

Thèse pour obtenir le grade de docteur de  
L'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

En Chimie Séparative Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Potentialités des ciments brushitiques  
pour le traitement et le conditionnement  
de déchets radioactifs contaminés par du  
strontium

Présentée par **Jihane JDAINI**

Le 13 décembre 2022

Sous la direction de Céline CAU DIT COUMES

Devant le jury composé de

M <sup>me</sup> Christèle Combes, Professeur, INP-ENSIACET	Rapporteure
M <sup>r</sup> Ingmar Pointeau, Ingénieur-Chercheur, HDR, CEA Cadarache	Rapporteur
M <sup>r</sup> Gwenn Le Saoût, Professeur, IMT Mines d'Alès	Examineur
M <sup>r</sup> Nicolas Dacheux, Professeur, Université de Montpellier	Président de jury
M <sup>me</sup> Céline Cau Dit Coumes, Ingénieur-Chercheur, HDR, CEA Marcoule	Directrice de thèse
M <sup>me</sup> Marie-Noëlle de Noirfontaine, Chargée de recherche, CNRS	Encadrante
M <sup>r</sup> Yves Barré, Ingénieur-Chercheur, CEA Marcoule	Invité



UNIVERSITÉ DE  
MONTPELLIER



# Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) dans le Laboratoire d'études des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement (LCBC, Marcoule) en collaboration avec le Laboratoire des Solides Irradiés (LSI, Palaiseau) et le Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination (LPSD, Marcoule).

Il est évident que ces remerciements ne pouvaient commencer sans un énorme merci à ma directrice de thèse, Céline Cau Dit Coumes pour sa sympathie, son dévouement et son soutien considérable. Des qualités exceptionnelles qui font que, malgré un emploi du temps à rallonge, il reste toujours du temps pour nous, les doctorants. Un grand merci Céline pour la confiance que tu m'as accordée, cela m'a permis de m'exprimer pleinement sur tous les points.

Je souhaite remercier chaleureusement Marie-Noëlle de Noirfontaine pour son encadrement, sa bienveillance et son écoute malgré la distance. J'ai beaucoup appris sur la DRX et les affinements structuraux (sur des matériaux dont les analyses sont souvent complexes) à vos côtés. J'ai grandement apprécié travailler avec vous.

Merci également à Yves Barré pour son implication dans la thèse qui a beaucoup apporté et pour son encouragement continu tout au long de ces trois ans.

J'exprime ma gratitude envers l'ensemble du jury pour le temps et l'intérêt portés à ce travail ainsi que pour la discussion enrichissante et pertinente qui a eu lieu à la suite de la présentation.

Je tiens également à remercier Cyrille Albert-Mercier de l'université polytechnique Hauts-de-France et Philippe Gaveau de l'université de Montpellier pour leur aide sur la RMN aussi bien pour la réalisation des expériences que pour l'interprétation des résultats.

Mes remerciements s'adressent à présent à l'ensemble des membres du LCBC (Marcoule)...

Je pense particulièrement à Pascal Antonucci qui m'a tout appris au laboratoire. Je ne pourrais te remercier assez pour toute l'aide que tu m'as apportée, toujours dans la joie et la bonne humeur. Tu fais partie des gens qui ont rendu les journées de cette thèse encore plus agréables, on a bien rigolé (Bernardo ;) )!

Je remercie également Jennifer Sanchez-Canet pour son aide sur les mesures de CPG et David Chartier pour nos discussions autour des résultats d'irradiation gamma.

Je pense aussi à mon stagiaire Florian Vatinel qui a réalisé un travail absolument remarquable pendant ses 6 mois de stage.

Une mention également à tous mes collègues thésards et Postdoc avec qui j'ai passé de très bons moments et qui pour la majorité sont devenus des amis : Rachel (merci pour ton aide et ta patience pour la mise en page du manuscrit), Birsén, Aline, Pierre, Sara, Charles R, Pauline, Nicolas, Laura, Abdelaziz, Gabriel, Charles B, Richard, Sébastien, Hugo et Ali. Maintenant je m'adresse aux deux avec qui j'ai passé la plupart de mon temps : Hicham (AKA le bestie le S) toujours partant pour une virée à la barthelasse à minuit passée pour décompresser de la rédaction, merci pour tes pizzas à 5 balles et pour tous nos fou-rires ! et Georges (AKA ahla outta) merci pour tes « *one man show* » et pour les éclats de rires que nous avons eu au bureau ou dans les couloirs, et surtout pour ton soutien pendant la thèse.

Du côté du LSI (Palaiseau), je souhaite remercier Mireille Courtial (pour sa gentillesse et son aide sur le dépouillement des spectres Raman), Enrique Garcia Caurel (pour les discussions que nous avons eu autour des résultats des spectroscopies Raman et infrarouge), Dominique Gorse-Pomonti (pour son aide sur l'interprétation des résultats d'irradiation électronique) et Frédéric Dunstetter (pour son écoute et son encouragement lors de mes déplacements au LSI). J'adresse également de chaleureux remerciements à Sandrine Tusseau Nenez pour son aide sur les analyses de DRX et Olivier Cavani pour la réalisation des essais d'irradiation électronique. Je pense aussi à Alexis Meriot, j'ai beaucoup apprécié ta compagnie dans le bureau des thésards du LSI.

Pour finir (enfin vous me direz), je souhaite remercier ma famille qui m'a épaulée durant toute ma thèse, ma maman pour son soutien et son amour inconditionnels, mon papa d'avoir toujours œuvré pour ma réussite, ma sœur Nada qui (sans forcément s'en rendre compte) m'a appris les valeurs nécessaires à la réalisation de ce travail (je te vois tu as souri ;) ) et ma sœur Yasmine que j'aime plus que tout au monde et à qui je dédie l'entièreté de ce travail. J'ai également une pensée pour mon beau-frère Grégory, merci pour ton soutien et pour tous nos débats sur la question de l'énergie en France.

And last but not least, un clin d'œil à celui qui occupe une place toute particulière dans mon cœur. Merci Jo pour ton calme, ton écoute et ta douceur qui m'ont permis de vivre cette thèse plus sereinement.

# Table des matières

Liste des figures .....	v
Liste des tableaux .....	xiii
Liste des abréviations .....	xvii
Introduction générale .....	1
Chapitre 1 Etat de l'art sur le traitement et le conditionnement des déchets contaminés en strontium-90	5
1. Généralités sur la gestion des déchets nucléaires .....	10
2. Le strontium dans les effluents radioactifs .....	12
2.1. Présentation des effluents (FMA) : origine et caractéristiques .....	12
2.2. Procédés usuels pour le traitement des effluents (FMA) .....	14
2.3. Procédé alternatif : traitement en colonne d'adsorbants minéraux .....	16
3. Le strontium dans les matrices de conditionnement de déchets radioactifs .....	20
3.1. Le ciment Portland .....	20
3.2. Rétention du strontium par une pâte de ciment Portland .....	23
4. Les ciments brushitiques .....	25
4.1. Solubilité des orthophosphates de calcium en milieu aqueux .....	25
4.2. Qu'est-ce qu'un ciment brushitique ? .....	28
4.3. Les ciments brushitiques à base de wollastonite .....	30
4.4. Rétention du strontium dans une pâte de ciment brushitique à base de wollastonite .....	37
5. Bilan, problématique et objectifs de la thèse .....	38
Chapitre 2 Matériaux d'étude .....	41
1. Préparation des matériaux d'étude .....	46
1.1. Phases cimentaires .....	46
1.2. Pâtes de ciment .....	46
2. Méthodes de caractérisation des solides étudiés .....	49
2.1. Caractérisations physiques .....	49
2.2. Caractérisations minéralogiques .....	50
2.3. Caractérisations microstructurales .....	59
2.4. Récapitulatif de la démarche expérimentale adoptée .....	60
3. Caractérisation des phases cimentaires .....	61
3.1. Wollastonite .....	61

3.2.	Brushite .....	62
3.3.	Pyrophosphate de calcium amorphe.....	67
4.	Caractérisation des pâtes de ciment .....	68
4.1.	Pâte de ciment Portland.....	68
4.2.	Pâtes de ciment brushitique .....	70
5.	Bilan.....	89
Chapitre 3 Etude de la rétention du strontium par des pâtes de ciment brushitique.....		91
1.	Généralités sur la sorption .....	96
1.1.	Mécanismes de sorption .....	96
1.2.	Principe des essais de sorption en mode « batch » .....	97
2.	Protocoles expérimentaux .....	100
2.1.	Matériaux d'étude.....	100
2.2.	Protocoles des essais de sorption.....	101
2.3.	Analyse du liquide et du solide en fin d'essai .....	102
3.	Etude des propriétés de sorption .....	102
3.1.	Cinétiques de sorption .....	102
3.2.	Isothermes de sorption .....	106
3.3.	Influence du calcium, du magnésium et du sodium sur la rétention du strontium.....	128
3.4.	Comparaison avec d'autres sorbants minéraux du strontium.....	131
4.	Bilan.....	132
Chapitre 4 Etude du confinement du strontium par des monolithes à base de ciment brushitique		
135		
1.	Phénomènes de lixiviation de contaminants dans un milieu poreux.....	140
2.	Modélisation des phénomènes de lixiviation.....	141
2.1.	Mécanismes de relargage en surface .....	141
2.2.	Mécanismes de transport par diffusion.....	142
2.3.	Mécanismes de dissolution de la matrice .....	143
2.4.	Modélisation semi-empirique de la cinétique de lixiviation .....	143
3.	Approche expérimentale.....	144
3.1.	Matériaux étudiés .....	144
3.2.	Protocole de l'essai de lixiviation.....	145
4.	Résultats et discussion.....	147
4.1.	Analyse des lixiviats.....	147
4.2.	Modélisation de la cinétique de lixiviation du strontium .....	150
4.3.	Comparaison des performances des pâtes de ciment brushitique à celles d'autres matrices cimentaires pour la rétention du strontium .....	153

4.4.	Analyse du matériau lixivié.....	155
5.	Bilan.....	160
Chapitre 5 Etude de la stabilité de la brushite et d'une pâte de ciment brushitique sous irradiation gamma ou électronique .....		
		163
1.	Etude de la stabilité d'une pâte de ciment brushitique sous irradiation gamma .....	169
1.1.	Généralités.....	169
1.2.	Caractéristiques du faisceau et conditions d'irradiation .....	173
1.3.	Méthodes de caractérisation de la phase gazeuse et de la phase solide post-irradiation .....	174
1.4.	Résultats.....	175
1.5.	Bilan .....	180
2.	Etude de l'endommagement de la brushite sous irradiation électronique .....	181
2.1.	Mécanismes d'interaction des électrons avec la matière .....	181
2.2.	Caractéristiques du faisceau et paramètres d'irradiation .....	188
2.3.	Techniques de caractérisation post-irradiation .....	191
2.4.	Etudes des modifications structurales de la brushite.....	194
2.5.	Discussion des résultats .....	211
2.6.	Bilan .....	214
Conclusions générales et perspectives.....		217
Annexes.....		225
Références bibliographiques.....		243





# Liste des figures

Figure 1. Diagramme de désintégration du strontium-90 [1].....	1
Figure 2. Schéma général de gestion de déchets radioactifs.....	2
Figure 3. Classification des déchets radioactifs en fonction de leur niveau d'activité et de leur période radioactive [11].....	11
Figure 4. Volumes et niveaux de radioactivité des déchets en France (sur la base des chiffres à fin 2016) [13].....	11
Figure 5. Procédés de traitement chimique mis en œuvre à la STEL de Marcoule pour la décontamination des effluents FMA [9].....	15
Figure 6. Colonne d'adsorbants de radionucléides [9].....	16
Figure 7. Structure cristalline de la montmorillonite [24].....	17
Figure 8. Structure cristallographique d'une zéolithe A (ou LTA) [40].....	18
Figure 9. Représentation de la structure cristalline d'un silicotitanate de sodium (CST) [51], les atomes de césium sont représentés dans le tunnel (en vert) pour illustrer ce potentiel site d'échange avec le sodium.....	19
Figure 10. Evolution du pH et des quantités de Ca et de Si dans le matériau en fonction de la masse d'eau lixiviante [61].....	23
Figure 11. Diagrammes de solubilité de certains orthophosphates de calcium dans le système ternaire $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 37°C [76].....	27
Figure 12. Structure cristalline de la brushite [21], d'après Schofield et al. (2004) [89].....	28
Figure 13. Structure cristalline de la wollastonite-1T, les sphères en rouge représentent les atomes d'oxygène, les tétraèdres $\text{SiO}_4$ sont représentés en bleu et les polyèdres $\text{CaO}_6$ en gris [102].....	31
Figure 14. Récapitulatif du processus d'hydratation d'un ciment brushitique à base de wollastonite [7].....	33
Figure 15. Image MEB d'une section polie du liant commercial âgé de 48h, A : image en électrons rétrodiffusés et B : cartographie élémentaire en Al, Ca, P, Zn et Si [5].....	34
Figure 16. Evolution en fonction du temps des résistances en compression (à gauche) et en flexion (à droite) de pâtes de ciment brushitique conservées dans différentes conditions [5].....	35
Figure 17. Evolution des fractions massiques de brushite et de phase amorphe après 28 j au sein des pâtes de ciment ( $\text{Ca/P} = 1.24$ et $l/s = 0.76 \text{ ml/g}$ ) conservées en sac scellé [5].....	36
Figure 18. Evolution de la résistance mécanique (MPa) et du diamètre moyen des mésopores ( $\text{Å}$ ) après 28 j au sein des pâtes de ciment ( $\text{Ca/P} = 1.24$ et $l/s = 0.76 \text{ ml/g}$ ) conservées en sac scellé [5].....	37
Figure 19. Démarche adoptée pour la suite de l'étude.....	40
Figure 20. Dispositif expérimental pour la synthèse du pyrophosphate de calcium amorphe.....	46
Figure 21. Composition des solutions de gâchage étudiées.....	47
Figure 22. Gamme de déplacements chimiques isotropes des unités $\text{Q}^n$ dans les verres de phosphates [120].....	54
Figure 23. Représentation schématique de la séquence de RMN $^{31}\text{P}$ utilisée pour l'étude des pâtes de ciment brushitique.....	55

Figure 24. Représentation schématique de la séquence de RMN $^{31}\text{P}$ utilisée pour l'étude de la brushite.....	55
Figure 25. Gammes de déplacements chimiques de l'aluminium [122].....	56
Figure 26. Représentation schématique de la séquence de RMN $^{27}\text{Al}$ utilisée pour l'étude des pâtes de ciment brushitique.....	56
Figure 27. Représentation schématique de la séquence de RMN $^{11}\text{B}$ utilisée pour l'étude des pâtes de ciment brushitique.....	57
Figure 28. Représentation schématique de la séquence DEPTH $^1\text{H}$ pour l'étude de la brushite.....	58
Figure 29. Représentation schématique des séquences de pulse DHMQC.....	59
Figure 30. Récapitulatif de la démarche expérimentale adoptée.....	60
Figure 31. Diffractogramme de rayons X de la wollastonite commerciale.....	61
Figure 32. Thermogramme de la wollastonite commerciale.....	62
Figure 33. Diffractogramme de rayons X de la brushite.....	63
Figure 34. Thermogramme de la brushite.....	64
Figure 35. Spectre RMN – MAS $^{31}\text{P}$ de la brushite.....	64
Figure 36. Spectre modélisé de RMN–MAS $^{31}\text{P}$ de la brushite.....	65
Figure 37. Spectre de RMN $^1\text{H}$ de la brushite.....	67
Figure 38. Diffractogramme de rayons X du pyrophosphate de calcium amorphe.....	67
Figure 39. Analyse thermogravimétrique du pyrophosphate de calcium amorphe.....	68
Figure 40. Diffractogramme de rayons X de la pâte de ciment Portland âgée de 28 jours.....	69
Figure 41. Thermogramme de la pâte de ciment Portland.....	70
Figure 42. Diffractogrammes de rayons X des pâtes de ciment brushitique étudiées.....	71
Figure 43. Composition de la fraction solide des pâtes de ciment brushitique étudiées (% massiques).....	73
Figure 44. Analyse thermogravimétrique des quatre pâtes de ciment brushitique (haut : ATG; bas : DTG)....	75
Figure 45. Spectres RMN $^{31}\text{P}$ des pâtes de ciment étudiées.....	77
Figure 46. Déconvolution du spectre RMN $^{31}\text{P}$ de la pâte de ciment "P9M B0.2".....	77
Figure 47. Déconvolution du spectre RMN $^{31}\text{P}$ de la pâte "P9M Al2.5M".....	78
Figure 48. Déconvolution du spectre RMN $^{31}\text{P}$ de la pâte "P9M Al2.5M B0.2M".....	79
Figure 49. Spectres RMN $^{27}\text{Al}$ des pâtes de ciment étudiées.....	81
Figure 50. Structure de la zéolithe VPI-5 [163].....	82
Figure 51. Diagramme de RMN 2D $^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$ DHMQC de la pâte de ciment "P9M Al2.5M B0.2M" - les spectres sur les côtés du diagramme correspondent aux spectres 1D $^{27}\text{Al}$ et $^{31}\text{P}$ obtenus pour cet échantillon.....	83
Figure 52. Spectres RMN $^{11}\text{B}$ des pâtes de ciment étudiées.....	84
Figure 53. Diagramme de RMN 2D $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ DHMQC de la pâte de ciment "P9M Al2.5M B0.2M" - les spectres sur les côtés du diagramme correspondent aux spectres 1D $^{11}\text{B}$ et $^{31}\text{P}$ obtenus pour cet échantillon.....	84
Figure 54. Images MEB et cartographies élémentaires de sections polies des pâtes « P9M Al2.5M B0.2M » (1) et « P9M Al2.5M » (2), A : images en électrons rétrodiffusés, B : Cartographies élémentaires avec Ca, P, Si, Al et Mg (BSE, 9.7 mm, 15kV).....	86

<i>Figure 55. Image MEB et cartographie élémentaire d'une section polie de la pâte « P9M B0.2 », A : image en électrons rétrodiffusés, B : cartographie élémentaire avec Ca, P, Si et C (BSE, 9.7 mm, 15kV) .....</i>	<i>87</i>
<i>Figure 56. Distributions granulaires des matériaux de l'étude.....</i>	<i>88</i>
<i>Figure 57. Etapes du processus de sorption sur un matériau poreux [166].....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 58. Mécanismes de rétention d'un contaminant sur la surface d'un solide [167].....</i>	<i>97</i>
<i>Figure 59. Représentation schématique des essais de sorption en mode "batch".....</i>	<i>98</i>
<i>Figure 60. Courbe de cinétique de sorption.....</i>	<i>98</i>
<i>Figure 61. Courbe d'isotherme de sorption .....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 62. Isotherme de sorption et frontières des domaines d'adsorption et de précipitation possibles en milieu cimentaire [168] .....</i>	<i>100</i>
<i>Figure 63. Cinétiques de sorption obtenues pour les pâtes de ciment brushitique étudiées (S/L = 1g/L).....</i>	<i>103</i>
<i>Figure 64. Cinétiques de sorption obtenues pour la brushite (S/L = 10 g/L), la wollastonite (S/L = 10 g/L) et le pyrophosphate de calcium amorphe (S/L = 1 g/L).....</i>	<i>103</i>
<i>Figure 65. Evolution des diffractogrammes de rayons X du pyrophosphate de calcium amorphe en fonction du temps.....</i>	<i>104</i>
<i>Figure 66. Facteurs de décontamination obtenus sur les pâtes de ciment étudiées (S/L = 1 g/L).....</i>	<i>105</i>
<i>Figure 67. Evolution du pH des solutions filtrées après mise en contact avec les différents matériaux étudiés</i>	<i>106</i>
<i>Figure 68. Isothermes de sorption obtenues sur les pâtes de ciment (S/L = 1 g/L, temps de mise en contact : 7 jours).....</i>	<i>106</i>
<i>Figure 69. Isothermes de sorption obtenues sur les pâtes de ciment, zoom aux faibles concentrations (S/L = 1 g/L, temps de mise en contact : 7 jours).....</i>	<i>107</i>
<i>Figure 70. Isotherme de sorption obtenue pour la pâte "P9M B0.2M" (S/L = 1 g/L, temps de mise en contact : 7 jours).....</i>	<i>108</i>
<i>Figure 71. Isothermes de sorption obtenues sur les pâtes de ciment (S/L = 10 g/L, temps de mise en contact : 7 jours).....</i>	<i>109</i>
<i>Figure 72. Isothermes de sorption obtenues sur la brushite et la wollastonite commerciales (S/L = 10 g/L, temps de mise en contact : 7 jours).....</i>	<i>109</i>
<i>Figure 73. Isothermes de sorption obtenues sur les différents matériaux étudiés, zoom aux faibles concentrations (S/L = 10 g/L, temps de mise en contact : 7 jours) .....</i>	<i>110</i>
<i>Figure 74. Evolution du pH des solutions filtrées pour les pâtes de ciment contenant de l'aluminium (S/L = 10 g/L).....</i>	<i>111</i>
<i>Figure 75. Isotherme de sorption obtenue pour la pâte "P9M B0.2M" (S/L = 10 g/L, temps de mise en contact : 7 jours).....</i>	<i>111</i>
<i>Figure 76. Isothermes de sorption à S/L = 1 g/L (en bleu) et à 10 g/L (en orange) et variation du pH des solutions filtrées en fonction de la concentration de strontium en solution pour la pâte de ciment "P9M B0.2M" .....</i>	<i>112</i>

