique permet d'identifier de nombreux domaines d'utilisations possibles du matériau « apatite » :

- Chimie et agronomie : engrais chimiques et chromatographie
- Médecine et biomatériaux : matériaux de comblement osseux ou revêtement d'implants dentaires [1]
- Matériaux pour l'optique : industrie de la technologie, lampes fluorescentes, composants d'écrans de télévision en couleur et matériau laser [2-5]
- Industrie nucléaire : matrices de confinement des éléments radioactifs et des produits de fission [6-8]
- Gemmologie

La diversité des utilisations et l'exigence d'une grande qualité pour les produits obtenus justifient les recherches qui ont été entreprises depuis longtemps et qui se poursuivent de manière intensive actuellement. En raison de l'intérêt industriel que présentent ces matériaux pour le stockage des déchets nucléaires, nous avons focalisé nos travaux sur l'étude du système quaternaire $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ afin de délimiter un domaine d'existence -à l'état monphasé- des oxy-silicophosphates de structure apatitique ainsi que sur l'étude des phénomènes liés à l'introduction des ions actinides (uranium) dans ces matrices.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les différentes phases étudiées ont été synthétisées par réaction à l'état solide. Des mélanges stœchiométriques de CaCO_3 , La_2O_3 , SiO_2 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ont été finement broyés, mis sous forme de pastilles par compression sous 4 tonnes puis calcinés à haute température en milieu oxydant. Le traitement thermique suit le schéma suivant : Recuit à 900°C pendant 12 heures, puis après trempe, un second recuit est effectué pendant une durée totale de 24 heures par étapes de 12 heures.

La température du second recuit varie entre 1200°C et 1400°C suivant le rapport atomique Si/P. Des broyages intermédiaires facilitent la bonne homogénéisation du mélange. Le temps final du recuit a été

défini de façon à obtenir une bonne cristallinité des matériaux. Les phases synthétisées ont été ensuite caractérisées par les méthodes d'analyse chimique, de diffraction des rayons X et des spectroscopies d'absorption infrarouge et de diffusion Raman [9]. Les apatites dopées en Uranium ont été préparées par ajout -au mélange initial- du $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différents pourcentages cationiques.

3. RESULTAT ET DISCUSSIONS

3.1 Détermination d'un domaine monophasé dans le système $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

L'établissement du diagramme de phase quaternaire $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ a nécessité la synthèse d'un très grand nombre d'échantillons.

Le tableau I donne la composition chimique de certains échantillons utilisés dans la détermination du diagramme quaternaire.

Tableau I Composition chimique des échantillons préparés

(a)	9,33LaO _{1,5} -6,00SiO ₂	(k)	4,15CaO-5,38LaO _{1,5} -3,74SiO ₂ -2,26PO _{2,5}
(b)	0,95CaO-8,70LaO _{1,5} -6,00SiO ₂	(l)	5,00CaO-4,49LaO _{1,5} -2,80SiO ₂ -3,20PO _{2,5}
(c)	2,00CaO-8,00LaO _{1,5} -6,00SiO ₂	(m)	5,43CaO-3,22LaO _{1,5} -1,68SiO ₂ -4,32PO _{2,5}
(d)	2,92CaO-6,05LaO _{1,5} -6,00SiO ₂	(n)	6,15CaO-3,63LaO _{1,5} -1,22SiO ₂ -4,78PO _{2,5}
(e)	2,29CaO-6,94LaO _{1,5} -5,69SiO ₂ -0,31PO _{2,5}	(q)	7,99CaO-1,99LaO _{1,5} -6,00PO _{2,5}
(f)	4,15CaO-5,38LaO _{1,5} -2,95SiO ₂ -3,05PO _{2,5}	(r)	4,47CaO-4,52LaO _{1,5} -4,50SiO ₂ -1,5PO _{2,5}
(g)	4,99CaO-5,81LaO _{1,5} -2,86SiO ₂ -3,14PO _{2,5}	(u)	12,80CaO-3,05LaO _{1,5} -6,00PO _{2,5}
(i)	3,29CaO-6,19LaO _{1,5} -4,39SiO ₂ -1,61PO _{2,5}	(v)	9,01CaO-12,18LaO _{1,5} -6,00PO _{2,5}
(j)	3,25CaO-6,42LaO _{1,5} -4,85SiO ₂ -1,15PO _{2,5}	(w)	5,06CaO-6,23LaO _{1,5} -6,00PO _{2,5}

Le domaine apatitique monophasé a été construit en se basant sur les domaines d'existence de structures apatitiques pures dans les systèmes $\text{CaO-PO}_{2,5}\text{-LaO}_{1,5}$ et $\text{CaO-LaO}_{1,5}\text{-SiO}_2$.