Figure 77. Isothermes de sorption obtenues sur la brushite ( $S/L = 10 \text{ g/L}$ ) et le pyrophosphate de calcium ( $S/L = 1 \text{ g/L}$ ).....	112
Figure 78. Evolution des diffractogrammes de rayons X en fonction de la concentration initiale en strontium en solution pour la pâte "P9M B0.2M" (isotherme à $S/L = 10 \text{ g/L}$ ).....	114
Figure 79. Evolution des diffractogrammes de rayons X en fonction de la concentration initiale en strontium en solution pour la pâte "P9M Al2.5M B0.2M" (isotherme à $S/L = 10 \text{ g/L}$ ).....	114
Figure 80. Evolution des diffractogrammes de rayons X en fonction de la concentration initiale en strontium en solution pour la pâte "P9M Al2.5M" (isotherme à $S/L = 10 \text{ g/L}$ ).....	115
Figure 81. Evolution des diffractogrammes de rayons X en fonction de la concentration initiale en strontium en solution pour la pâte "PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M" (isotherme à $S/L = 10 \text{ g/L}$ ).....	115
Figure 82. Diffractogrammes du pyrophosphate de calcium récupéré à la fin des essais de sorption en fonction de la concentration initiale en strontium en solution ( $S/L = 1 \text{ g/L}$ ).....	117
Figure 83. Diffractogrammes de rayons X d'hydroxyapatites calco-strontique $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , le diffractogramme encadré en vert correspond à $x = 0.50$ $[\text{170}]$ .....	119
Figure 84. Observation au MEB (électrons secondaires) de la pâte "P9M B0.2M" mise en contact avec la solution contenant une concentration initiale en Sr de 1000 ppm. Les spectres EDX correspondent aux pointés réalisés, indiqués par des numéros sur l'image MEB (SE, 9.7 mm, 15 kV).....	120
Figure 85. Observation au MEB (électrons secondaires) de la pâte "P9M Al2.5M" mise en contact avec la solution contenant une concentration initiale en Sr de 1000 ppm. Les spectres EDX correspondent aux pointés réalisés, indiqués par des numéros sur l'image MEB (SE, 9.7 mm, 15 kV).....	121
Figure 86. Observation au MEB (électrons secondaires) de la pâte "P9M Al2.5M B0.2M" mise en contact avec la solution contenant une concentration initiale en Sr de 1000 ppm. Les spectres EDX correspondent aux pointés réalisés, indiqués par des numéros sur l'image MEB (SE, 9.7 mm, 15 kV).....	122
Figure 87. Observation au MEB (électrons secondaires) de la pâte "PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M" mise en contact avec la solution contenant une concentration initiale en Sr de 1000 ppm. Les spectres EDX correspondent aux pointés réalisés, indiqués par des numéros sur l'image MEB (SE, 9.7 mm, 15 kV).....	123
Figure 88. Observation au MEB (électrons secondaires) du pyrophosphate de calcium mis en contact avec la solution contenant une concentration initiale en Sr de 400 ppm. Les spectres EDX correspondent aux pointés réalisés, indiqués par des numéros sur l'image MEB (SE, 9.7 mm, 15 kV).....	124
Figure 89. Recherche d'une corrélation entre la concentration de calcium relâchée en solution et la concentration de strontium fixée par la pâte de ciment « P9M Al2.5M B0.2M » ( $S/L = 10 \text{ g/L}$ ).....	125
Figure 90. Recherche d'une corrélation entre la concentration de calcium relâchée en solution et la concentration de strontium fixée par la wollastonite ( $S/L = 10 \text{ g/L}$ ).....	125
Figure 91. Evolution de la concentration relâchée en calcium en fonction de la concentration de strontium fixée sur la brushite ( $S/L = 10 \text{ g/L}$ ).....	126

<i>Figure 92. Etude de la sorption du strontium sur la brushite (S/L = 10 g/L) : comparaison entre les résultats expérimentaux et les différents modèles d'isothermes de sorption (gauche) ; zoom sur les faibles concentrations (droite) .....</i>	<i>128</i>
<i>Figure 93. Evolution du coefficient de distribution du strontium en fonction de la concentration de calcium en solution après 7 jours d'équilibrage (S/L = 1 g/L) .....</i>	<i>129</i>
<i>Figure 94. Evolution du coefficient de distribution du strontium en fonction de la concentration de magnésium en solution après 7 jours d'équilibrage (S/L = 1 g/L).....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 95. Evolution du coefficient de distribution du strontium en fonction de la concentration de sodium au bout de 7 jours.....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 96. Représentation schématique des mécanismes de transfert de matière [184].....</i>	<i>140</i>
<i>Figure 97. Diffractogrammes de rayons X des pâtes de ciment contaminées en strontium (avant l'essai de lixiviation) .....</i>	<i>145</i>
<i>Figure 98. Démarche expérimentale de l'étude.....</i>	<i>147</i>
<i>Figure 99. Evolutions du pH des lixiviats en fonction du temps - lixiviation par l'eau ultrapure .....</i>	<i>148</i>
<i>Figure 100. Evolution des concentrations cumulées relâchées en solution en Ca, P, Si et Sr en fonction du temps - Pâte commerciale .....</i>	<i>148</i>
<i>Figure 101. Evolution des concentrations cumulées relâchées en solution du Ca, P, Si et Sr en fonction du temps - Pâte optimisée.....</i>	<i>149</i>
<i>Figure 102. Evolutions des fractions cumulées lixiviées de strontium en fonction du temps - lixiviation par l'eau ultrapure .....</i>	<i>150</i>
<i>Figure 103. Corrélation des données expérimentales des FCL à l'aide du modèle simplifié de Côté et Constable (2 termes) - lixiviation par l'eau ultrapure.....</i>	<i>153</i>
<i>Figure 104. Microstructure de pâtes de ciment âgées de 28 jours élaborées avec des solutions de gâchage comportant 0.6 mol/L de bore et 1.5 ou 2.5 mol/L d'aluminium. Clichés MEB-EDS sur sections polies (électrons rétrodiffusés et cartographie élémentaire), 1 : aluminophosphate de calcium ; 2 : brushite ; 3 : wollastonite et 4 : silice amorphe [98] .....</i>	<i>155</i>
<i>Figure 105. Caractérisation du matériau lixivié par DRX - lixiviation par l'eau ultrapure .....</i>	<i>156</i>
<i>Figure 106. Diffractogramme de rayons X de la surface lixiviée à 28 jours de la pâte de ciment optimisée - Lixiviation par l'eau pure .....</i>	<i>157</i>
<i>Figure 107. Observation au MEB (électrons rétrodiffusés) d'une section polie de la pâte de ciment commerciale à l'issue de 90 jours de lixiviation. Mise en évidence d'une zone altérée au contact de la surface lixiviée.....</i>	<i>158</i>
<i>Figure 108. Images MEB-EDS (BSE; 9.7 mm ; 15 kV) et cartographies élémentaires d'une section polie d'une coupe transverse du matériau lixivié - lixiviation par l'eau ultrapure .....</i>	<i>159</i>
<i>Figure 109. Estimation de la puissance émise par des colis de déchets radioactifs au cours du temps [194]..</i>	<i>167</i>
<i>Figure 110. Débits de doses caractéristiques de la radioactivité naturelle, en site de stockage de déchets nucléaires et dans des conditions d'irradiations expérimentales des argiles [197].....</i>	<i>168</i>

<i>Figure 111. Probabilité de réalisation des différents effets selon le numéro atomique du milieu traversé et l'énergie des photons incidents [198].....</i>	<i>169</i>
<i>Figure 112. Effet photoélectrique [194].....</i>	<i>170</i>
<i>Figure 113. Effet Compton [194].....</i>	<i>170</i>
<i>Figure 114. Effet de production de paires électron-positron [194].....</i>	<i>170</i>
<i>Figure 115. Schéma du mécanisme de la radiolyse de l'eau [200].....</i>	<i>171</i>
<i>Figure 116. Ampoule de 100 ml après irradiation gamma.....</i>	<i>173</i>
<i>Figure 117. Evolution de la concentration en H<sub>2</sub> émis en fonction de la dose par la pâte de ciment brushitique et par la brushite.....</i>	<i>175</i>
<i>Figure 118. Structures cristallines de certaines phases cimentaires [204].....</i>	<i>178</i>
<i>Figure 119. Comparaison des diffractogrammes de rayons X obtenus de la pâte de ciment non irradiée et de celle irradiée à 1 MGy sous rayonnement gamma.....</i>	<i>179</i>
<i>Figure 120. Evolution des diffractogrammes de rayons X de la brushite en fonction de la dose d'irradiation gamma.....</i>	<i>180</i>
<i>Figure 121. Pouvoir d'arrêt massique calculé à l'aide du logiciel ESTAR pour un échantillon de brushite selon l'énergie du faisceau électronique incident. Le pouvoir d'arrêt massique est égal au pouvoir d'arrêt, divisé par la densité du matériau cible.....</i>	<i>183</i>
<i>Figure 122. Représentation schématique de la création d'un défaut ponctuel (paire lacune-interstitiel).....</i>	<i>185</i>
<i>Figure 123. Sections efficaces de déplacement calculées à partir du logiciel SMOTT/POLY pour des collisions élastiques.....</i>	<i>187</i>
<i>Figure 124. Accélérateur d'électrons de la plateforme SIRIUS.....</i>	<i>189</i>
<i>Figure 125. Suivi en température de l'échantillon irradié à 0.27 GGy pendant une durée de 3h.....</i>	<i>189</i>
<i>Figure 126. Pastille de brushite pour l'irradiation.....</i>	<i>190</i>
<i>Figure 127. Effet du pastillage sur la poudre de brushite.....</i>	<i>190</i>
<i>Figure 128. Représentation schématique de la séquence One Pulse <sup>31</sup>P.....</i>	<i>192</i>
<i>Figure 129. Représentation schématique de la séquence DEPTH <sup>1</sup>H.....</i>	<i>193</i>
<i>Figure 130. Représentation schématique de la séquence de polarisation croisée <sup>1</sup>H - <sup>31</sup>P.....</i>	<i>193</i>
<i>Figure 131. Diffractogrammes de la brushite en fonction de la dose.....</i>	<i>194</i>
<i>Figure 132. Diffractogrammes de RX de phases pyrophosphate [216].....</i>	<i>195</i>
<i>Figure 133. Comparaison des diffractogrammes du pyrophosphate de calcium amorphe de synthèse et de l'échantillon de brushite irradié à 5.5 GGy.....</i>	<i>195</i>
<i>Figure 134. Evolutions des largeurs à mi-hauteur de trois pics représentatifs de la brushite en fonction de la dose absorbée.....</i>	<i>196</i>
<i>Figure 135. Evolution du volume de la maille en fonction de la dose absorbée.....</i>	<i>197</i>
<i>Figure 136. Evolution des diffractogrammes en fonction de la dose absorbée.....</i>	<i>198</i>
<i>Figure 137. Evolution des spectres bruts de la brushite en fonction de la dose absorbée - Fenêtre F1.....</i>	<i>199</i>
<i>Figure 138. Evolution des spectres bruts de la brushite en fonction de la dose absorbée - Fenêtre F2.....</i>	<i>199</i>

<i>Figure 139. Spectres Raman obtenus à 0 GGy, 1.4 GGy et 5.5 GGy dans la fenêtre F1</i> .....	201
<i>Figure 140. Spectres Raman obtenus à 0 GGy, 1.4 GGy et 5.5 GGy dans la fenêtre F2</i> .....	202
<i>Figure 141. Comparaison des spectres Raman du pyrophosphate de calcium amorphe de synthèse et de l'échantillon de brushite irradié à 5.5 GGy</i> .....	203
<i>Figure 142. Evolution des spectres RMN <sup>31</sup>P des échantillons de brushite irradiée</i> .....	204
<i>Figure 143. Représentation schématique des entités ortho, pyro et polyphosphate [227]</i> .....	204
<i>Figure 144. Comparaison des spectres RMN <sup>31</sup>P du pyrophosphate de calcium amorphe de synthèse et de l'échantillon de brushite irradié à 5.5 GGy</i> .....	205
<i>Figure 145. Résultat de la modélisation du spectre RMN-MAS <sup>31</sup>P de la brushite irradiée à 1.4 GGy</i> .....	206
<i>Figure 146. Résultat de la modélisation du spectre RMN-MAS <sup>31</sup>P de la brushite irradiée à 5.5 GGy</i> .....	206
<i>Figure 147. Evolution des fractions molaires de sites phosphore de type Q<sup>o</sup> (brushite), Q<sup>i</sup> (pyrophosphate) et Q<sup>e</sup> en fonction de la dose</i> .....	207
<i>Figure 148. Evolution du pourcentage massique de pyrophosphate de calcium amorphe en fonction de la dose</i> .....	207
<i>Figure 149. Evolutions des fractions molaires de sites P pour les impuretés identifiées en fonction de la dose</i>	208
<i>Figure 150. Evolution des spectres bruts de RMN <sup>1</sup>H en fonction de la dose absorbée</i> .....	209
<i>Figure 151. Evolution des spectres RMN <sup>31</sup>P des échantillons de brushite irradiée</i> .....	210
<i>Figure 152. Evolution des spectres acquis en polarisation croisée <sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P des échantillons de brushite irradiée</i> .....	211
<i>Figure 153. Evolutions des fractions de la phase amorphe en fonction de la dose pour certaines céramiques complexes irradiées aux ions lourds [212]</i> .....	212
<i>Figure 154. Mise en forme de mousses à base de ciment brushitique et à porosité contrôlée pour la décontamination d'effluents radioactifs</i> .....	221
<i>Figure 155. Dimensions d'une colonne d'adsorbant</i> .....	227
<i>Figure 156. Evolution de la puissance émise par la colonne d'adsorbant au cours du temps</i> .....	228
<i>Figure 157. Représentation de la structure "dreierketten" des C-S-H [244]</i> .....	229
<i>Figure 158. Evolution du rapport CaO/SiO<sub>2</sub> des C-S-H en fonction de la concentration en calcium et silicium [247]</i> .....	230
<i>Figure 159. Evolution de la stoechiométrie des C-S-H en fonction de la concentration en calcium [244, 246]</i> .....	230
<i>Figure 160. Evolution de la structure des C-S-H en fonction du rapport CaO/SiO<sub>2</sub> [243]</i> .....	231
<i>Figure 161. Structure cristallographique de la portlandite représentée à l'aide du logiciel VESTA</i> .....	232
<i>Figure 162. Structure cristallographique de l'ettringite (représentée à l'aide du logiciel VESTA)</i> .....	233
<i>Figure 163. Structure du monosulfoaluminate (projection selon la direction [010]). En vert, les polyèdres en Al, en gris les polyèdres de coordination de Ca et en rouge les atomes d'oxygène et en jaune les atomes de soufre – représentée sous le logiciel VESTA</i> .....	234

<i>Figure 164. Représentation partielle de la structure du grenat <math>Ca_3Al_2(SiO_4)_3</math> (gauche) et de la katoïte <math>Ca_3Al_2(OH)_2</math> (droite) (O en rouge, Si en vert, Al en jaune, H en bleu – les atomes de calcium ne sont pas représentés) [253].</i>	234
<i>Figure 165. Zone 1 (entre <math>15.2^\circ</math> et <math>16.2^\circ</math>) et 2 (entre <math>26.9</math> et <math>27.9^\circ</math>) choisies pour l'application de la méthode « single peak ».</i>	236



## Liste des tableaux

Tableau 1. Composition chimique moyenne du flux annuel des effluents traités à la STEL de Marcoule [15]	13
Tableau 2. Principaux radionucléides présents dans les effluents FMA et leur temps de demi-vie [16]	13
Tableau 3. Coefficients de rétention $R_d$ (en mL/g) par une pâte de ciment Portland des radionucléides d'intérêt pour un site de stockage. Valeurs sélectionnées sur la base d'un examen critique des données de la littérature en considérant 4 états de dégradation du matériau [61]	24
Tableau 4. Solubilité dans l'eau pure à 25°C des principaux orthophosphates de calcium [75]	26
Tableau 5. Liaisons hydrogène inter et intra-feuillet de la structure de la brushite	29
Tableau 6. Récapitulatif des formulations des ciments brushitiques décrites dans la littérature	30
Tableau 7. Paramètres de maille des deux principaux polymorphes de la wollastonite [101]	31
Tableau 8. Données de formulation des pâtes de ciment brushitique étudiées	48
Tableau 9. Composition chimique du ciment Portland utilisé	49
Tableau 10. Données de formulation de la pâte de ciment Portland	49
Tableau 11. Numéros des fiches structurales de la brushite, de la wollastonite et du quartz	51
Tableau 12. Principales interactions en RMN du solide	53
Tableau 13. Types d'unités de phosphate en fonction de leur connectivité	54
Tableau 14. Récapitulatif des séquences de RMN utilisées	59
Tableau 15. Analyse élémentaire de la wollastonite commerciale par fluorescence X	61
Tableau 16. Analyse élémentaire de la brushite commerciale par fluorescence X	62
Tableau 17. Numéros des fiches structurales de la brushite, de la monétite et de la newberyite	63
Tableau 18. Paramètres de maille de la brushite commerciale	63
Tableau 19. Paramètres de décomposition du spectre RMN-MAS $^{31}\text{P}$ de la brushite	65
Tableau 20. Attribution des résonances observées sur le spectre RMN $^{31}\text{P}$ de la brushite	66
Tableau 21. Composition des différentes pâtes de ciment âgées de 28j (masses calculées pour 100g de wollastonite initiale)	72
Tableau 22. Rapports Ca/P, Al/P et Zn/P associés à la phase aluminophosphate amorphe	74
Tableau 23. Comparaison de la teneur en brushite déterminée par ATG ou par DRX pour les différents matériaux étudiés	76
Tableau 24. Paramètres de décomposition du spectre RMN $^{31}\text{P}$ de la pâte "P9M B0.2M"	78
Tableau 25. Paramètres de décomposition du spectre RMN $^{31}\text{P}$ de la pâte "P9M Al2.5"	79
Tableau 26. Paramètres de décomposition du spectre RMN $^{31}\text{P}$ de la pâte "P9M Al2.5M B0.2"	80
Tableau 27. Déplacements chimiques en RMN du $^{31}\text{P}$ de complexes aluminophosphate en solution [155]	80
Tableau 28. Paramètres $d_{10}$ , $d_{50}$ et $d_{90}$ des distributions granulaires des différents matériaux de l'étude	88
Tableau 29. Surface spécifique des pâtes de ciment broyées, de la brushite, de la wollastonite et du pyrophosphate de calcium amorphe	89

Tableau 30. Récapitulatif de la composition des différents matériaux étudiés et de leurs caractéristiques granulaires après broyage éventuel (cas des pâtes de ciment).....	90
Tableau 31. Rappel des matériaux de l'étude et de leurs surfaces spécifiques respectives .....	101
Tableau 32. Facteurs de décontamination obtenus pour les pâtes de ciment étudiées ( $S/L = 1 \text{ g/L}$ ) .....	105
Tableau 33. Coefficients de distribution $R_d$ des pâtes de ciment broyées ( $S/L = 1 \text{ g/L}$ , temps de mise en contact : 7 jours).....	108
Tableau 34. Coefficients de distribution $R_d$ obtenus pour les isothermes de sorption au rapport $S/L = 10 \text{ g/L}$ (temps de mise en contact : 7 jours).....	110
Tableau 35. Coefficients de distribution $R_d$ obtenus pour les isothermes de sorption sur la brushite au rapport $S/L = 10 \text{ g/L}$ et sur le pyrophosphate de calcium au rapport $S/L = 1 \text{ g/L}$ .....	113
Tableau 36. Limites de solubilité du strontium dans les différents milieux cimentaires étudiés (valeurs issues des isothermes à $S/L = 10 \text{ g/L}$ ).....	116
Tableau 37. Rapports $Ca/P$ , $Sr/P$ et $Ca/Sr$ déterminés par l'analyse semi-quantitative MEB-EDX.....	118
Tableau 38. Modèles communément considérés pour décrire une isotherme de sorption .....	127
Tableau 39. Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Sips testés pour décrire l'isotherme de rétention du strontium par la brushite .....	128
Tableau 40. Comparaison des performances de piégeage du strontium par la pâte "P9M Al2.5M B0.2M", la zéolithe A et le nonatitanate de sodium .....	131
Tableau 41. Formulation optimisée proposée à l'issue de ce travail.....	133
Tableau 42. Formulations des monolithes contaminés en strontium.....	144
Tableau 43. Paramètres de l'essai de lixiviation .....	146
Tableau 44. Paramètres du modèle complet - lixiviation par l'eau ultrapure .....	151
Tableau 45. Paramètres du modèle simplifié - lixiviation par l'eau ultrapure .....	152
Tableau 46. Comparaison des coefficients de diffusion apparents et des indices de lixivabilité LI de différentes pâtes de ciment.....	154
Tableau 47. Principales caractéristiques des expériences d'irradiation réalisées .....	168
Tableau 48. Valeurs de $G(H_2)_{\text{matériau}}$ et de $G(H_2)_{\text{eau}}$ obtenus pour les deux matériaux étudiés .....	175
Tableau 49. Comparaison des rendements radiolytiques de production de dihydrogène $G(H_2)$ de différentes pâtes cimentaires.....	176
Tableau 50. Comparaison des rendements de production radiolytique de dihydrogène $G(H_2)$ de différents hydrates cimentaires.....	177
Tableau 51. Valeurs de la densité, du potentiel d'ionisation I, de la perte d'énergie totale (élastique et radiative) et du parcours moyen R des électrons, calculés à l'aide du logiciel ESTAR pour des électrons de 2.5 MeV ....	184
Tableau 52. Valeurs de l'énergie maximale transférable (en eV) aux atomes cibles (Ca, P, O et H) de la brushite lors d'une collision frontale de 100, 200 keV et 2.5 MeV .....	185
Tableau 53. Valeurs des énergies seuil de déplacement pour certains oxydes simples .....	186

Tableau 54. Valeurs du nombre de déplacements par atome calculées pour le calcium, le phosphore et l'oxygène en fonction de la fluence utilisée.....	187
Tableau 55. Paramètres d'irradiation de la brushite.....	189
Tableau 56. Paramètres d'irradiation aux électrons accélérés utilisés dans la thèse de Acher [194].....	213
Tableau 57. Valeurs des pertes d'énergie inélastiques et du nombre de dpa calculés pour les différents hydrates cimentaires étudiés dans la thèse de Acher [194].....	213
Tableau 58. Formulation de la pâte de ciment optimisée "P9M Al2.5M B0.2M".....	219
Tableau 59. Doses typiques reçues par des colonnes d'adsorbants minéraux du strontium-90.....	228
Tableau 60. Composition des solutions récupérées à l'issue de l'essai de sorption (S/L = 10 g/L) pour la pâte « P9M Al2.5M B0.2M ».....	237
Tableau 61. Composition des solutions récupérées à l'issue de l'essai de sorption (S/L = 10 g/L) pour la pâte « P9M Al2.5M ».....	237
Tableau 62. Composition des solutions récupérées à l'issue de l'essai de sorption (S/L = 10 g/L) pour la pâte « P9M B0.2M ».....	237
Tableau 63. Composition des solutions récupérées à l'issue de l'essai de sorption (S/L = 10 g/L) pour la pâte « PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M ».....	238
Tableau 64. Composition des solutions récupérées à l'issue de l'essai de sorption (S/L = 10 g/L) pour la wollastonite.....	238
Tableau 65. Composition des solutions récupérées à l'issue de l'essai de sorption (S/L = 10 g/L) pour la brushite.....	238
Tableau 66. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN <sup>31</sup> P de la brushite irradiée à 0.014 GGy.....	239
Tableau 67. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN <sup>31</sup> P de la brushite irradiée à 0.07 GGy.....	239
Tableau 68. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN <sup>31</sup> P de la brushite irradiée à 0.27 GGy.....	239
Tableau 69. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN <sup>31</sup> P de la brushite irradiée à 0.47 GGy.....	240
Tableau 70. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN <sup>31</sup> P de la brushite irradiée à 0.96 GGy.....	240
Tableau 71. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN <sup>31</sup> P de la brushite irradiée à 1.4 GGy.....	240
Tableau 72. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN <sup>31</sup> P de la brushite irradiée à 1.8 GGy.....	240
Tableau 73. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN <sup>31</sup> P de la brushite irradiée à 5.5 GGy.....	241



# Liste des abréviations

MCPM	Phosphate monocalcique monohydraté
DCPD	Phosphate dicalcique dihydraté (brushite)
DCPA	Phosphate monocalcique anhydre (monétite)
OCP	Phosphate octocalcique
HA	Hydroxyapatite
CDHA	Hydroxyapatite déficiente en calcium
TCP	Phosphate tricalcique
TTCP	Phosphate tétracalcique monoxyde
ATG	Analyse thermogravimétrique
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
BSE	Electrons rétrodiffusés
SE	Electrons secondaires
RMN	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire
$e/c$	Rapport massique eau sur ciment
$l/s$	Rapport liquide sur solide
S/L	Rapport solide sur liquide
WCB	Ciment brushitique à base de wollastonite
HR	Humidité relative
FD	Facteur de décontamination
$R_d$	Coefficient de distribution
$D_a$	Coefficient de diffusion apparent
$D_e$	Coefficient de diffusion effectif
LI	Indice de lixivabilité (en anglais, <i>Leachability Index</i> )



## Introduction générale

Le strontium est un métal alcalino-terreux de numéro atomique 38 qui possède plusieurs isotopes dont certains sont stables ( $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ) et d'autres instables ( $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ...). Dans un réacteur nucléaire, l'isotope  $^{90}\text{Sr}$  est produit lors de la fission de l'uranium ( $^{235}\text{U}$ ). Il s'agit d'un émetteur  $\beta^-$  à 100 %, qui se désintègre en yttrium-90 ( $^{90}\text{Y}$ ), lequel se désexcite en zirconium-90 ( $^{90}\text{Zr}$ ) stable avec une période de 64.1 heures (*Figure 1*).

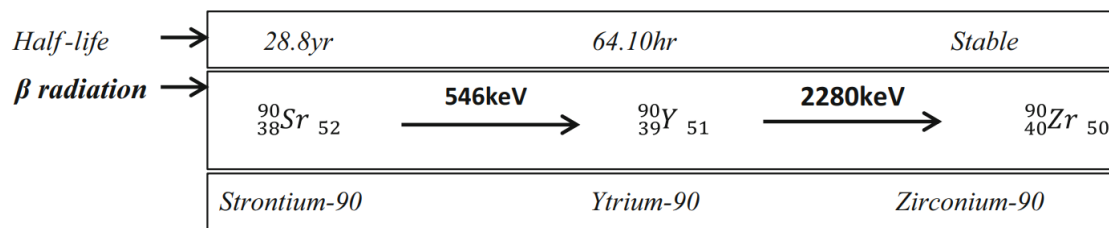


Figure 1. Diagramme de désintégration du strontium-90 [1]

Le  $^{90}\text{Sr}$  est retrouvé dans les effluents radioactifs qui proviennent du fonctionnement des centrales nucléaires, du retraitement du combustible usé et des opérations d'assainissement-démantèlement. Il est également présent dans les eaux contaminées par l'accident de Fukushima-Daiichi et entreposées sur le site, dont le volume s'élève aujourd'hui à environ 100 000 m<sup>3</sup> [2]. Du fait de sa radiotoxicité, le  $^{90}\text{Sr}$  doit faire l'objet d'une attention particulière. Étant très proche chimiquement du calcium, le strontium a tendance à le substituer dans les os, les dents et la moelle épinière [3, 4]. Une exposition trop importante au strontium peut ainsi provoquer un cancer des os et des tissus proches, une leucémie et des insuffisances cardiaques [3, 4].

La gestion des effluents radioactifs s'effectue en plusieurs étapes récapitulées sur la *Figure 2*.

Les effluents sont d'abord décontaminés pour permettre leur rejet ultérieur. Les radionucléides qu'ils contiennent sont coprécipités puis filtrés ou piégés dans des colonnes d'adsorbants. Les déchets secondaires ainsi générés, de volume inférieur à celui des déchets primaires, sont ensuite conditionnés dans une matrice cimentaire ou vitreuse selon leur niveau d'activité, avant d'être envoyés en entreposage ou stockage.

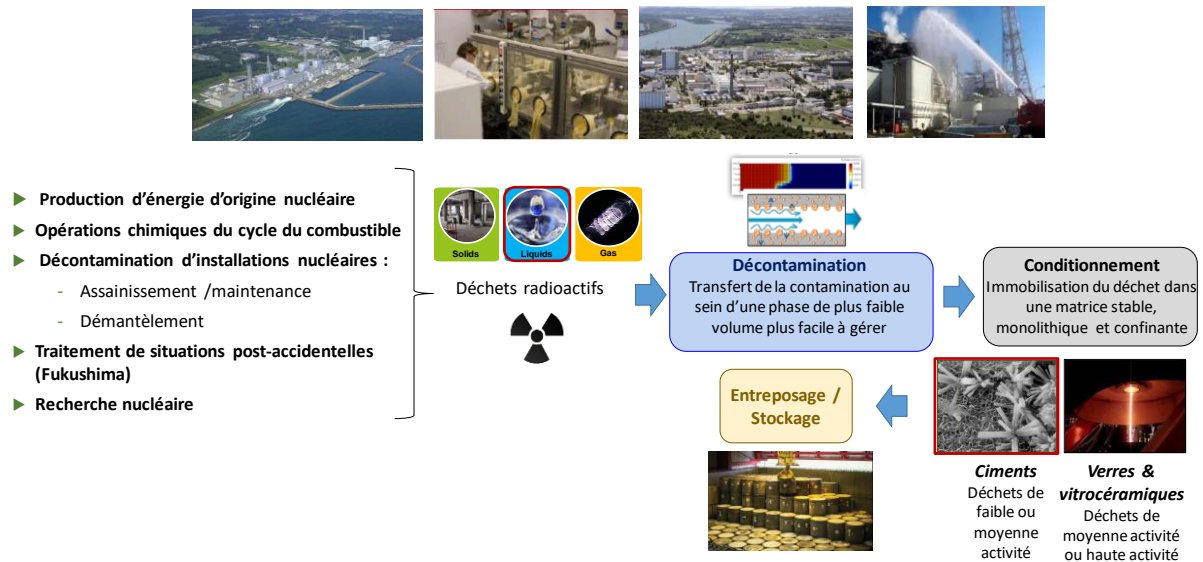


Figure 2. Schéma général de gestion de déchets radioactifs

Les recherches en cours sur le piégeage du strontium ont un double objectif :

- développer de nouveaux sorbants aux performances améliorées, tout en diminuant leur coût, pour assurer la décontamination des effluents,
- améliorer le confinement du strontium par les matrices cimentaires utilisées pour conditionner les déchets radioactifs de faible ou moyenne activité.

Des travaux récents ont montré que les ciments brushitiques à base de wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) pourraient présenter des potentialités intéressantes [5].

- Le principal hydrate cristallisé, la brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), admet des substitutions structurales sur le site du calcium, ce qui offre des perspectives pour piéger le strontium [6].
- Les pâtes de ciment brushitique à base de wollastonite sont faciles à préparer, par simple mélange à température ambiante d'une poudre et d'une solution. En outre, les matières premières sont peu coûteuses.
- La prise et le durcissement de ces matériaux s'effectue en milieu acide, (le pH de leur solution interstitielle augmente progressivement de 0 à 6 au cours de l'hydratation [5, 7]), ce qui pourrait autoriser une stabilisation directe d'effluents acides sans basification préalable, ou leur utilisation pour la décontamination d'effluents faiblement acides (dans ces conditions de pH, les piègeurs usuels du Sr comme les zéolithes ou les titanates et silico-titanates perdent de leur efficacité [8, 9]).

En conséquence, une étude approfondie du piégeage du strontium par des pâtes de ciment brushitique a été réalisée et la question de la stabilité de ces matériaux sous irradiation a été abordée. Ce manuscrit, structuré en cinq chapitres, présente les principaux résultats obtenus.



Le chapitre 1 dresse un état de l'art sur le traitement, le conditionnement et le stockage des déchets radioactifs contaminés en strontium. Une attention particulière est portée au traitement des effluents aqueux de faible et moyenne activité et aux principaux sorbants minéraux du Sr décrits dans la littérature. Le conditionnement par cimentation des déchets contaminés en Sr est ensuite présenté. Deux types de matrices cimentaires sont mises en regard : le ciment Portland et le ciment brushitique qui pourrait présenter une compatibilité améliorée avec ces déchets. Ce chapitre s'achève par l'exposition de la problématique scientifique et industrielle et récapitule les principaux objectifs de ce travail de thèse.

Le chapitre 2 présente les différents matériaux d'étude. Une caractérisation approfondie de leur assemblage minéralogique est réalisée grâce à l'utilisation d'un large éventail de techniques analytiques.

Les chapitres 3 et 4 sont dédiés à l'évaluation des propriétés de piégeage du strontium par les matériaux synthétisés en suivant deux approches complémentaires.

- Dans le chapitre 3, des essais de sorption du strontium sont réalisés en batch sur des pâtes de ciment brushitique broyées ainsi que sur certaines de leurs phases constitutives.
- Dans le chapitre 4, une étude de confinement du strontium par des monolithes à base de ciment brushitique est réalisée. Pour cela, les monolithes contaminés en strontium sont soumis à un test de lixiviation semi-dynamique (protocole ANSI/ANS-16.1).

Enfin, le chapitre 5 est consacré à l'étude de la stabilité de la brushite et des pâtes de ciment brushitique sous irradiation gamma ou électronique.

Ce mémoire s'achève par un récapitulatif des résultats obtenus et dégage les perspectives qui leur sont associées.



# **Chapitre 1**

Etat de l'art sur le traitement et le  
conditionnement des déchets contaminés en  
strontium-90



Chapitre 1 Etat de l'art sur le traitement et le conditionnement des déchets contaminés en strontium-90 5

1.	Généralités sur la gestion des déchets nucléaires .....	10
2.	Le strontium dans les effluents radioactifs .....	12
2.1.	Présentation des effluents (FMA) : origine et caractéristiques .....	12
2.2.	Procédés usuels pour le traitement des effluents (FMA).....	14
2.2.1.	L'évaporation.....	14
2.2.2.	Les traitements chimiques .....	14
2.3.	Procédé alternatif : traitement en colonne d'adsorbants minéraux.....	16
3.	Le strontium dans les matrices de conditionnement de déchets radioactifs.....	20
3.1.	Le ciment Portland.....	20
3.1.1.	Composition et réactions d'hydratation.....	20
3.1.2.	La solution interstitielle d'une pâte durcie de ciment Portland.....	22
3.2.	Rétention du strontium par une pâte de ciment Portland .....	23
4.	Les ciments brushitiques.....	25
4.1.	Solubilité des orthophosphates de calcium en milieu aqueux .....	25
4.2.	Qu'est-ce qu'un ciment brushitique ?.....	28
4.3.	Les ciments brushitiques à base de wollastonite.....	30
4.3.1.	Constituants .....	30
4.3.2.	Processus d'hydratation.....	32
4.3.3.	Propriétés du matériau durci.....	34
4.3.4.	La composition de la solution de gâchage : un levier pour l'optimisation des formulations .....	35
4.4.	Rétention du strontium dans une pâte de ciment brushitique à base de wollastonite .....	37
5.	Bilan, problématique et objectifs de la thèse .....	38



Ce premier chapitre présente un état de l'art des recherches effectuées sur le traitement, le conditionnement et le stockage des déchets radioactifs contaminés en strontium.

Une attention particulière est tout d'abord portée au traitement des effluents aqueux de faible et moyenne activité.

Le conditionnement en matrice cimentaire des déchets contaminés en strontium est ensuite décrit ; deux types de ciment sont mis en regard : le ciment Portland et le ciment brushitique qui pourrait présenter une compatibilité améliorée avec ces déchets.

Enfin, la formulation, les propriétés et les applications des ciments brushitiques à base de wollastonite sont détaillées.

Ce chapitre s'achève par un récapitulatif des données importantes de la littérature avant de dégager la problématique et les principaux objectifs de ce travail de thèse.

## 1. Généralités sur la gestion des déchets nucléaires

Une substance radioactive qui ne peut être réutilisée ou retraitée constitue un déchet nécessitant une gestion spécifique, fonction de ses propriétés physico-chimiques et radiologiques [10].

Les déchets radioactifs proviennent majoritairement de la production d'électricité d'origine nucléaire, de l'assainissement et du démantèlement des installations nucléaires en fin de vie et, pour une faible partie d'entre eux, des secteurs médicaux, industriels ainsi que des activités de recherche et développement. Ils sont classés selon deux critères afin de faciliter leur gestion : le niveau de radioactivité et la période radioactive [11].

L'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (ANDRA) définit ainsi 6 catégories de déchets (*Figure 3*) [11].

- Les déchets de très faible activité (TFA), générés par les opérations de démantèlement des installations nucléaires, sont généralement inertes (bétons, gravats, etc.) ou constitués de métaux et plastiques.
- Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC), issus de l'exploitation, de la maintenance et du démantèlement des centrales nucléaires et des installations de retraitement du combustible, représentent près de 60% du volume total de déchets mais ne contiennent que 0.03% de la radioactivité émise [12].
- Les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL) sont principalement composés de graphite provenant du démantèlement des premiers réacteurs nucléaires, mais aussi de déchets radifères issus de certaines activités industrielles non nucléaires comme l'extraction de terres rares.
- Les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL) comprennent des déchets métalliques (embouts et coques) issus des structures des assemblages de combustibles, mais aussi de boues de coprécipitation chimique ou des concentrats produits par les stations de traitement des effluents liquides.
- Les déchets de haute activité (HA), principalement issus des opérations de retraitement du combustible usé, contiennent des produits de fission à vie courte (par exemple le césium 137), à vie longue (comme le technétium 99) ainsi que des actinides mineurs dont certains ont des périodes plurimillénaires (comme le neptunium 237). Ils ne représentent que 0.2% du volume total des déchets mais contiennent à eux seuls près de 95% de la radioactivité émise [12, 13] (*Figure 4*).



Période radioactive* / Activité**	Vie très courte (VTC) (période < 100 jours)	Principalement vie courte (VC) (période ≤ 31 ans)	Principalement vie longue (VL) (période > 31 ans)
Très faible activité (TFA) < 100 Bq/g	VTC Gestion par décroissance radioactive	TFA Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)	
Faible activité (FA) entre quelques centaines de Bq/g et un million de Bq/g		FMA-VC Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	FA-VL Stockage à faible profondeur à l'étude
Moyenne activité (MA) de l'ordre d'un million à un milliard de Bq/g			MA-VL Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)
Haute activité (HA) de l'ordre de plusieurs milliards de Bq/g	Non applicable		HA Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)

\* Période radioactive des éléments radioactifs (radionucléides) contenus dans les déchets  
 \*\* Niveau d'activité des déchets radioactifs

Figure 3. Classification des déchets radioactifs en fonction de leur niveau d'activité et de leur période radioactive [11]

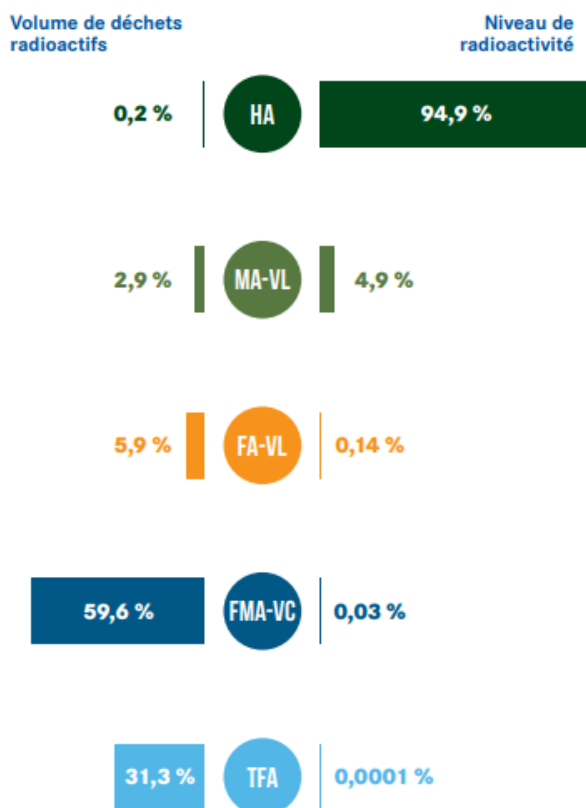


Figure 4. Volumes et niveaux de radioactivité des déchets en France (sur la base des chiffres à fin 2016) [13]

La gestion de ces déchets se décline généralement en quatre étapes [14] :

- le **traitement** qui vise à concentrer la radioactivité de façon à limiter le volume de déchet à conditionner ;
- le **conditionnement** qui consiste à confiner les radionucléides dans des matrices cimentaires, bitumineuses ou vitreuses ;

- **l'entreposage** qui repose sur le regroupement provisoire des colis de déchets dans des entrepôts avant l'envoi en stockage ;
- **le stockage** des colis de déchets dans des alvéoles sur des sites dédiés jusqu'à ce que leur niveau d'activité soit devenu comparable à celui de la radioactivité naturelle.

Les spécifications d'acceptabilité des colis sont fixées par l'ANDRA en France. Les exigences pour l'agrément se classent en exigences générales, qui assurent l'intégrité du colis, et particulières qui dépendent de la nature du déchet conditionné, de son activité, ainsi que du type de conteneur utilisé. Deux sites de stockage de surface sont opérationnels en France, dans le département de l'Aube. Le premier est destiné aux déchets de très faible activité (TFA), et le second aux déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC). Le centre de stockage de la Manche, implanté à proximité de l'usine de la Hague pour le stockage des déchets FMA-VC, est quant à lui entré en phase de surveillance. Enfin, une solution de stockage profond en couche géologique argileuse est en cours d'étude dans le cadre du projet « Cigéo » pour le stockage des déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL) et de haute activité (HA).

Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement au cas d'effluents de faible et moyenne activité (FMA) contaminés en strontium-90. Ces effluents doivent faire l'objet d'un traitement de décontamination afin de concentrer la radioactivité pour limiter les volumes de déchets ultimes devant être conditionnés et envoyés en stockage. La partie suivante de ce chapitre présente les principales caractéristiques des effluents FMA contaminés par du strontium ainsi que les procédés mis en œuvre pour les décontaminer.

## 2. Le strontium dans les effluents radioactifs

### 2.1. Présentation des effluents (FMA) : origine et caractéristiques

Les effluents liquides FMA sont principalement issus des installations de retraitement du combustible usé, des opérations d'assainissement des centrales nucléaires en fin de vie et des stations de traitement des effluents des centres de recherche nucléaires. Ils sont caractérisés par une salinité élevée (typiquement comprise entre 10 g/L et 100 g/L) qui est due à la présence de sels de nitrate (sodium, calcium, potassium et magnésium) [15]. Ces effluents peuvent également contenir des sulfates, des phosphates et des chlorures en proportions variables, mais aussi des matières en suspension et des traces de substances organiques (EDTA, solvants, ...).

Le Tableau 1 présente à titre d'exemple la composition moyenne annuelle des effluents provenant de la station de traitement des effluents (STEL) de Marcoule [15].