La Figure 1 présente le schéma représentatif du domaine d'existence de la phase apatitique dans le système quaternaire $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$.

Figure 1 Schéma représentatif du domaine d'existence des apatites silicophosphatées dans le système $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

Bien que le volume délimité ne représente pas la totalité du domaine d'existence de ces composés, les résultats obtenus ont montré qu'il existait un large domaine de solution solide et que tous les matériaux synthétisés appartenant à ce volume ont été caractérisés comme étant des oxysilicophosphates purs de calcium et de lanthane.

Il est à noter qu'il est tout à fait possible de passer d'une façon continue de l'apatite silicatée $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ à la phase phosphatée $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ ainsi que de l'apatite oxygénée $\text{Ca}_x\text{La}_y(\text{SiO}_4)_{6-u}(\text{PO}_4)_u\text{O}_t$ à celle lacunaire en oxygène $\text{Ca}_x\text{La}_y(\text{SiO}_4)_{6-u}(\text{PO}_4)_u$.

3.2 Etude de la limite de solubilisation de l'uranium dans les britholites

L'étude de la limite d'introduction de l'uranium dans une britholite pour laquelle le rapport PO_4/SiO_4 est voisin de 1 a été réalisée, le pourcentage cationique en uranium $[\text{U}] / [\text{U} + \text{Ca} + \text{La}]$ variant de 2 à 8 %. Les diffractogrammes des rayons X des échantillons synthétisés sont donnés dans la Figure 2.

Figure 2 Evolution des diffractogrammes des rayons X en fonction de la teneur en uranium ($\text{PO}_4/\text{SiO}_4 \sim 1$)

D'après la Figure 2, on peut remarquer qu'en dessous de 4 % en uranium, toutes les raies du diffractogramme de rayons X sont indexées dans le système hexagonal propre à la structure apatitique. A 5 % en uranium, des raies secondaires correspondants à des oxydes d'uranium apparaissent. Elles ont été assignées par comparaison avec les raies données par les fiches JCPDS.

La valeur limite de la solubilité de l'uranium a été déterminée à partir de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la teneur en uranium (Figure 3). Pour ce calcul, le silicium a été utilisé comme standard de référence. La solubilité limite a été trouvée comprise entre 4,6 et 4,8 mol %.

Figure 3 Evolution des paramètres de maille en fonction de la teneur en uranium

CONCLUSION

Les études, objets de ce travail, nous ont conduit à la délimitation partielle du domaine d'existence des apatites phosphosilicatées dans le système quaternaire $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ainsi qu'à la détermination de la limite de solubilisation de l'uranium dans les britholites. Dans le volume défini, toutes les phases élaborées correspondent à des apatites monophasées. La limite d'introduction de l'uranium dans l'apatite $\text{Ca}_5\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_2$ a été trouvée voisine de 4,7 % en pourcentage cationique.

REFERENCES

- [1] Beevers C.A. et Mc Intyre D.B., *Miner. Mag.*, **27** (1946) 254
- [2] El Ouenzerfi R. *et al.*, *J. Lumin.*, **102/103** (MAY/2003) 426
- [3] DeLoach L.D. *et al.*, *Journal of Optical Society of America B*, **11(2)** (1994) 269
- [4] El Ouenzerfi R. *et al.*, *J. Opt. Mater.*, **16(1-2)** (2001) 301
- [5] Boulon G. *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **11(4)** (2001) 263
- [6] Carpena J. et Lacout J.L., *L'actualité Chimique*, **2** (1997) 3
- [7] Bros R. *et al.*, *Radiochimica Acta*, **74** (1996) 277
- [8] Carpena J. et Roux P., *14^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*, Toulouse, 1992
- [9] El Ouenzerfi R. *et al.*, *Solid State Ionics*, **156/1-2** (JAN/2003) 209