Tableau 1. Composition chimique moyenne du flux annuel des effluents traités à la STEL de Marcoule [15]

Salinité (mg/L)	31000
$\text{NO}_3^-$	19280
$\text{SO}_4^{2-}$	2420
$\text{PO}_4^{3-}$	380
$\text{Cl}^-$	140
$\text{B}(\text{OH})_3$	260
$\text{H}^+$	30
$\text{Mn}^{2+}$	30
$\text{Al}^{3+}$	10
$\text{K}^+$	510
$\text{Ca}^{2+}$	100
$\text{Mg}^{2+}$	30
$\text{Na}^+$	7860

Les effluents FMA sont principalement contaminés par la présence d'émetteurs  $\alpha$  (le plutonium ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ), l'américium ( $^{241}\text{Am}$ ), le neptunium ( $^{237}\text{Np}$ ), et l'uranium ( $^{238}\text{U}$ )) et d'émetteurs  $\beta$  ou  $\beta\text{-}\gamma$  qui sont les isotopes radioactifs du césium ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ), du strontium ( $^{90}\text{Sr}$ ), du ruthénium ( $^{106}\text{Ru}$ ) et du cobalt ( $^{60}\text{Co}$ ) [16]. Les temps de demi-vie des principaux radionucléides présents dans les effluents FMA sont donnés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Principaux radionucléides présents dans les effluents FMA et leur temps de demi-vie [16]

Rayonnement	Radionucléide	Période
Emetteurs $\alpha$	$^{238}\text{Pu}$ , $^{239}\text{Pu}$ , $^{240}\text{Pu}$	$2.44 \times 10^4$ ans pour $^{239}\text{Pu}$
	$^{241}\text{Am}$	$4.33 \times 10^2$ ans
	$^{237}\text{Np}$	$2.14 \times 10^6$ ans
	$^{239}\text{U}$	23.4 min
Emetteurs $\beta\text{-}\gamma$	$^{134}\text{Cs}$ , $^{137}\text{Cs}$	30 ans pour $^{137}\text{Cs}$
	$^{90}\text{Sr}$ ( $\beta$ à 100%)	29 ans
	$^{106}\text{Ru}$	1 an
	$^{60}\text{Co}$	5 ans

Le strontium-90 est un radionucléide qui, comme le césium-137, est présent dans le combustible utilisé [16]. Il se retrouve en faible concentration dans les rejets d'effluents des centrales nucléaires et en concentration plus notable dans les effluents liquides des installations de retraitement du combustible utilisé [17]. En 1997, les rejets de  $^{90}\text{Sr}$  des usines de retraitement de La Hague (Manche) et de Sellafield (Grande-Bretagne) se sont ainsi élevés à 3.7 TBq et 37 TBq [17].

La période radioactive du  $^{90}\text{Sr}$ , proche de 30 ans, est trop longue pour permettre une décroissance naturelle significative sur une durée compatible avec un procédé de traitement industriel. Par ailleurs, le strontium-90 est considéré hautement radiotoxique du fait de son analogie chimique avec le calcium : il peut facilement se déposer sur les tissus biologiques, en particulier sur les os, provoquant de graves pathologies osseuses [4, 18, 3]. En conséquence, ce radionucléide fait l'objet d'une attention particulière lors des étapes de décontamination des effluents et ultérieurement de conditionnement du déchet ultime.

## 2.2. Procédés usuels pour le traitement des effluents (FMA)

La concentration des contaminants présents dans les effluents liquides FMA fait appel à différentes techniques de décontamination. Les traitements existants sont chimiques (coprécipitation, adsorption et échange d'ions), électrochimiques, membranaires ou évaporatoires. D'un point de vue industriel, les procédés les plus couramment utilisés sont l'évaporation et les traitements chimiques.

### 2.2.1. L'évaporation

L'évaporation des effluents consiste à concentrer leur radioactivité en chauffant l'effluent jusqu'à sa température d'ébullition pour éliminer une fraction ou la totalité de l'eau qu'il contient. Selon son niveau de radioactivité, le concentrat obtenu est vitrifié ou cimenté. Cette technique est efficace mais nécessite un apport énergétique très important. Par ailleurs, certaines compositions chimiques d'effluents sont incompatibles avec ce procédé de traitement. Citons par exemple les effluents de forte salinité (risque d'entartrage et/ou de corrosion) ou les effluents contenant des composés organiques (risque de formation de mousse et de réaction violente avec les nitrates à haute température). Se pose aussi la question du risque de volatilisation de certains radionucléides.

### 2.2.2. Les traitements chimiques

Les traitements chimiques ont pour objectif de transférer les radionucléides de la phase liquide vers la phase solide grâce à l'ajout d'adsorbants ou de réactifs de coprécipitation. A l'issue de ces traitements, deux phases sont obtenues : une phase liquide décontaminée et une phase solide enrichie en radionucléides. Cette dernière est ensuite récupérée par filtration ou décantation avant d'être séchée puis incorporée dans une matrice de conditionnement spécifique.

Le transfert des radionucléides de la phase liquide vers la phase solide peut s'effectuer en mettant en œuvre trois mécanismes : la coprécipitation, l'adsorption et l'échange d'ions.

#### ➤ La coprécipitation

La coprécipitation implique deux processus : la formation de la phase solide hôte par précipitation (résultant de l'ajout de réactifs ou de la variation du pH du milieu) et l'incorporation dans celle-ci du radionucléide présent à l'état de traces dans l'effluent [16]. Le sulfate de baryum est utilisé pour la rétention du strontium [19] et les hexacyanoferrates permettent de piéger le césium [20]. Ce procédé est très répandu pour le traitement de grands volumes d'effluents mais présente le désavantage de

générer une quantité importante de déchets à conditionner (des volumes de boues de l'ordre du pourcent du volume d'effluents traités).

➤ L'adsorption

L'adsorption est un processus au cours duquel les contaminants contenus dans le liquide viennent se fixer sur la surface du solide. Ce phénomène peut également se produire dans le cas d'un traitement par coprécipitation (les particules formées présentent une réactivité de surface qui leur permet de sorber des radionucléides).

➤ L'échange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des composés qui possèdent des ions pouvant être échangés avec d'autres ions de même charge contenus dans l'effluent. Dans l'approche par traitement chimique, ces matériaux sont ajoutés à l'effluent puis récupérés par décantation ou filtration.

La *Figure 5* présente à titre d'exemple le schéma du procédé de référence mis en œuvre à la station de traitement des effluents liquides (STEL) de Marcoule pour décontaminer les effluents FMA en  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{90}\text{Sr}$ . Le césium est séparé de l'effluent par un processus d'échange d'ions grâce à des particules préformées de ferrocyanure de nickel et de potassium (PPFeNi). Le strontium est récupéré ensuite par coprécipitation avec du sulfate de baryum à pH basique (pH = 9). Les suspensions obtenues sont finalement filtrées et les boues produites sont conditionnées par cimentation.

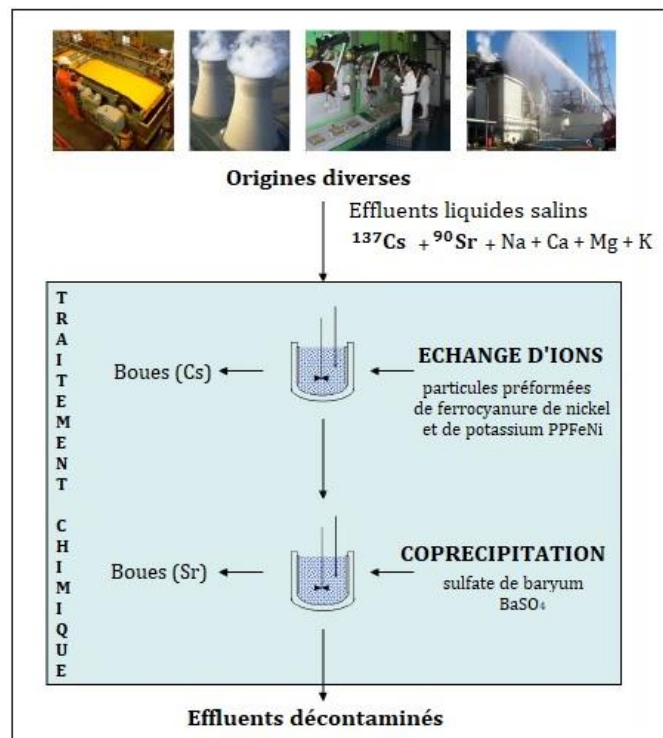


Figure 5. Procédés de traitement chimique mis en œuvre à la STEL de Marcoule pour la décontamination des effluents FMA [9]

### 2.3. Procédé alternatif : traitement en colonne d'adsorbants minéraux

Les procédés de traitement décrits précédemment sont efficaces mais présentent l'inconvénient de produire de grandes quantités de déchets à conditionner. Une approche alternative a donc été développée, visant à réaliser une décontamination poussée des effluents tout en réduisant le volume de déchets ultimes. Il s'agit du procédé en colonne qui utilise les propriétés de sorption et d'échange d'ions de certains matériaux vis-à-vis des radionucléides concernés (*Figure 6*). Le principe consiste à placer le matériau adsorbant dans une colonne et de faire percoler l'effluent à travers celle-ci. L'élément à extraire de l'effluent est retenu par le piègeur, principalement grâce à des interactions électrostatiques, jusqu'à la saturation de la colonne qui devient alors un déchet à conditionner.

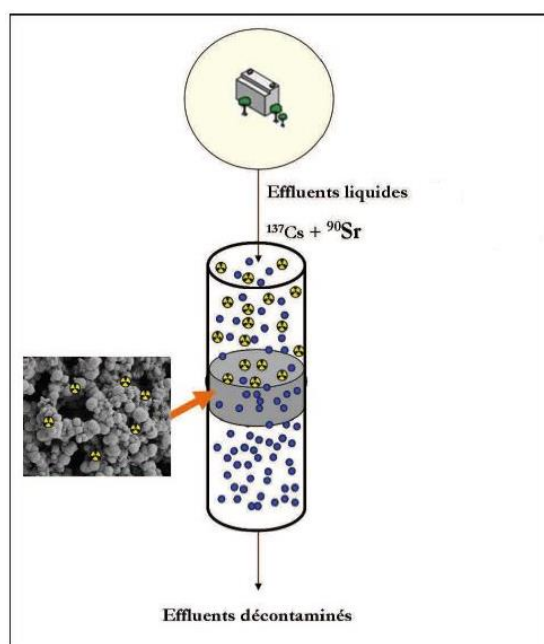


Figure 6. Colonne d'adsorbants de radionucléides [9]

La capacité de sorption (quantité de radionucléides pouvant être piégés dans le solide), la cinétique de sorption (vitesse à laquelle les radionucléides sont captés par le solide) ainsi que la sélectivité du piègeur face aux autres ions non radioactifs présents dans l'effluent sont des paramètres clés pour l'utilisation de l'échangeur d'ions. Ces paramètres définissent les performances du piègeur et sont très dépendants de la composition de l'effluent. Un tel procédé ne peut donc être mis en œuvre que pour décontaminer des effluents dont la composition est bien définie et stable dans le temps.

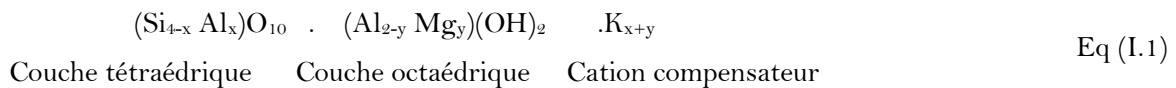
Par ailleurs, il est important d'étudier le comportement de l'échangeur ionique sous irradiation. En effet, le niveau d'activité des colonnes d'adsorbants augmente progressivement avec la durée d'utilisation et peut atteindre des valeurs de l'ordre de  $0.5 \text{ TBq/kg}$  [21]. Cela peut s'expliquer par la concentration de l'activité sur de petits volumes : les dimensions des colonnes utilisées industriellement sont typiquement de l'ordre de 40 cm de hauteur et 5 cm de diamètre. Un calcul

d'ordre de grandeur de la dose intégrée par une colonne d'adsorbant du strontium-90 est présenté en annexe 1. La dose absorbée pourrait atteindre une valeur de l'ordre du G Gy après 300 ans, ce qui nécessite une investigation approfondie de la tenue sous irradiation des adsorbants minéraux.

Dans la littérature, trois grandes familles d'adsorbants minéraux se distinguent pour le piégeage du strontium : les argiles, les zéolithes et les titanates [8, 22].

➤ Les argiles

Les minéraux argileux sont des matériaux à base d'aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates et caractérisés par une structure en feuillets [8, 23]. Le feuillet élémentaire peut être décrit par un agencement spécifique de couches tétraédriques et octaédriques qui partagent des ions oxygène pour constituer le feuillet élémentaire du cristal. Lorsque les feuillets présentent une charge électrique négative du fait de substitutions chimiques dans les couches tétraédriques (substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ ) et/ou octaédriques (substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ), la neutralité électrique de la structure est assurée par l'insertion de cations ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ...) dans les espaces interfoliaires. Il en découle des formules de minéraux argileux du type (Eq (I.1)) :



La Figure 7 présente à titre d'exemple la structure cristalline de la montmorillonite.

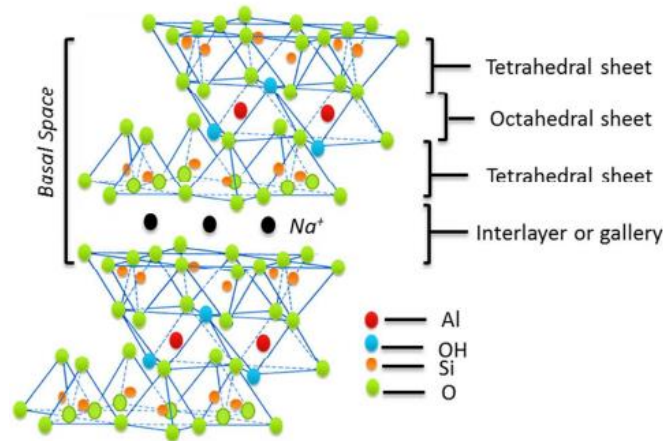


Figure 7. Structure cristalline de la montmorillonite [24]

Les minéraux argileux ont fait l'objet de nombreuses études pour leurs propriétés de rétention d'eau et d'échange ionique. Lorsque l'argile est suffisamment saturée en eau, les cations de l'interfeuillet peuvent facilement s'échanger avec les radionucléides présents dans l'effluent. Différentes argiles, telles que l'illite [25], la kaolinite [26, 27], la montmorillonite [28, 29] ou encore la bentonite [30, 31], ont ainsi été utilisées pour leurs propriétés de piégeage du strontium. L'efficacité de sorption de

ces matériaux varie en fonction du pH. Pour des pH inférieurs à 4 ou supérieurs à 10, la dissolution des minéraux argileux peut s'avérer importante [32, 33], conduisant au relargage de plusieurs espèces ioniques qui entrent en compétition avec le strontium [30].

➤ Les zéolithes

Les zéolithes sont des matériaux présents naturellement dans la nature (par exemple, la clinoptilolite) mais leur synthèse est également possible. Les zéolithes synthétiques présentent en général une meilleure cristallinité que les zéolithes naturelles et comportent moins d'impuretés. Leurs performances de piégeage s'en trouvent améliorées [34, 35]. Ce sont des aluminosilicates cristallins hydratés composés de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  liés entre eux par des atomes d'oxygène. La *Figure 8* présente la structure d'une zéolithe A (ou LTA) qui est communément utilisée pour la sorption du strontium [36, 37, 38, 39]. L'arrangement des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  dans le réseau cristallin conduit à la formation de petites cages appelées cages sodalite (ou cages  $\beta$ ) qui sont connectées entre elles pour former de plus grandes cages (cages  $\alpha$ ) [40]. La présence d'ions aluminium  $\text{Al}^{3+}$  en substitution du silicium  $\text{Si}^{4+}$  induit une charge négative du réseau qui doit être contrebalancée par l'insertion de cations [9]. Ces derniers sont localisés dans les cages de la zéolithe et peuvent être échangés avec les cations des effluents radioactifs à décontaminer.

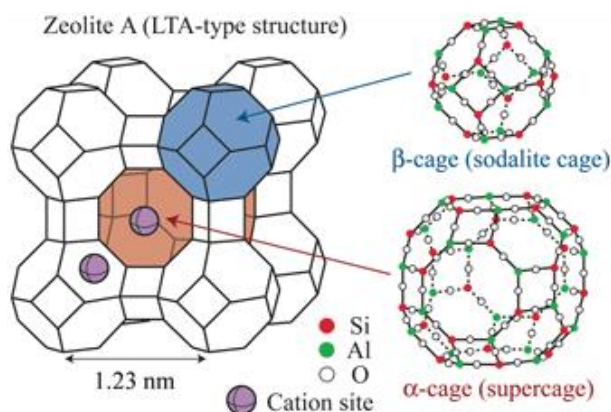


Figure 8. Structure cristallographique d'une zéolithe A (ou LTA) [40]

La zéolithe A (ou LTA) est la plus ancienne des zéolithes synthétiques [41] dont la fabrication s'effectue à basse température ( $< 100^\circ\text{C}$ ) et à partir de matières premières de faible coût [9]. Ses propriétés de piégeage du strontium dépendent non seulement du pH du milieu mais aussi de la composition chimique de l'effluent. La zéolithe A perd son efficacité en milieu acide ( $\text{pH} < 5$ ) ou basique ( $\text{pH} > 9$ ) [8]. Par ailleurs, elle présente une faible sélectivité vis-à-vis du strontium en présence d'ions compétiteurs dans l'effluent, tels que le calcium  $\text{Ca}^{2+}$  [9].

➤ **Les titanates de sodium** : le nonatitanate de sodium et les silicotitanates (ou CST pour *crystalline silicotitanate*)



Les titanates de sodium sont des composés qui ont largement été étudiés pour leurs propriétés de rétention du strontium [42–48]. Ils ont l'avantage d'être plus performants que les zéolithes ou les argiles [49], mais restent sensibles à la présence d'ions calcium, compétiteurs du strontium [9,8]. D'un point de vue industriel, un échangeur ionique à base de titanate de sodium a été développé en Finlande dans les années 1990 (commercialisé sous le nom de SrTreat) pour le traitement d'effluents alcalins contaminés en strontium [50].

Dans cette famille de matériaux, deux composés sont particulièrement intéressants : le nonatitanate de sodium ( $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) et le silicotitanate de sodium (ou CST) ( $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Le nonatitanate de sodium ( $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) est un composé de faible cristallinité organisé en feuillets chargés négativement, mais dont la structure n'est pas précisément décrite dans la littérature [45]. Les cations échangeables ( $\text{Na}^+$ ) se situent dans l'espace inter-feuillet et permettent de maintenir la neutralité électrique du réseau. Selon plusieurs études, ce matériau serait le plus sélectif du strontium en milieu alcalin dans la famille des titanates de sodium [42, 47]. En milieu acide, le nonatitanate de sodium ( $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) présente une meilleure affinité avec les protons  $\text{H}^+$  [8].

La structure cristalline des silicotitanates de sodium (ou CST) ( $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est quant à elle bien décrite dans la littérature [47]. Elle est composée d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  (en bleu sur la *Figure 9*) et de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (en jaune) reliés entre eux par des atomes d'oxygène [51]. Les cations échangeables ( $\text{Na}^+$ ) se situent dans les sites de type « tunnels » représentés en vert sur la *Figure 9* ou dans des sites du réseau cristallin représentés en violet. Les sorbants minéraux de type CST sont connus pour leur efficacité de sorption du strontium en milieu basique [48, 52, 53]. Pour une application en colonne, des billes de CST ont d'ailleurs été développées par la société américaine UOP (commercialisées sous le nom de IONSIV IE-911) pour la décontamination d'effluents radioactifs [8].

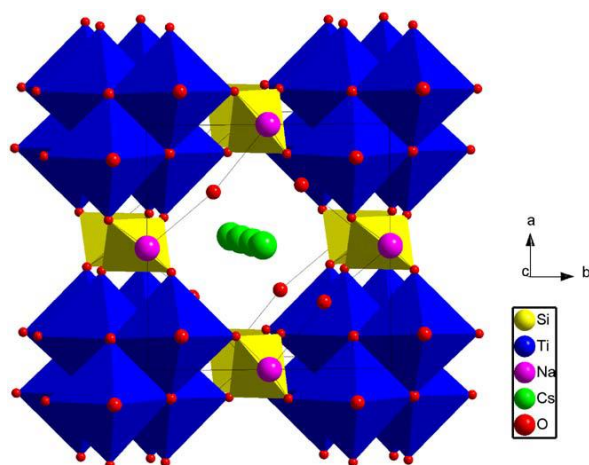


Figure 9. Représentation de la structure cristalline d'un silicotitanate de sodium (CST) [51], les atomes de césium sont représentés dans le tunnel (en vert) pour illustrer ce potentiel site d'échange avec le sodium

➤ Limites des adsorbants existants

Les différents adsorbants qui viennent d'être présentés possèdent plusieurs limites.

- Leur sélectivité vis-à-vis du strontium diminue fortement en présence de certains ions compétiteurs tels que les ions calcium. Merceille [9] a ainsi montré dans le cadre de sa thèse que l'utilisation de la zéolithe A et du nonatitanate de sodium doit être limitée aux effluents radioactifs dont les concentrations en ions calcium et potassium sont faibles (de l'ordre de 1 mmol/L).
- Leur domaine de fonctionnement ( $\text{pH} > 5$ ) les rend inadaptés pour la décontamination d'effluents acides à moins de neutraliser ou basifier au préalable ces derniers.
- Le coût des titanates de sodium, dont la synthèse s'effectue dans la majorité des cas à haute température [42], et des zéolithes est relativement élevé.

Il existe donc un besoin de nouveaux adsorbants minéraux plus sélectifs vis-à-vis du strontium, de faible coût, et utilisables sur une gamme de pH étendue.

### 3. Le strontium dans les matrices de conditionnement de déchets radioactifs

A l'issue des étapes de traitement, les déchets ultimes (boues, cartouches d'adsorbant saturées) doivent être conditionnés. Cette étape consiste à les placer sous une forme solide, stable et confinante afin d'éviter la dispersion des radionucléides. Les déchets de faible et moyenne activité (FMA) sont généralement incorporés dans des matrices cimentaires élaborées à partir de ciment silico-calcaïque (ciment Portland, seul ou additionné de cendres volantes et/ou de laitier) [54]. Un tel liant présente en effet plusieurs avantages pour l'inertage des déchets : disponibilité, coût modeste, simplicité de mise en œuvre à température ambiante, compatibilité avec les déchets aqueux (l'eau de déchet étant utilisée pour hydrater le ciment), bonne résistance mécanique et tenue à l'irradiation. Par ailleurs, ce ciment permet de précipiter un grand nombre de radionucléides grâce à la basicité de sa solution porale ( $\text{pH} \sim 13$ ).

La partie suivante de ce mémoire rappelle succinctement les processus d'hydratation du ciment Portland et présente les principaux hydrates formés. Les mécanismes de rétention du strontium par les phases hydratées de ce ciment sont ensuite abordés.

#### 3.1. Le ciment Portland

##### 3.1.1. Composition et réactions d'hydratation

La fabrication du ciment Portland nécessite deux matières premières principales : le calcaire (source de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ ) et l'argile (composé essentiellement de silice ( $\text{SiO}_2$ ), d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ))

et d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Lorsque ce mélange est porté à une température voisine de  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , une substance communément appelée clinker est produite.

La composition chimique du clinker consiste en quatre phases anhydres :

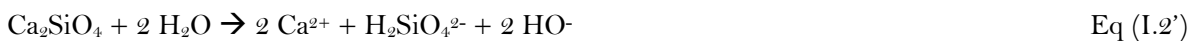
- silicate tricalcique ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) ou alite (représentant 40 à 66% en masse du clinker) ;
- silicate dicalcique ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) ou bélite (représentant 15 à 30% du clinker) ;
- aluminat tricalcique ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) (représentant 5 à 15% du clinker) ;
- aluminat tétracalcique ferrique ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ) ou ferrite (représentant 5 à 15% du clinker).

Avant le broyage du clinker, une faible quantité de sulfate de calcium (sous forme de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou d'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ )) est ajoutée afin de réguler la prise du ciment et d'éviter un raidissement trop rapide du matériau, néfaste à sa mise en place.

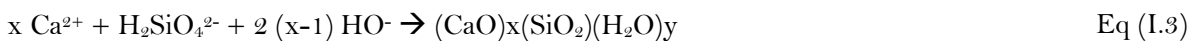
Les mécanismes d'hydratation se déclenchent lorsque les grains de ciment anhydres entrent en contact avec l'eau de gâchage. L'hydratation du ciment s'effectue par un processus de dissolution-précipitation. Les propriétés de la pâte qui se forme évoluent progressivement au fur et à mesure de l'avancement des réactions chimiques d'hydratation qui conduisent à la prise et au durcissement du matériau.

L'hydratation du silicate tricalcique (ou dicalcique) procède selon trois réactions qui deviennent rapidement simultanées :

- dissolution congruente du silicate tricalcique (ou dicalcique) suivant la réaction (Eq (I.2)) (ou (Eq (I.2')) :



- précipitation des hydrosilicates de calcium (C-S-H) (Eq (I.3)) :



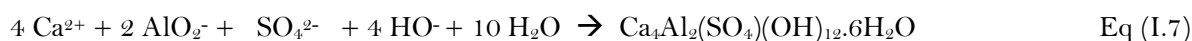
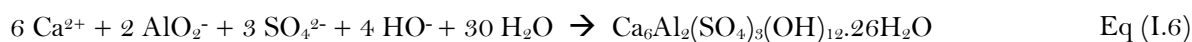
- précipitation de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Eq (I.4)) :



La première réaction est très rapide : la solution s'enrichit en ions calcium, silicate et hydroxyde jusqu'à atteindre la sursaturation par rapport aux hydrosilicates de calcium. Il y a alors formation de germes de C-S-H, principalement à la surface du silicate de calcium. La stoechiométrie des C-S-H est variable : le rapport molaire  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  évolue lorsque la concentration en hydroxyde de calcium croît dans la solution interstitielle [55, 56], mais ne dépasse jamais 1.7, de sorte que la solution s'enrichit en ions calcium jusqu'à atteindre la sursaturation par rapport à la portlandite qui précipite à son tour.

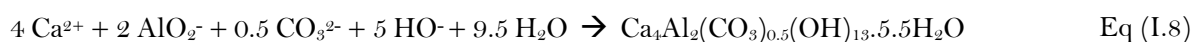
Les aluminates tricalcique et tétracalcique ferrique présentent une réactivité importante dans l'eau ou dans une solution saturée par rapport à la portlandite. La précipitation des hydroaluminates de calcium

qui en résulte induit une rapide perte d'ouvrabilité de la pâte de ciment. Pour éviter ce raidissement, du sulfate de calcium est introduit en petite quantité. Deux hydrates se forment alors. L'ettringite  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  précipite initialement (Eq (I.6)) et le monosulfoaluminate de calcium hydraté  $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se forme ensuite (Eq (I.7)), lorsque la concentration des ions sulfate en solution diminue.



L'alumino-ferrite tétracalcique, constitué d'une solution solide de  $(2\text{CaO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $(2\text{CaO}) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , réagit moins vite que l'aluminate tricalcique en pâte cimentaire mais donne des hydrates analogues par substitution Al-Fe.

Il est à noter que les ciments actuels contiennent souvent de faibles teneurs de carbonate de calcium ajouté comme filler. Les ions carbonate consomment des ions aluminate pour former de l'hémicarboaluminate (Eq (I.8)) ou du monocarboaluminate (Eq (I.9)), ce qui tend à stabiliser l'ettringite qui peut être observée dans des matériaux ayant atteint une hydratation avancée [57, 58, 59].



La structure des principaux hydrates d'une pâte de ciment Portland est décrite en annexe 2.

### 3.1.2. La solution interstitielle d'une pâte durcie de ciment Portland

La pâte de ciment durcie est un système hétérogène constitué d'un solide poreux ainsi que d'une phase liquide et généralement d'une phase gazeuse présentes dans les pores. Le solide est formé de minéraux hydratés et éventuellement de ciment anhydre résiduel si l'hydratation n'est que partielle. L'eau présente dans la pâte de ciment durcie est composée de l'eau de gâchage résiduelle après hydratation des grains de ciment et/ou de l'humidité provenant du milieu ambiant. Elle se répartit sous trois formes :

- l'eau chimiquement liée, consommée lors des différentes réactions d'hydratation et faisant partie intégrante des hydrates,
- l'eau adsorbée retenue à la surface solide des pores sous l'action de forces de Van der Waals,
- et l'eau libre qui remplit le volume poreux au-delà de la couche adsorbée, et qui forme des ménisques à l'interface avec la phase gazeuse.

La composition de la solution interstitielle constituée par l'eau libre varie avec l'âge du matériau. Au terme des réactions d'hydratation, elle contient quelques mmol/L de calcium, une dizaine de mmol/L de sulfates, et plusieurs centaines de mmol/L d'alcalins (sodium et potassium) [60].

Le pH de la solution interstitielle est lié aux équilibres de phases en présence. C'est la phase la plus soluble qui impose le pH jusqu'à sa dissolution totale. La *Figure 10* présente l'évolution du pH de la solution interstitielle d'un béton soumis à une lixiviation par l'eau pure [61]. Initialement, le pH est égal ou supérieur à 13 à cause de la présence des alcalins dans la solution porale. Une fois les alcalins lixiviés, la portlandite tamponne le pH à 12.5. Après épuisement de la portlandite, la dissolution incongruente des C-S-H conduit à une diminution progressive du pH de 12.5 à 10.8 en même temps que le rapport CaO/SiO des C-S-H décroît de 1.7 à 0.85. Dans l'état de dégradation le plus avancé du matériau, c'est la calcite qui peut contrôler le pH de la solution à une valeur inférieure à 10.

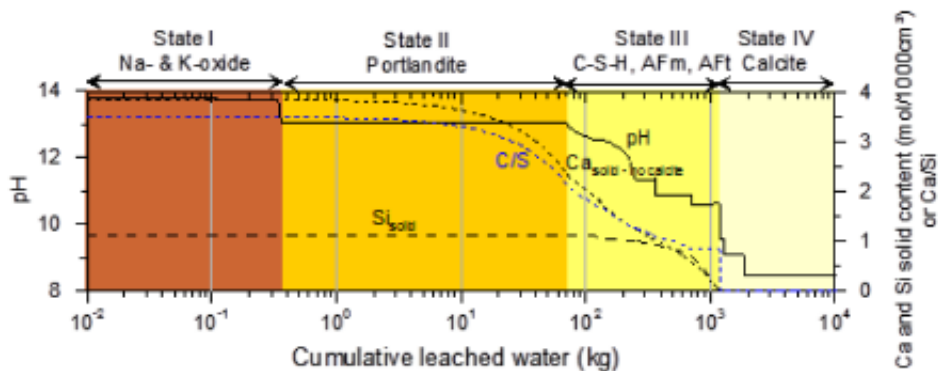


Figure 10. Evolution du pH et des quantités de Ca et de Si dans le matériau en fonction de la masse d'eau lixiviante [61]

### 3.2. Rétention du strontium par une pâte de ciment Portland

Le strontium-90 est l'élément d'intérêt dans cette étude. Son affinité pour une pâte de ciment peut être évaluée par la mesure du coefficient de rétention  $R_d$ , rapport entre les concentrations de strontium dans les phases solide et liquide. Le confinement d'un radionucléide par une matrice cimentaire sera d'autant plus élevé que ce coefficient est grand. Une revue critique des valeurs de  $R_d$  disponible dans la littérature a été réalisée pour les principaux radionucléides d'intérêt pour un site de stockage de déchets radioactifs, en considérant les quatre états de dégradation d'une pâte de ciment Portland décrits sur la *Figure 10* [61].

Le strontium fait partie des radionucléides relativement mobiles en milieu cimentaire, avec des coefficients de rétention inférieurs d'un à deux ordres de grandeur à ceux des actinides quel que soit l'état de dégradation du matériau (Tableau 3).

Tableau 3. Coefficients de rétention  $R_d$  (en mL/g) par une pâte de ciment Portland des radionucléides d'intérêt pour un site de stockage. Valeurs sélectionnées sur la base d'un examen critique des données de la littérature en considérant 4 états de dégradation du matériau [61]

Element	State I	State II	State III	State IV
Ag	i.d. [1]	i.d. [1]	i.d. [1]	1
Am	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^4$
Be	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
C <sup>a</sup>	$2 \times 10^3$	$5 \times 10^3$	$2 \times 10^3$	i.d.
Ca	7	1	10	40
Cl	$2 \times 10^1$ (1)	$5 \times 10^1$ (1)	$2 \times 10^1$ (1)	0 (0)
Cs	i.d.	2	20	i.d.
H	0	0	0	0
I	1 (1)	10 (1)	1 (1)	0.4 (0)
Mo	3	3	3 <sup>b</sup> , 0.1 <sup>c</sup>	0.1
Nb	$5 \times 10^4$	$5 \times 10^4$	$5 \times 10^4$	$5 \times 10^2$
Ni	65	$4 \times 10^2$	$4 \times 10^2$	5
Np	Np (IV) $3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^2$
	Np (V) i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Pa	Pa (IV) $3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$
	Pa (V) $1 \times 10^4$	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^4$	$3 \times 10^2$
Pb	$3 \times 10^2$	$3 \times 10^3$	$3 \times 10^4$	$8 \times 10^2$
Pd	i.d. [ $3 \times 10^2$ ]	i.d. [ $3 \times 10^3$ ]	i.d. [ $3 \times 10^4$ ]	i.d. [ $8 \times 10^2$ ]
Pu	Pu (IV) $5 \times 10^3$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^2$
	Pu (VI) $2 \times 10^3$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	50
Ra	$3 \times 10^2$	$1 \times 10^2$	$8 \times 10^2$	1
Se(-II)	i.d. [0]	i.d. [0]	i.d. [0]	i.d. [0]
Se(+IV)	$2 \times 10^2$	$2 \times 10^2$	$2 \times 10^2$	3
Se(+VI)	3	3	3 <sup>b</sup> , 0.1 <sup>c</sup>	0.1
Sn	$2 \times 10^4$	$2 \times 10^4$	i.d. [3]	i.d. [3]
<b>Sr</b>	<b><math>1 \times 10^2</math></b>	<b>30</b>	<b><math>1 \times 10^2</math></b>	<b>1</b>
Tc	Tc (IV) $3 \times 10^3$	$3 \times 10^3$	$3 \times 10^3$	i.d.
	Tc (VII) 1	1	1	1
Th	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$
U	U (IV) $3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$
	U(VI) $2 \times 10^3$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	50
Zr	i.d.	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^5$	i.d.

Values in [] are supplemental values. For Ni and Ca site-specific cement data were used to calculate  $R_d$  for states I, II, and III. Values between parentheses are for high chloride background concentrations  
*i.d.* insufficient data  
<sup>a</sup>Inorganic carbon  
<sup>b</sup>Ettringite present  
<sup>c</sup>Ettringite absent

Néanmoins, le strontium interagit avec plusieurs hydrates cimentaires. Dans le cas des C-S-H, trois mécanismes ont été décrits [62] :

- piégeage dans l'espace interfeuille des C-S-H sans modification de la structure du solide,
- interactions de surface avec les groupements silanols « SiOH » ionisés, présents en bordure des feuillets [63],
- substitution du calcium constitutif des feuillets des C-S-H [64–69].

Plusieurs études soulignent cependant que la rétention du strontium par l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté serait supérieure à celle offerte par les C-S-H [70, 71]. Le strontium possède en effet la propriété de se substituer au calcium dans ces deux phases. Par ailleurs, en l'absence de sulfates, la présence de strontium dans la phase katoite ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en substitution du calcium a été mise en évidence [70].

L'état de l'art qui vient d'être présenté montre le besoin de développer des matériaux minéraux faciles à mettre en œuvre, peu coûteux, capable de piéger sélectivement le strontium (en particulier vis-à-vis du calcium), que ce soit pour des applications de décontamination d'effluents ou pour l'immobilisation du strontium dans les colis de déchets.

Plusieurs études ont été lancées pour évaluer le potentiel des liants phosphatés, sous la forme de « géopolymères acides », obtenus par réaction entre l'acide phosphorique et le métakaolin [72], ou de ciments alumineux additionnés de phosphates ou polyphosphates de sodium [73, 74]. L'un des arguments mis en avant par les auteurs est la très faible solubilité du phosphate de strontium  $\text{SrHPO}_4$  en milieu neutre ou basique.

Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement aux ciments brushitiques qui pourraient présenter plusieurs avantages liés à leur minéralogie, à leur simplicité d'élaboration et à leur domaine de stabilité en milieu neutre ou modérément acide. Un état des connaissances sur ces liants est présenté dans la suite.

## 4. Les ciments brushitiques

Les ciments brushitiques sont des ciments phosphocalciques. Avant de présenter leurs propriétés, il est nécessaire de faire un rappel sur les principaux orthophosphates de calcium.

### 4.1. Solubilité des orthophosphates de calcium en milieu aqueux

Les orthophosphates de calcium sont susceptibles de se dissoudre en milieu aqueux en relâchant les ions constitutifs de leur structure, jusqu'à ce que l'activité de ces derniers atteigne la limite de solubilité. Le Tableau 4 présente les constantes de solubilité dans l'eau pure des principaux orthophosphates de calcium [75]. Les solubilités de ces minéraux, exprimées en mmol/L de calcium dissous dans l'eau pure à 25°C, sont aussi données dans la dernière colonne du tableau et comparées à celles de la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ).

Dans l'eau pure, l'hydroxyapatite présente la solubilité la plus faible. A titre de comparaison, seul le phosphate monocalcique monohydraté (MCPM) présente une solubilité supérieure à la portlandite et la brushite possède une solubilité du même ordre de grandeur que la calcite.

Tableau 4. Solubilité dans l'eau pure à 25°C des principaux orthophosphates de calcium [75]

Composé	Réaction de dissolution	pK <sub>s</sub>	S <sub>(Ca)</sub> (mmol/L)
Phosphate monocalcique monohydraté (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	2.97	320
Brushite (ou phosphate dicalcique dihydraté (DCPD))	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	6.59	$7.77 \times 10^{-1}$
Monétite (ou phosphate dicalcique anhydre (DCPA))	$\text{CaHPO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	6.89	$5.10 \times 10^{-1}$
Phosphate octocalcique (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 8\text{Ca}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 4\text{PO}_4^{3-} + 5\text{H}_2\text{O}$	69.13	$1.19 \times 10^{-1}$
Hydroxyapatite (HA)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	58.52	$6.46 \times 10^{-3}$
Hydroxyapatite déficiente en calcium (CDHA)	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH}) \rightleftharpoons 9\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 5\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	88.39	$3.55 \times 10^{-2}$
Phosphate tricalcique-β (β-TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	58.92	$3.55 \times 10^{-2}$
Phosphate tricalcique-α (α-TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	25.50	$1.72 \times 10^{-1}$
Phosphate tétracalcique monoxyde (TTCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{OH}^-$	44.11	$2.23 \times 10^{-2}$
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	5.19	24.2
Calcite	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8.35	$1.40 \times 10^{-1}$

La stabilité des orthophosphates de calcium en milieu aqueux dépend fortement du pH de la solution. Les ions orthophosphates ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) peuvent réagir avec les protons  $\text{H}^+$  en solution selon les équilibres suivants (Eq (I.10), Eq (I.11) et Eq (I.12)) [75] :





Ainsi, les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  sont présents en majorité en milieu fortement basique ( $\text{pH} > 12.35$ ) alors que l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  prédomine en milieu acide ( $\text{pH} < 2.15$ ). Dans des solutions de pH intermédiaire, les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $7.20 < \text{pH} < 12.35$ ) et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $2.15 < \text{pH} < 7.20$ ) sont majoritaires.

La *Figure 11* représente les isothermes de solubilité des principaux orthophosphates de calcium à  $37^\circ\text{C}$  [76]. Les concentrations totales en calcium et phosphore sont calculées à l'équilibre pour chaque composé en fonction du pH du milieu qui varie entre 3 et 13. Il est important de noter que le phosphate monocalcique monohydraté (MCPM) n'est pas représenté sur la figure car, à un pH supérieur à 3, ce composé est totalement dissous en solution.

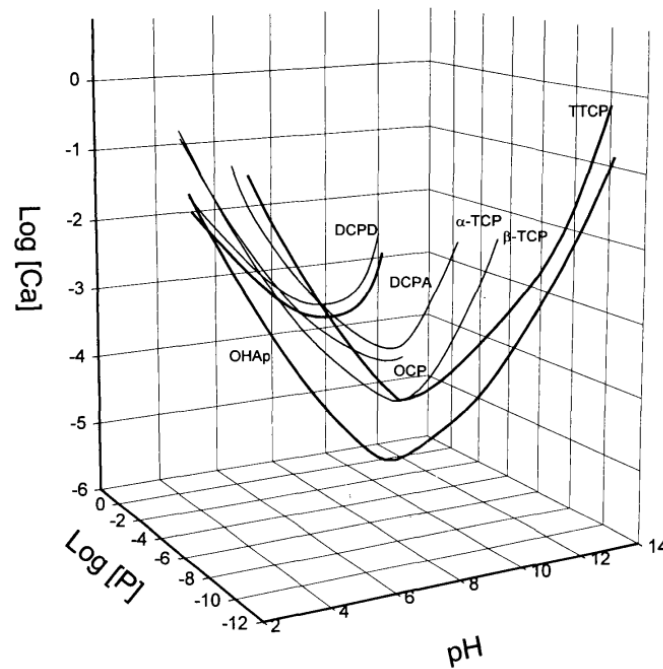


Figure 11. Diagrammes de solubilité de certains orthophosphates de calcium dans le système ternaire  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  à  $37^\circ\text{C}$  [76]

Ces isothermes de solubilité permettent de comparer les stabilités relatives des orthophosphates de calcium à différents pH. Ainsi, il apparaît que l'hydroxyapatite (notée OHAp sur la figure) est le composé le plus stable pour des pH supérieurs à 4.2. Pour des pH inférieurs à cette valeur, la monétite (DCPA) est la phase qui présente la meilleure stabilité. Le phosphate tétracalcique (TTCP) est l'orthophosphate de calcium le plus soluble pour un pH inférieur à 8.5. Aux pH supérieurs à cette valeur, la brushite (DCPD) est le composé le plus soluble.

Ces différents orthophosphates peuvent être utilisés pour élaborer des ciments phosphocalciques, souvent classifiés en ciments apatitiques, octocalciques et brushitiques. C'est à cette dernière famille de liants que nous nous intéressons plus particulièrement dans la suite.

## 4.2. Qu'est-ce qu'un ciment brushitique ?

Les ciments brushitiques sont des ciments phosphocalciques largement étudiés dans le domaine biomédical et plus particulièrement pour le comblement osseux [77–85]. Ils sont obtenus par l'intermédiaire de réactions entre plusieurs précurseurs [86, 87] qui conduisent à la formation de la brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ces ciments font prise en milieu acide car la brushite ne précipite qu'à un  $\text{pH} < 6$  [88].

La brushite se présente sous forme de cristaux monocliniques, de groupe d'espace non centrosymétrique  $Ia$  et de paramètres de maille:  $a = 5.8105 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.1758 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.2337 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.405^\circ$  et  $V = 492.34 \text{ \AA}^3$  [89]. La structure de cette phase s'apparente à un empilement de feuillets corrugués de polyèdres  $\text{CaO}_8$  (en marron) et de tétraèdres  $\text{PO}_4$  (en rouge) portant le proton acide (noté H1 sur la Figure 12), formant des chaînes en zig zag, normales à l'axe b. Les liaisons entre ces chaînes s'effectuent dans l'espace interfeuillelet grâce à des liaisons hydrogène (en jaune sur la Figure 12) associées à deux types de molécules d'eau  $w1$  ( $\text{H3-O5-H2}$ ) et  $w2$  ( $\text{H5-O6-H4}$ ). Dans la brushite, les molécules d'eau  $w1$  et  $w2$  sont non-équivalentes de par leurs angles H-O-H qui sont différents :  $106.6^\circ$  et  $105.4^\circ$  respectivement [89]. A l'intérieur des feuillets, les polyèdres  $\text{CaO}_8$  sont reliés les uns aux autres par des liaisons hydrogène de type ( $\text{O5-H3} \cdots \text{O3}$ ), tandis que les tétraèdres  $\text{PO}_4$  sont reliés grâce aux liaisons de type ( $\text{O1-H1} \cdots \text{O4}$ ). Le Tableau 5 récapitule les différentes liaisons hydrogène inter ou intra-feuillets de la structure.

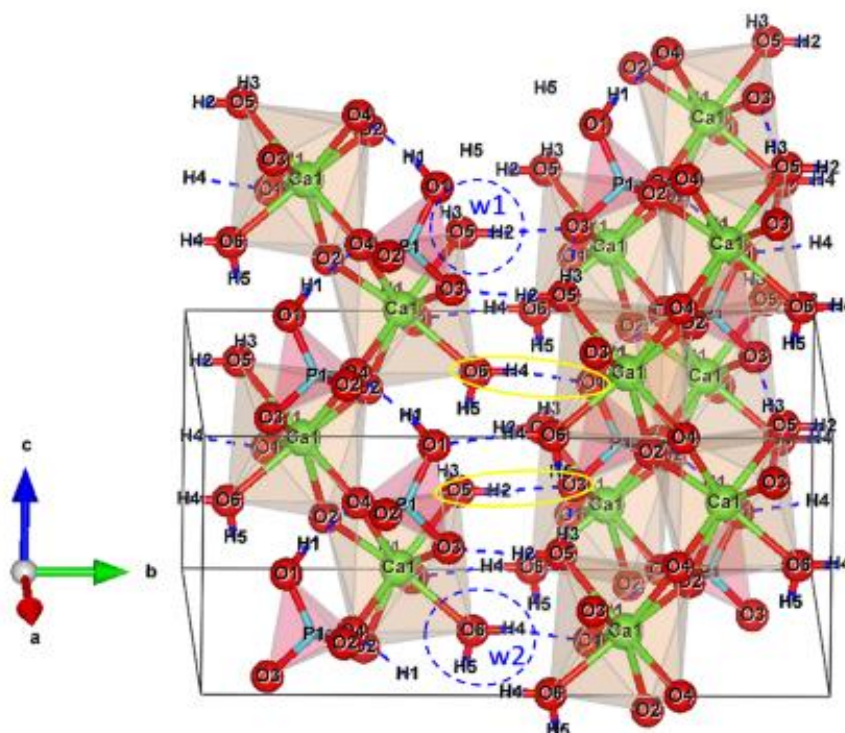


Figure 12. Structure cristalline de la brushite [21], d'après Schofield et al. (2004) [89]

Tableau 5. Liaisons hydrogène inter et intra-feuillet de la structure de la brushite

Liaison hydrogène	
Liaisons intra-feuillet	O1-H1- - -O4
	O3- - -H3-O5(w1)
Liaisons inter-feuillet	O3- - -H2-O5(w1)
	O1- - -H4-O6(w2)

Les ciments brushitiques sont souvent qualifiés de liants « acide-base » [90] car ils mettent en jeu:

- une source phosphatée acide (comme l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  par exemple)
- et une source de calcium de caractère basique (comme l'oxyde de calcium CaO, la wollastonite  $CaSiO_3$ , le phosphate tétracalcique  $(Ca_4O(PO_4)_2)$ , etc.).

Les ciments brushitiques peuvent également contenir des additifs qui permettent de réguler le temps de prise, améliorer les propriétés mécaniques ou l'ouvrabilité de la pâte de ciment [91, 92].

Le Tableau 6 présente les différentes formulations de ciments brushitiques qui sont proposées dans la littérature. Les réactifs utilisés ainsi que les propriétés des matériaux obtenus y sont récapitulés. La formulation mettant en jeu la wollastonite ( $CaSiO_3$ ) et l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) a fait l'objet d'une étude approfondie dans le cadre de la thèse de Laniesse [5]. Ce liant présente en effet plusieurs atouts pour le conditionnement des déchets radioactifs :

- son temps de prise est supérieur à 1 h, et facilement ajustable par ajout de borax ou d'acide borique,
- il développe une résistance mécanique élevée à l'état durci,
- la wollastonite est un minéral naturel beaucoup moins onéreux que les phosphates de calcium préparés à haute température (comme le phosphate tricalcique ( $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ ) ou le phosphate tétracalcique  $(Ca_4O(PO_4)_2)$ ).

Tableau 6. Récapitulatif des formulations des ciments brushitiques décrites dans la littérature

Réactif solide	Solution	Produit réactionnel	Propriétés	Références
MCPM et $\beta$ -TCP	Eau	Brushite	Temps de prise : entre 3 et 20 min Porosité : entre 10 et 30% Résistance à la compression : 12 à 51 MPa (pour des échéances allant de 24 h à 6 j) l/s : de 0.15 à 0.4 Ca/P = 1 Application médicale	[93, 94]
$\beta$ -TCP	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Brushite	Temps de prise : moins de 5 min Résistance à la compression : 1 à 9 MPa (pour des échéances allant de 24 h à 28 j) l/s : de 0.57 à 0.67 Application médicale	[79, 82]
TTCP, MCPM et CaO	Eau	Brushite	Temps de prise : 12 min Résistance à la compression : 5 MPa (pour une échéance de 24 h) Application médicale	[78]
$\beta$ -TCP	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Brushite	Temps de prise : 10 min Porosité : 20% Résistance à la compression : 25 MPa (pour une échéance de 24 h) l/s : 0.44 Application médicale	[81]
HA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Brushite	Temps de prise : 3 min Porosité : 47% Résistance à la compression : 8 MPa (pour une échéance de 24 h) l/s : 0.67 Application médicale	[80]
Wollastonite CaSiO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + cations métalliques	Brushite et silice amorphe	Temps de prise : Supérieur à 1h Porosité : de 15 à 30% Résistance à la compression : 45 à 50 MPa (pour une échéance allant de : 24 h à 28 j) l/s : de 1 à 1.25 Ca/P = 0.9 à 2.5 Application matériaux réfractaires, encapsulation de déchets	[95–98]

MCPM : phosphate monocalcique monohydraté Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O  
 $\beta$ -TCP : phosphate tricalcique  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
TTCP : phosphate tétracalcique monoxyde Ca<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
HA : hydroxyapatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)

### 4.3. Les ciments brushitiques à base de wollastonite

#### 4.3.1. Constituants

Les ciments brushitiques à base de wollastonite (WCB) sont obtenus par le simple mélange à température ambiante de la wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>) et d'une solution d'acide phosphorique [99, 100].

➤ La wollastonite

La wollastonite est un métasilicate naturel de formule  $\text{CaSiO}_3$ . Cette phase est théoriquement composée de 48.3% massique de  $\text{CaO}$  et de 51.7% de  $\text{SiO}_2$ , mais elle contient généralement des impuretés telles que le fer, le magnésium, le sodium ou l'aluminium, au sein de sa structure en substitution du calcium. La wollastonite existe sous différents polymorphes, mais les plus courants sont la wollastonite-1T et la wollastonite-2M [101, 102]. Ces dernières cristallisent respectivement dans les systèmes triclinique et monoclinique. Le Tableau 7 donne les paramètres de maille de ces deux polymorphes. Dans le cadre de cette thèse, la wollastonite utilisée cristallise dans le système triclinique.

Tableau 7. Paramètres de maille des deux principaux polymorphes de la wollastonite [101]

Paramètres	Wollastonite-1T	Wollastonite-2M
Réseau de Bravais	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P -1	P 2 <sub>1</sub> /a
a (Å)	7.9258	15.424
b (Å)	7.3202	7.324
c (Å)	7.0653	7.0692
$\alpha$	90.055°	90°
$\beta$	95.217°	95.371°
$\gamma$	103.426°	90°

La Figure 13 présente la structure de la wollastonite-1T. Celle-ci est caractérisée par la présence de chaînes de tétraèdres de silicates (en bleu) orientées selon l'axe b et connectées les unes aux autres grâce à des atomes de calcium en coordinence 8 (polyèdres en gris).

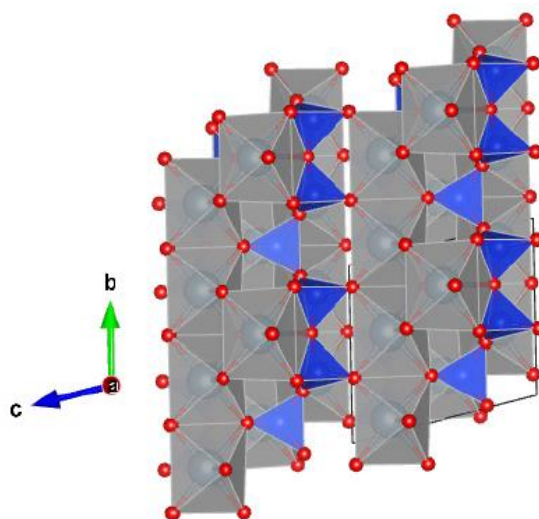


Figure 13. Structure cristalline de la wollastonite-1T, les sphères en rouge représentent les atomes d'oxygène, les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont représentés en bleu et les polyèdres  $\text{CaO}_8$  en gris [102]

En cas de contact prolongé avec l'air, la wollastonite peut se carbonater pour former de la calcite selon l'équation (Eq (I.13)) [103] :



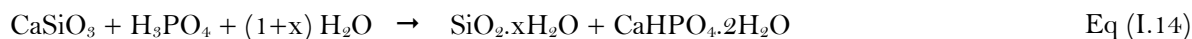
La présence de la calcite dans la wollastonite peut avoir un effet important sur la résistance mécanique de la pâte de ciment durcie. En effet, lors du gâchage avec la solution d'acide phosphorique, la calcite se dissout et libère du dioxyde de carbone qui génère une macroporosité dans le matériau durci et dégrade ses propriétés mécaniques.

➤ La solution de gâchage

La solution de gâchage qui est utilisée pour la synthèse des pâtes WCB est une solution d'acide phosphorique concentrée pouvant contenir des espèces boratées [7, 98, 104] ainsi que des cations métalliques (tels que  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ) [98, 99, 105]. Laniessse a précisé le rôle de ces ajouts et a proposé un domaine de compositions de la solution de gâchage permettant d'obtenir un matériau avec des propriétés satisfaisantes pour une application en tant que matrice de conditionnement [98, 106]. Les principales conclusions de ce travail seront rappelées dans la dernière partie de ce chapitre.

#### 4.3.2. Processus d'hydratation

Selon Mosselmans *et al.* [97], l'hydratation d'un ciment brushitique à base de wollastonite procède par dissolution-précipitation et la nature des produits formés dépend principalement du rapport molaire Ca/P initial du liant. Lorsque ce rapport est compris entre 1 et 2.6, les principaux produits formés sont la brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et la silice amorphe (Eq (I.14)) [97] :



Au cours de l'hydratation, le pH de la solution interstitielle évolue : il passe d'une valeur inférieure à 1 au moment du gâchage à une valeur voisine de 7 après la prise du ciment [97].

Les travaux menés par Laniessse *et al.* [7] sur un liant commercial de rapport Ca/P égal à 1.24 et de rapport l/s égal à 1.25 ont permis de compléter ces résultats. La pâte de ciment a été préparée en mélangeant la wollastonite avec une solution d'acide phosphorique ( $[\text{P}] = 9.3 \text{ mol/L}$ ) contenant de l'aluminium ( $[\text{Al}^{3+}] = 1.6 \text{ mol/L}$ ), du zinc ( $[\text{Zn}^{2+}] = 1.5 \text{ mol/L}$ ) et du borax ( $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}] = 0.15 \text{ mol/L}$ ). L'hydratation du liant a lieu en plusieurs étapes récapitulées sur la *Figure 14*. La dissolution incongruente de la wollastonite conduit à la formation de silice amorphe. En complément, plusieurs phases phosphatées précipitent :

- du phosphate monocalcique monohydraté (MCPM) ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) qui se forme transitoirement lors des premiers instants après le gâchage,
- de la brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) qui commence à précipiter lorsque le MCPM se déstabilise ( $\text{pH} > 3$ ),

- et un aluminophosphate de calcium et de zinc amorphe qui précipite dans les premières minutes qui suivent le gâchage, puis s'enrichit en calcium au long de l'hydratation du ciment. Des analyses par RMN du  $^{31}\text{P}$  et de  $^{27}\text{Al}$  ont montré que [5] :
  - o cette phase ne possède qu'un seul type de sites pour l'aluminium et 3 pour le phosphore ;
  - o l'aluminium est en coordinence 6 et est couplé à 4 noyaux phosphore ;
  - o pour deux des sites du phosphore, un couplage avec les protons est observé ;
  - o la phase aluminophosphate ne contient pas d'espèces pyrophosphate.

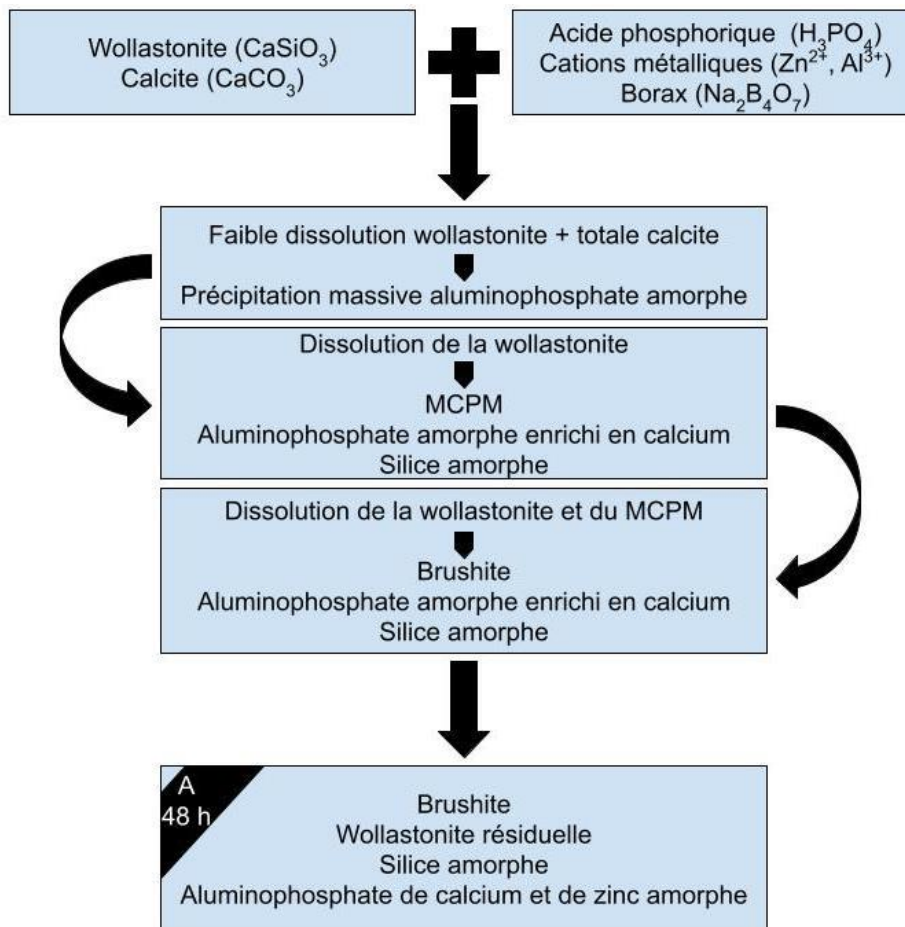


Figure 14. Récapitulatif du processus d'hydratation d'un ciment brushitique à base de wollastonite [7]

La *Figure 15* présente la microstructure du liant commercial âgé de 48 h, telle qu'observée au microscope électronique à balayage sur section polie. Les cartographies élémentaires réalisées sur cet échantillon permettent de distinguer la présence de silice amorphe (en vert), de wollastonite résiduelle (en orange) et d'un produit uniformément réparti dans l'échantillon contenant du phosphore, de l'aluminium, du calcium et du zinc, et identifié comme un aluminophosphate de calcium et de zinc amorphe [5].

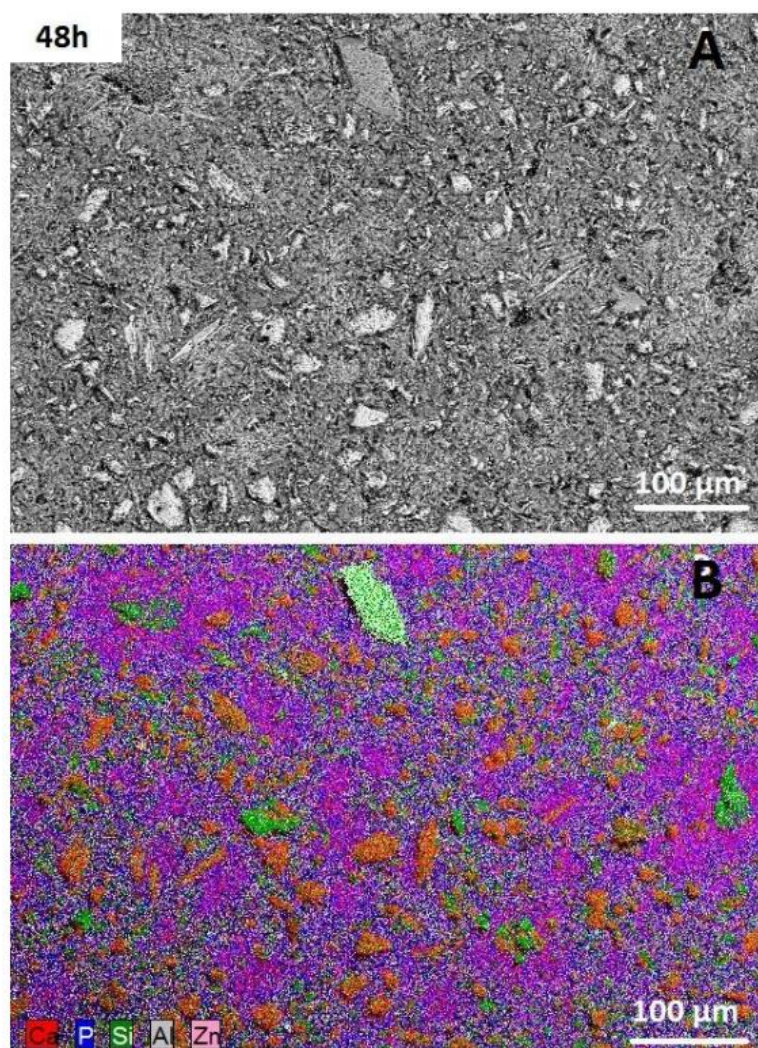


Figure 15. Image MEB d'une section polie du liant commercial âgé de 48h, A : image en électrons rétrodiffusés et B : cartographie élémentaire en Al, Ca, P, Zn et Si [5]

#### 4.3.3. Propriétés du matériau durci

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus sur le liant commercial dont le processus d'hydratation a été décrit dans le paragraphe précédent [5].

##### ➤ Porosité

La porosité totale des pâtes WCB a été mesurée par porosimétrie à l'eau, sur des échantillons âgés de 28 à 365 jours et conservés en sac scellé à température ambiante. Elle est de l'ordre de 30% quel que soit l'âge de l'échantillon [5]. A titre de comparaison, cette valeur est comparable à celle d'une pâte de ciment Portland (30.3%) de rapport eau/ciment égal à 0.35 [107].

Par ailleurs, la porosité est multi-échelle. Elle est constituée d'une macroporosité liée à la décomposition de la calcite en milieu acide et d'une mésoporosité qui s'affine jusqu'à l'âge de 180 jours [5].



➤ Résistance mécanique

La stabilité des matrices cimentaires destinées à l'inertage des déchets nucléaires est généralement examinée pour différents modes de conservation à température ambiante : en sac scellé, sous air, sous eau ou sous « eau cimentaire ». Cette dernière est une solution alcaline en équilibre avec une pâte de ciment Portland, qui est représentative d'une solution susceptible de resaturer la matrice WCB dans un site de stockage de déchets.

Il apparaît que la résistance à la flexion des pâtes de ciment WCB reste stable entre 28 jours et 365 jours quelles que soient les conditions de stockage et atteint environ 8 MPa (Figure 16) [5]. De même, la résistance à la compression ne présente pas d'évolution significative après 28 jours mais elle dépend des conditions de cure. Les résistances maximales ( $\sim 50$  MPa) et minimale ( $\sim 36$  MPa) sont respectivement obtenues lors de cures sous air et sous eau. Ce résultat pourrait suggérer que les forces capillaires jouent un rôle important dans la cohésion du matériau. Il est à noter que les valeurs de résistance obtenues excèdent dans tous les cas les valeurs minimales requises (8 MPa ou 20 MPa selon que le déchet est considéré comme homogène ou hétérogène) pour l'acceptation de colis de déchets cimentés dans un site de stockage de surface [108].

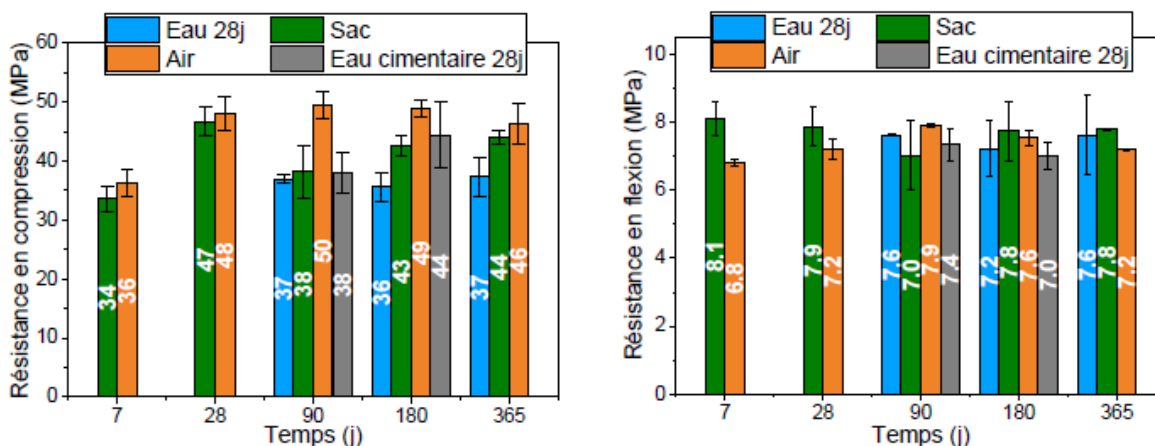


Figure 16. Evolution en fonction du temps des résistances en compression (à gauche) et en flexion (à droite) de pâtes de ciment brushitique conservées dans différentes conditions [5]

#### 4.3.4. La composition de la solution de gâchage : un levier pour l'optimisation des formulations

La solution de gâchage est composée d'acide phosphorique dans lequel sont dissous un composé boraté (borax ou acide borique) et des cations métalliques ( $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ). Chacun de ces éléments influe sur l'hydratation du ciment et les propriétés finales du matériau durci.

Laniese a étudié l'effet de ces espèces (bore ou cations métalliques) séparément les unes des autres avant d'examiner l'influence conjointe du bore et de l'aluminium [98].

Le bore permet de retarder la prise du ciment et de diminuer l'auto-échauffement du matériau au cours de l'hydratation. En revanche, le matériau obtenu possède des propriétés mécaniques médiocres.

Les cations métalliques sont, quant à eux, des accélérateurs de prise. Ils conduisent à la formation de deux produits d'hydratation supplémentaires : la scholzite ( $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  un phosphate de calcium et de zinc cristallisé) en présence de zinc et un aluminophosphate de calcium amorphe en présence d'aluminium. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration initiale d'aluminium dans la solution de gâchage conduit à un gain de résistance mécanique très important du matériau durci.

L'ajout simultané d'aluminium et de bore à la solution de gâchage s'avère donc nécessaire pour éviter une prise trop rapide du liant tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques à l'état durci. L'augmentation de la concentration en aluminium à concentration en bore constante favorise la précipitation de l'aluminophosphate de calcium amorphe au détriment de la brushite (*Figure 17*). Plus la quantité de phase amorphe formée est élevée, plus la mésoporosité s'affine et plus la résistance finale en compression est élevée (*Figure 18*). Il semble donc que cette phase participe de manière très importante à la consolidation du matériau.

Une étude par plan d'expériences [5, 98] a permis de proposer un domaine de compositions pour la solution de gâchage ( $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 9 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{Al}^{3+}] = 1.8 \text{ à } 2.5 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{B}] = 0.2 \text{ à } 0.6 \text{ mol/l}$ ) conduisant à un matériau avec les propriétés recherchées pour une application au conditionnement de déchets (temps de prise compris entre 4 et 48 h, résistance en compression supérieure à 30 MPa, flux de chaleur maximal inférieur à 5 mW/g).

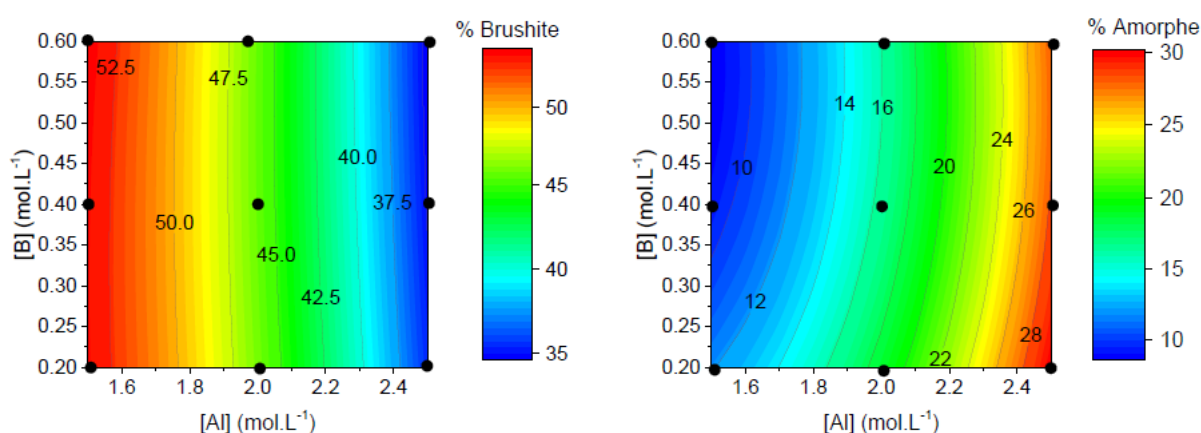


Figure 17. Evolution des fractions massiques de brushite et de phase amorphe après 28 j au sein des pâtes de ciment ( $\text{Ca/P} = 1.24$  et  $l/s = 0.76 \text{ ml/g}$ ) conservées en sac scellé [5]

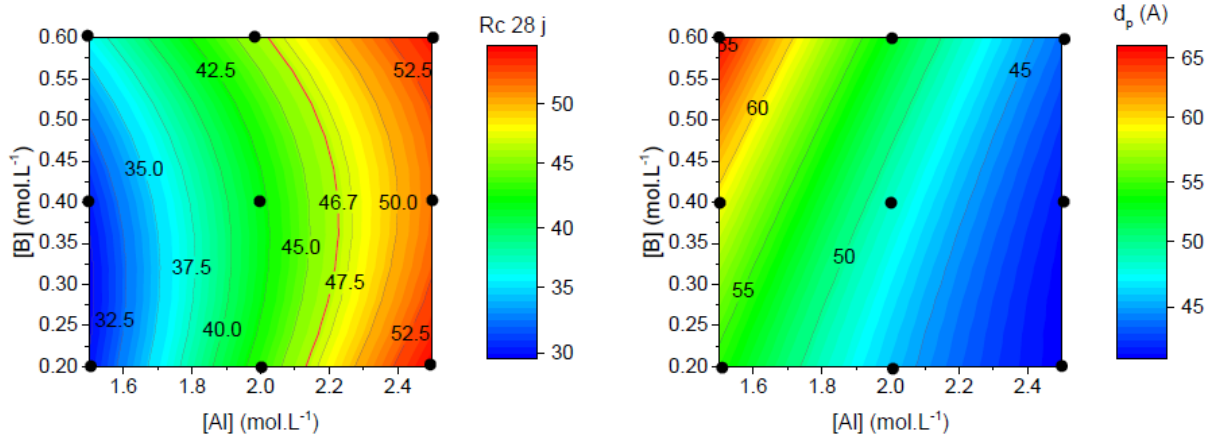


Figure 18. Evolution de la résistance mécanique (MPa) et du diamètre moyen des mésopores (Å) après 28 j au sein des pâtes de ciment ( $\text{Ca/P} = 1.24$  et  $l/s = 0.76$  ml/g) conservées en sac scellé [5]

#### 4.4. Rétention du strontium dans une pâte de ciment brushitique à base de wollastonite

La phase hydratée principale des ciments WCB, la brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) possède une structure cristalline assez flexible permettant une substitution aisée des cations  $\text{Ca}^{2+}$  par d'autres cations divalents dont le strontium [6, 109–113]. Alkhraisat *et al.* ont ainsi mis au point un ciment brushitique partiellement substitué en strontium pour le traitement de l'ostéoporose, en ajoutant 10 % massique de chlorure de strontium ( $\text{SrCl}_2$ ) dans la préparation de la pâte [6].

Laniesse a montré par ailleurs que le strontium est capable de s'insérer dans la structure de la brushite par substitution du calcium lorsque le rapport  $\text{Sr/Ca}$  est inférieur ou égal à 30 % (mol/mol). Pour des rapports supérieurs à 50 %, un phosphate de strontium ( $\text{SrHPO}_4$ ) précipite [5].

Quelques essais de décontamination d'une solution aqueuse contenant du strontium par une pâte de ciment broyée ont été réalisés et ont conduit à une isotherme sorption de type S indiquant la présence de plusieurs mécanismes de piégeage qui restent à élucider [5]. Avec la granulométrie utilisée ( $< 100 \mu\text{m}$ ), la cinétique de piégeage s'est avérée lente quel que soit le rapport sorbant/solution étudié (compris entre 1 et 20 g/L), avec un temps d'équilibrage supérieur à 7 j. Enfin, un coefficient de distribution ( $R_d$ ) maximal de 6000 mL/g a été obtenu, ce qui constitue une valeur intéressante compte tenu de la concentration de strontium relativement élevée dans la solution étudiée (0.3 ppm). L'influence d'ions compétiteurs reste cependant à préciser.

Signalons enfin trois essais exploratoires de lixiviation par l'eau déminéralisée d'un monolithe de pâte de ciment WCB gâchée avec une solution contenant du nitrate de strontium à 1 g/L [5]. Ils ont permis d'obtenir un coefficient de rétention du strontium de 12000 mL/g, soit une valeur plus de 100 fois

supérieure à celle obtenue dans les mêmes conditions avec une pâte de ciment Portland. Le test réalisé, non normalisé, rend cependant difficile la comparaison avec d'autres matériaux.

## 5. Bilan, problématique et objectifs de la thèse

Le strontium  $^{90}\text{Sr}$  est un isotope radioactif (émetteur  $\beta^-$ ) de période radioactive égale à 29 ans. C'est un sous-produit de la fission de  $^{235}\text{U}$  qui peut se retrouver dans les effluents issus du fonctionnement des centrales nucléaires, du traitement du combustible, des opérations d'assainissement-démantèlement mais aussi des accidents nucléaires (tel que Fukushima-Daiichi). À cause de sa radiotoxicité, il fait partie des constituants les plus dangereux des effluents contaminés.

Un traitement de décontamination est nécessaire afin de réduire le volume de déchets radioactifs et permettre la réutilisation ou le rejet dans l'environnement de ces effluents. Différents procédés peuvent être employés :

- évaporation partielle de l'eau des effluents contaminés,
- traitement chimique visant à coprécipiter les radionucléides puis à les concentrer par filtration,
- percolation de l'effluent au travers d'une colonne d'adsorbant piégeant les radionucléides.

Pour cette dernière approche, le CEA étudie depuis plusieurs années des adsorbants inorganiques présentant une bonne résistance mécanique, chimique et thermique en milieu agressif et stables sous irradiation. Plusieurs familles de matériaux (argiles, zéolithes, titanates ou silico-titanates) apparaissent comme de bons candidats pour la décontamination du strontium en milieu neutre ou basique. Cependant, ils perdent leur efficacité en milieu acide ( $\text{pH} < 5$ ) mais aussi en présence d'ions compétiteurs du strontium comme le calcium.

Après l'étape de décontamination des effluents, il est indispensable de conditionner les déchets obtenus. Le conditionnement permet de placer les déchets ultimes sous forme monolithique, stable et confinante avant de les envoyer en centre de stockage. Le procédé couramment utilisé pour les déchets de faible et moyenne activité est la cimentation. Néanmoins, dans les matrices cimentaires conventionnelles à base de ciment Portland, le strontium reste relativement mobile et peut donc être lixivié.

Qu'il s'agisse de l'épuration d'effluents contaminés en strontium ou du confinement dans une matrice cimentaire, le besoin apparaît donc de développer des matériaux minéraux permettant de piéger plus sélectivement le strontium.

Les ciments brushitiques à base de wollastonite dont la solution de gâchage est composée d'acide phosphorique, de borax et de cations métalliques (tels que l'aluminium ou le zinc) possèdent plusieurs atouts :

- la structure cristalline assez flexible de la brushite, le principal produit cristallisé des réactions d'hydratation, qui permet de substituer une fraction du calcium qu'elle contient par du strontium,
- leur facilité d'élaboration, par simple mélange à température ambiante d'une poudre et d'une solution,
- le faible coût des matières premières,
- le caractère acide de leur solution de gâchage, qui pourrait en faire des candidats intéressants pour le traitement ou le conditionnement d'effluents acides.

Par ailleurs, que ce soit pour des applications en colonne d'adsorbants minéraux ou en tant que matrice de conditionnement, il est très important de déterminer la stabilité du matériau sous irradiation. Le strontium étant un émetteur  $\beta$  à 100 %, il est pertinent d'étudier le comportement d'une pâte de ciment brushitique ou de ses phases constitutives sous irradiation électronique. Pour un dimensionnement typique de colonne de décontamination, les doses reçues par le matériau peuvent atteindre des valeurs de l'ordre du GGy. En outre, dans un site de stockage de déchets radioactifs, le strontium peut se trouver en mélange avec d'autres émetteurs  $\alpha$  ou  $\beta$ - $\gamma$ . La dose intégrée par une matrice de conditionnement de déchets de faible ou moyenne activité pendant sa durée de vie est généralement de l'ordre du MGy. Il est donc également important d'investiguer l'influence de la nature du rayonnement ionisant sur la stabilité d'une pâte de ciment brushitique.

Ce premier chapitre met en évidence que de nombreuses questions restent posées quant à l'applicabilité des pâtes WCB pour le piégeage/confinement du strontium.

- Il a été montré qu'il est possible de modifier la composition des pâtes de ciment hydratées en jouant sur celle de la solution de gâchage. L'augmentation de la concentration en aluminium tend en particulier à favoriser la précipitation d'un aluminophosphate de calcium amorphe au détriment de la brushite et à améliorer les performances mécaniques.
  - ✚ Comment ces différentes phases contribuent-elles à la rétention du strontium ?
  - ✚ Quels sont les mécanismes mis en jeu ?
  - ✚ Existe-t-il une composition optimale du liant permettant de maximiser le piégeage du strontium ?
  - ✚ Quelles sont les performances de la pâte de ciment WCB par rapport aux autres adsorbants minéraux connus du strontium ?
  - ✚ La pâte de ciment brushitique est-elle stable sous irradiation électronique ?

- Comme mentionné précédemment, le strontium-90 est un radionucléide qui demeure relativement labile dans les matrices silico-calciques.
  - ✚ Les pâtes de ciment WCB permettent-elles d'améliorer le confinement du strontium ?
  - ✚ Quels sont les mécanismes qui régissent la lixiviation du strontium contenu dans ces matrices ?
  - ✚ Quels sont les mécanismes d'endommagement d'une pâte de ciment brushitique ou de ses phases constitutives, en particulier la brushite, sous irradiation gamma ?

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse visent à apporter des éléments de réponse à ces différentes questions.

La *Figure 19* présente un schéma de la démarche adoptée dans la suite de ce mémoire, structurée en 4 chapitres abordant successivement les problématiques suivantes : minéralogie des matériaux d'étude (chapitre 2), rétention du strontium par des pâtes de ciment WCB broyées ou par certaines de leurs phases (chapitre 3), confinement du strontium par des éprouvettes de pâtes de ciment WCB lors d'une lixiviation par l'eau pure (chapitre 4), comportement sous irradiation gamma ou électronique d'une pâte de ciment WCB ou de la brushite (chapitre 5).

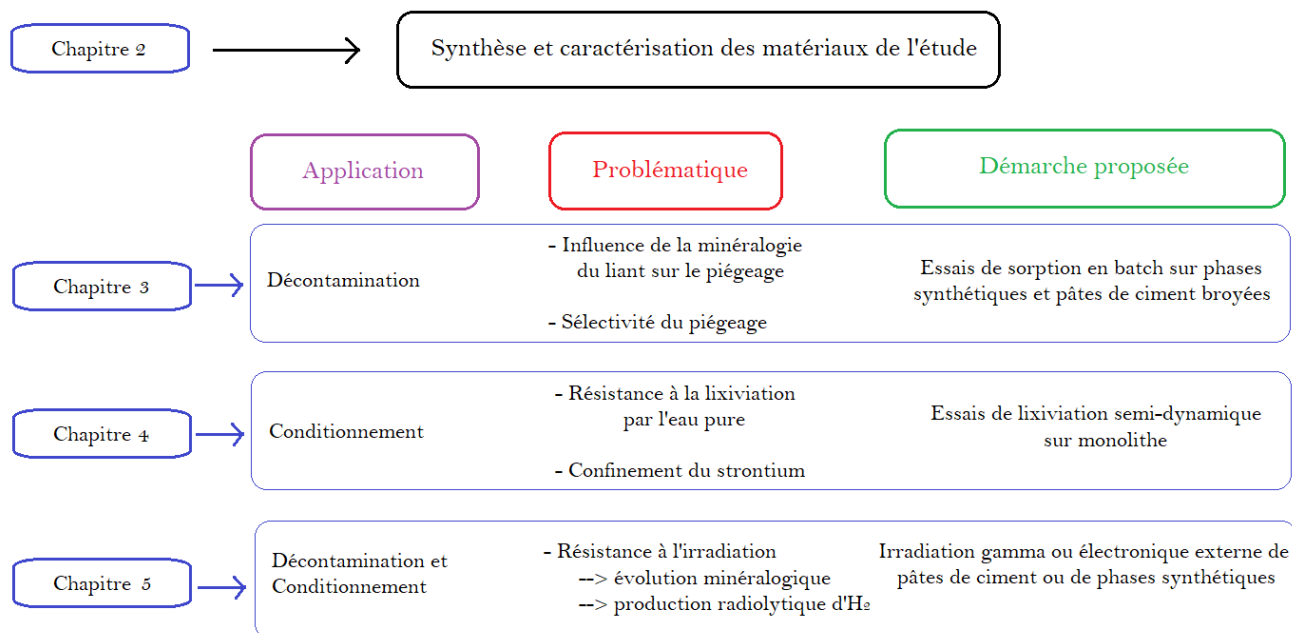


Figure 19. Démarche adoptée pour la suite de l'étude

## **Chapitre 2**

### Matériaux d'étude





Chapitre 2	Matériaux d'étude .....	41
1.	Préparation des matériaux d'étude .....	46
1.1.	Phases cimentaires.....	46
1.2.	Pâtes de ciment.....	46
1.2.1.	Pâtes de ciment brushitique.....	46
1.2.2.	Pâte de ciment Portland .....	48
2.	Méthodes de caractérisation des solides étudiés .....	49
2.1.	Caractérisations physiques .....	49
2.1.1.	Distribution granulaire.....	49
2.1.2.	Mesure de surface spécifique .....	50
2.2.	Caractérisations minéralogiques .....	50
2.2.1.	Analyse élémentaire.....	50
2.2.2.	Diffraction des rayons X .....	50
2.2.3.	Analyse thermogravimétrique .....	52
2.2.4.	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	52
2.3.	Caractérisations microstructurales.....	59
2.4.	Récapitulatif de la démarche expérimentale adoptée .....	60
3.	Caractérisation des phases cimentaires .....	61
3.1.	Wollastonite.....	61
3.2.	Brushite .....	62
3.3.	Pyrophosphate de calcium amorphe.....	67
4.	Caractérisation des pâtes de ciment .....	68
4.1.	Pâte de ciment Portland.....	68
4.2.	Pâtes de ciment brushitique .....	70
4.2.1.	Caractérisations minéralogiques .....	70
4.2.2.	Caractérisations microstructurales.....	85
4.2.3.	Caractérisations granulaires.....	87
5.	Bilan.....	89



Dans le chapitre 1, l'intérêt des ciments brushitiques à base de wollastonite pour le traitement et le conditionnement des déchets contaminés en  $^{90}\text{Sr}$  a été souligné. Les données de la littérature mettent en évidence le caractère polyphasique de ces matériaux et la possibilité de moduler leur assemblage minéralogique en jouant sur la composition de la solution de gâchage.

L'un des objectifs de ce travail de thèse est de formuler un matériau avec des propriétés optimisées vis-à-vis du piégeage du strontium. Pour cela, il est nécessaire de comprendre le rôle joué par les différentes phases qui le constituent sur la rétention de cet élément. Des études sont donc menées sur des phases cimentaires synthétiques ainsi que sur des pâtes de ciment préparées à partir de solutions d'acide phosphorique contenant des concentrations variables en aluminium et/ou en bore. Ce chapitre présente les caractéristiques physico-chimiques des différents systèmes investigués.

## 1. Préparation des matériaux d'étude

### 1.1. Phases cimentaires

Les phases cimentaires étudiées sont :

- la wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ), fournie par la société Sulitec sous le nom de Fotimine A ;
- la brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), fournie par la société Accros Organics ;
- et un pyrophosphate de calcium amorphe synthétisé au laboratoire. Nous verrons dans le chapitre 5 que cette phase se forme sous irradiation électronique de la brushite. Le pyrophosphate a été synthétisé selon le protocole proposé par Slater *et al.* (2011) [114] et représenté sur la *Figure 20*. Une solution de 200 mL de pyrophosphate de potassium ( $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) à 0.2 mol/L est ajoutée progressivement pendant 1 min à une solution de même volume de nitrate de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) à 1 mol/L sous agitation. Un précipité se forme instantanément. Il est récupéré immédiatement après l'addition complète du pyrophosphate de potassium par filtration sous vide à 0.45  $\mu\text{m}$ , puis rincé à l'eau pure puis à l'isopropanol et séché à température ambiante et à 20% d'humidité relative jusqu'à masse constante.

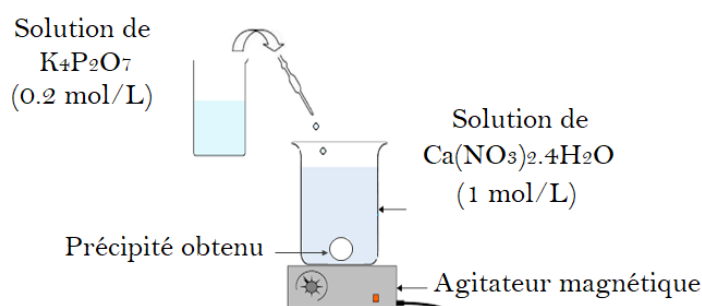


Figure 20. Dispositif expérimental pour la synthèse du pyrophosphate de calcium amorphe

Ces différentes phases ont fait l'objet d'un ensemble de caractérisations physico-chimiques présentées dans la suite.

### 1.2. Pâtes de ciment

#### 1.2.1. Pâtes de ciment brushitique

Dans le cadre de ce travail, des pâtes de ciment brushitique ont été préparées à partir de différentes solutions de gâchage, dans l'objectif de moduler leur assemblage minéralogique à l'état durci, et de déterminer les propriétés de rétention du strontium qui en résultent.

Nous avons vu en effet dans le premier chapitre que ces pâtes de ciment peuvent être obtenues par simple mélange à température ambiante d'une poudre, la wollastonite, avec une solution d'acide

phosphorique contenant des cations métalliques (tels que l'aluminium ou le zinc) et du bore. Les propriétés physico-chimiques des pâtes de ciment brushitique sont impactées par la composition de la solution de gâchage. Dans ce travail, l'influence des concentrations en aluminium (apporté par la dissolution d'aluminium métallique pulvérulent) et en bore (apporté par ajout de borax) est plus particulièrement étudiée.

Trois solutions de gâchage sont ainsi préparées (*Figure 21*) : la première contenant de l'acide phosphorique (à 9 mol/L) et de l'aluminium (à 2.5 mol/L), la deuxième contenant de l'acide phosphorique et du bore (à 0.2 mol/L) et la troisième contenant les trois substances. Les pâtes de ciment correspondantes sont notées respectivement : « P9M Al2.5M », « P9M B0.2M » et « P9M Al2.5M B0.2M ».

Le choix de ces concentrations en acide phosphorique, en aluminium et en bore s'appuie sur les conclusions du travail mené par Laniesse [5] qui a permis de définir des gammes de valeurs acceptables pour produire des matériaux présentant des propriétés acceptables pour l'inertage de déchets.

- La concentration en acide phosphorique de 9 mol/L, représente un bon compromis pour éviter une prise trop rapide du liant tout en garantissant un taux de réaction élevé de la wollastonite [5].
- L'augmentation de la concentration en aluminium accroît la résistance finale du matériau durci. La valeur de 2.5 mol/L sélectionnée est proche de la limite de solubilité de l'aluminium dans la solution d'acide phosphorique.
- Le bore retarde la prise du liant et réduit le flux de chaleur maximal atteint au cours de l'hydratation du ciment.
- Le bore a principalement un effet retardateur de prise et réduit le flux de chaleur maximal atteint au cours de l'hydratation du ciment. Les concentrations optimales établies par Laniesse sont comprises entre 0.2 et 0.6 mol/L [5].

Solution n°1	$H_3PO_4$ (9 mol/L)	Al (2.5 mol/L)	
Solution n°2	$H_3PO_4$ (9 mol/L)	B (0.2 mol/L)	
Solution n°3	$H_3PO_4$ (9 mol/L)	Al (2.5 mol/L)	B (0.2 mol/L)

Figure 21. Composition des solutions de gâchage étudiées

Les formulations des trois pâtes de ciment élaborées à partir de ces solutions de gâchage sont répertoriées dans le Tableau 8. La phase solide utilisée est la poudre de wollastonite commerciale

(Fotimine A) fournie par la société Sulitec, déjà sélectionnée pour l'étude sur les phases prises séparément les unes des autres.

Le liant brushitique commercial qui a fait l'objet d'une étude approfondie dans la thèse de Laniessé [5] ; et dont la solution de gâchage contient du zinc en plus de l'aluminium, est également étudié (Tableau 8). Ses propriétés de rétention du strontium seront comparées à celles des pâtes de ciment formulées au laboratoire. Dans la suite, cette pâte de ciment est notée : « PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M ».

Tableau 8. Données de formulation des pâtes de ciment brushitique étudiées

Composition de la solution de gâchage	Rapport liquide/solide	Wollastonite (g)	Solution de gâchage	Ca/P
$[H_3PO_4] = 9 \text{ M}$ $[Al] = 2.5 \text{ M}$	0.76 mL/g	100	76 mL	1.25
$[H_3PO_4] = 9 \text{ M}$ $[B] = 0.2 \text{ M}$	0.76 mL/g	100	76 mL	1.25
$[H_3PO_4] = 9 \text{ M}$ $[Al] = 2.5 \text{ M}$ $[B] = 0.2 \text{ M}$	0.76 mL/g	100	76 mL	1.25
Pâte commerciale $[H_3PO_4] = 9.3 \text{ M}$ $[Al] = 1.6 \text{ M}$ $[Zn] = 1.5 \text{ M}$ $[B] = 0.6 \text{ M}$	1.25 (rapport massique)	100	125 g	1.25

La préparation de toutes les pâtes de ciment étudiées s'effectue par mélange de la wollastonite et de la solution de gâchage à température ambiante. Le malaxage s'effectue pendant 15 minutes à l'aide d'un agitateur Heidolph RZR 2102 équipé d'une pale de type ancre de 45 mm maintenue en rotation à 250 tours par minutes. Les pâtes sont ensuite coulées dans des flacons de 30 mL en polypropylène. Ces derniers sont fermés hermétiquement puis stockés à température ambiante ( $21 \pm 2^\circ\text{C}$ ) en sac scellé.

### 1.2.2. Pâte de ciment Portland

Pour comparer les propriétés des liants brushitiques à ceux de matériaux plus traditionnels utilisés pour l'inertage de déchets, une pâte de ciment Portland de rapport massique eau/ciment de 0.4 est préparée. Elle constituera dans la suite le matériau de référence. Le ciment utilisé, fourni par Vicat (usine de Saint Egrève), possède la référence normalisée CEM I 52.5N PM-ES-CP2. Sa composition minéralogique est donnée dans le Tableau 9.

Tableau 9. Composition chimique du ciment Portland utilisé

	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	Autres (dont sulfates)
Teneur (%)	60.7	17.2	2.7	14.1	5.3

Le Tableau 10 donne les masses à peser pour préparer 1 L de matériau.

Tableau 10. Données de formulation de la pâte de ciment Portland

Solution de gâchage	eau/ciment	Masse (CEM I 52.5N PM-ES-CP2) (g)	Masse (eau déminéralisée) (g)
eau déminéralisée	0.4	1416.8	566.7

La pâte de ciment Portland est préparée selon le même protocole que les pâtes de ciment brushitique.

## 2. Méthodes de caractérisation des solides étudiés

Un ensemble de techniques est utilisé pour caractériser les différentes phases cimentaires étudiées ainsi que la fraction solide des pâtes de ciment. Dans ce dernier cas, des arrêts d'hydratation sont effectués à 28 jours par la méthode de déplacement de solvant [115]. Pour cela, les pâtes sont broyées manuellement dans l'isopropanol, puis filtrées sous vide à  $0.45 \mu\text{m}$  et lavées à trois reprises à l'isopropanol. Les poudres sont ensuite séchées à l'étuve à  $38^\circ\text{C}$  pendant 24h afin d'évaporer l'alcool résiduel. Ce protocole de séchage ne modifie pas la minéralogie des pâtes de ciment [5]. Les échantillons sont finalement broyés manuellement dans un mortier à une granulométrie inférieure à  $80 \mu\text{m}$  (refus nul au tamis de  $80 \mu\text{m}$ ) puis stockés dans des flacons hermétiquement fermés, à l'abri de l'humidité.

### 2.1. Caractérisations physiques

#### 2.1.1. Distribution granulaire

La distribution granulaire des poudres est analysée par granulométrie laser avec un appareil Mastersizer 3000 (Malvern Instruments) dont la gamme de mesure est comprise entre 10 nm et 2 mm en voie humide. L'échantillonneur (référéncé MSX 17) permet de disperser la poudre dans le solvant (qui est l'eau déminéralisée dans le cadre de cette étude) sous ultrasons afin de désagréger les particules. Les résultats donnés dans la suite sont des moyennes sur 10 mesures.

### 2.1.2. Mesure de surface spécifique

La surface spécifique (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) est évaluée pour chaque matériau de l'étude par la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Pour cela, une masse connue (entre 0.3g et 0.6g) de poudre est préalablement dégazée sous vide à  $90^\circ\text{C}$  pendant 72 h à 96 h. La surface spécifique est ensuite calculée à partir des quantités d'azote ( $\text{N}_2$ ) adsorbées pour des pressions relatives  $P/P_0$  allant de  $5 \cdot 10^{-6}$  à 0.99. L'appareillage utilisé (Micromeritics ASAP 2020) est équipé de deux postes de dégazage et d'un poste d'analyse. Les analyses sont réalisées à la température d'ébullition de l'azote liquide ( $77 \text{ K}$ ) sous pression atmosphérique.

## 2.2. Caractérisations minéralogiques

### 2.2.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des phases cimentaires et de la fraction solide des pâtes de ciment est réalisée par fluorescence X (appareil S8 Tiger de la société Bruker). Au préalable, un mélange constitué de 0.5 g de poudre et de 9.5 g de fondant (34% de métaborate de lithium + 66% de tétraborate de lithium) est porté à  $1200^\circ\text{C}$ . Après refroidissement du verre fondu, ses teneurs en Ca, P, Si, Al et Zn sont déterminées par fluorescence X avec une incertitude de l'ordre de 10%.

### 2.2.2. Diffraction des rayons X

L'analyse des phases cristallines est réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre sur des diffractomètres de laboratoire, en réflexion (montage Bragg-Brentano de type  $\theta/\theta$ ).

Deux procédures expérimentales sont à distinguer selon le type d'échantillon étudié :

- cas n°1 : pâtes de ciment ou phases cimentaires (wollastonite, brushite ou pyrophosphate de calcium amorphe) brutes avant sorption
- cas n°2 : pâtes de ciment ou phases pures mises en contact avec des solutions de nitrate de strontium.

Dans le **cas n°1**, le diffractomètre utilisé de la plateforme DIFFRAX (Ecole polytechnique) est le modèle D8 Advance (Bruker, rayon du goniomètre = 280 mm). Le tube de rayons X est en cuivre ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA) et le détecteur est un LynxEye XE-T. L'acquisition des diffractogrammes est réalisée sur une plage de déplacements angulaires  $2\text{-Th}\eta$  (Cu) de  $5^\circ$  à  $120^\circ$ , avec un pas de  $0.01^\circ$  et un temps de comptage de 1.5 s par pas. Le diffractomètre est muni d'un couteau automatique permettant de limiter la diffusion de l'air aux bas angles. Pour les analyses quantitatives des pâtes de ciment, les poudres sont mélangées intimement avec un étalon interne, le silicium, dans un rapport massique Si/échantillon de 10 %. Le remplissage du porte échantillon est effectué par l'arrière afin de limiter les effets d'orientation préférentielle de certaines phases.



Le logiciel Diffrac.EVA (Bruker-AXS; V4.3, 2010-2018) ainsi que la base de données PDF-2 (Powder Diffraction File, version 2009) sont utilisés pour l'identification des phases. L'affinement structural des diffractogrammes par la méthode de Rietveld (principe décrit en annexe 3) est effectué à l'aide du logiciel TOPAS (Bruker-AXS; V6, 2016) utilisant l'approche des paramètres fondamentaux et de la base de données ICSD (Inorganic crystal structure database). L'affinement des diffractogrammes s'appuie sur les structures cristallographiques de la brushite, de la wollastonite (triclinique) et du quartz (impureté dans la wollastonite) respectivement établies par Schofield *et al.* [89], Ohashi [101] et Antao *et al.* [116]. Les numéros des fiches structurales ICSD et PDF-2 de ces trois phases sont donnés dans le Tableau 11.

Tableau 11. Numéros des fiches structurales de la brushite, de la wollastonite et du quartz

	Brushite	Wollastonite	Quartz
ICSD	172258	201537	162490
PDF-2	01-075-4374	01-084-0654	00-046-1045
Référence	Schofield <i>et al.</i> [89]	Ohashi [101]	Antao <i>et al.</i> [116]

La stratégie d'ajustement est la suivante :

- le bruit de fond est modélisé par un polynôme de Tchébychev d'ordre 5, combiné à un terme en  $1/x$  ;
- le facteur d'échelle, les paramètres de maille ainsi que les tailles des cristallites sont ajustés ;
- les positions atomiques, les taux d'occupation de sites et les facteurs d'agitation thermique sont fixés.

Il est à souligner que la brushite est sujette à une forte orientation préférentielle selon le plan (010) en raison de sa morphologie sous forme de plaquettes [117], ce qui conduit à l'augmentation de l'intensité relative des raies correspondant aux réflexions  $0k0$  [117]. La wollastonite présente également des orientations préférentielles selon les directions  $[100]$  ou  $[010]$  selon qu'elle cristallise sous forme de plaquettes ( $[100]$ ) ou d'aiguilles ( $[010]$ ) [118]. Ces effets ont été pris en compte dans l'affinement par l'intégration de la correction de March-Dollase [119].

Dans le **cas n°2**, le diffractomètre X'Pert Pro (Panalytical, rayon du goniomètre = 240 mm) du laboratoire d'étude des ciments et bitumes pour le conditionnement (CEA, Marcoule) est utilisé pour analyser les solides récupérés à l'issue des essais de sorption. Il utilise un générateur de rayons X Philips PW3040/60 muni d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA). Le détecteur est un PIXcel. Les diffractogrammes sont acquis sur une plage de déplacements angulaires  $2\text{-Th}\theta$  (Cu) allant de  $5^\circ$  à  $70^\circ$ , avec un pas de  $0.013^\circ$ .

### 2.2.3. Analyse thermogravimétrique

La décomposition thermique des solides étudiés est réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG). Les thermogrammes sont acquis avec un appareil Netzsch STA 409 PC LUXX entre 25 et 1000°C, avec une rampe de 10°C/min. L'appareil est placé sous un flux d'azote de débit égal à 50 mL/min. Les masses d'échantillon étudiées, de l'ordre de 200 mg, sont placées dans un creuset en alumine.

### 2.2.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une technique spectroscopique qui se base sur la mesure des radiations électromagnétiques absorbées par un noyau atomique en présence d'un champ magnétique  $B_0$ . Afin d'observer un noyau en RMN, il doit posséder un moment cinétique intrinsèque  $I$  non nul. Cette propriété quantique est communément appelée **spin nucléaire** et dépend du nombre de neutrons et de protons présents dans le noyau.

Un noyau de spin nucléaire  $I$  non nul possède un moment magnétique intrinsèque  $\mu$ . Cette grandeur est définie telle que (Eq (II.1)) :

$$\mu = \gamma \hbar I \quad \text{Eq (II.1)}$$

avec :  $\gamma$  le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau étudié et  $\hbar$  la constante de Planck réduite ( $\hbar = h / 2\pi$ ).

En l'absence d'un champ magnétique externe  $B_0$ , tous les niveaux d'énergie du noyau sont dégénérés (i.e. ils ont la même énergie). L'application d'un champ magnétique externe génère une interaction avec le moment magnétique, permettant de lever cette dégénérescence (effet Zeeman). Or cette interaction est modifiée par l'environnement du noyau étudié. On parle alors du déplacement chimique du champ magnétique. Cette grandeur, exprimée en ppm, fournit une signature caractéristique de l'élément considéré. L'environnement chimique du noyau étant anisotrope, les spectres obtenus en RMN du solide présentent un élargissement non homogène des raies limitant la résolution spectrale. L'obtention de spectres de haute résolution nécessite donc de moyennner à zéro la partie anisotrope des interactions RMN. Ceci est obtenu grâce à la technique de la rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning) qui consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de  $54.74^\circ$  par rapport au champ magnétique. Le Tableau 12 récapitule les caractéristiques des principales interactions entre les noyaux et leur environnement local en RMN du solide.

Dans le cadre de cette étude, la minéralogie des pâtes de ciment brushitique est étudié par RMN – MAS du phosphore  $^{31}\text{P}$ , de l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  et du bore  $^{11}\text{B}$ . La brushite de synthèse est également sondée par RMN – MAS du  $^{31}\text{P}$  et du  $^1\text{H}$ .

Tableau 12. Principales interactions en RMN du solide

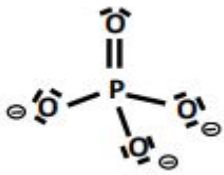
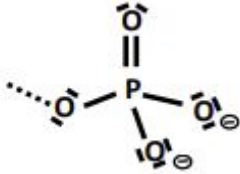
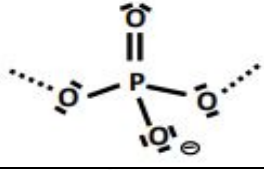
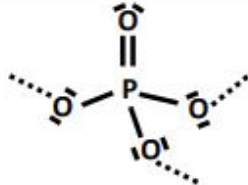
Interaction	Nature	Information
Déplacement chimique	Ecrantage du champ principal vis-à-vis du noyau observé (écrantage électronique)	Coordinance et nature des premiers voisins du noyau étudié
Dipolaire (ou couplage direct)	Interaction magnétique à travers l'espace entre spins nucléaires voisins	Proximité spatiale entre noyaux, distances internucléaires
Scalaire (ou couplage indirect)	Interaction magnétique entre spins voisins par l'intermédiaire des électrons de liaisons	Liaisons chimiques entre noyaux
Quadripolaire	Interaction qui concerne les noyaux de spin $I > \frac{1}{2}$ dont le moment quadripolaire électrique peut interagir avec le gradient de champ électrique	Géométrie du site dans lequel est situé le noyau étudié

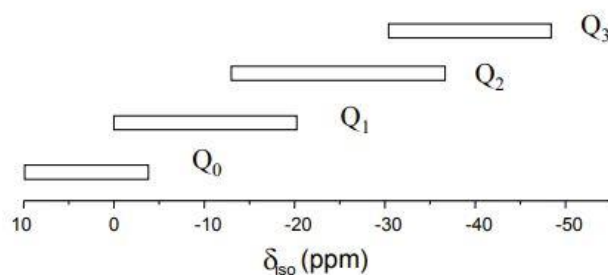
### RMN-MAS du $^{31}\text{P}$

Le noyau  $^{31}\text{P}$  est un noyau dipolaire de spin ( $1/2$ ) présentant une abondance naturelle de 100 % et un rapport gyromagnétique  $\gamma$  égal à  $10.84 \times 10^7 \text{ rad. T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Comme mentionné précédemment, les déplacements chimiques des raies obtenues sur un spectre RMN dépendent de l'environnement chimique du noyau étudié. D'un point de vue structural, l'unité principale constituant les phosphates de calcium (qu'ils soient cristallins ou amorphes) est le tétraèdre  $\text{PO}_4$ . Ces tétraèdres sont reliés entre eux grâce à des liaisons P-O-P. On distingue différents types d'entités  $\text{PO}_4$  en fonction de leurs connectivités, c'est-à-dire en fonction de leur nombre d'atomes d'oxygène pontants (Tableau 13). En RMN du  $^{31}\text{P}$ , la classification des unités  $\text{PO}_4$  se fait grâce à la notation  $\text{Q}^n$ , où  $n$  est égal au nombre d'atomes d'oxygène pontants par tétraèdre  $\text{PO}_4$  (ou au nombre de liaisons P-O-P par atome de phosphore). La *Figure 22* précise les gammes de déplacements chimiques isotropes des unités  $\text{Q}^n$  dans les verres de phosphates [120]. On constate que le déplacement chimique diminue avec l'augmentation du nombre d'oxygènes pontants dans la structure.

Tableau 13. Types d'unités de phosphate en fonction de leur connectivité

Type d'unité phosphate	Position structurale	Représentation schématique	Notation
Orthophosphate	Monomère		$Q^0$
Pyrophosphate	Dimères en fin de chaînes		$Q^1$
Polyphosphates	Unité de milieu de chaînes		$Q^2$
Ultraposphates	Unité de branchement		$Q^3$

Figure 22. Gamme de déplacements chimiques isotropes des unités  $Q^n$  dans les verres de phosphates [120]

La décomposition des spectres RMN  $^{31}\text{P}$  est réalisée grâce au logiciel Dmfit (version 2011) [121]. Les pics sont modélisés à l'aide de fonctions pseudo-Voigt (combinaisons linéaires d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne de même largeur à mi-hauteur) en ajustant 4 paramètres :

- la position (le déplacement chimique isotrope  $\delta$ ) de la raie à modéliser,
- son amplitude,
- sa largeur à mi-hauteur,
- le poids des contributions gaussienne et lorentzienne ( $G/L = 1$  pour un profil de raie de type gaussien,  $G/L = 0$  pour un profil Lorentzien).

Pour l'étude des pâtes de ciment, les spectres 1D de RMN du  $^{31}\text{P}$  sont enregistrés à une fréquence de résonance de Larmor de 161.9 MHz sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz (9.4 T) avec un découplage proton. La rotation à l'angle magique est effectuée avec une vitesse de 12.5 kHz et un rotor en zircon de diamètre 4 mm. Le signal est enregistré suite à une impulsion de 1.8  $\mu\text{s}$  à  $45^\circ$  et un temps de recyclage optimisé de 180 s (Figure 23). Le nombre d'acquisitions effectuées est de 4 et les déplacements sont référencés par rapport à une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

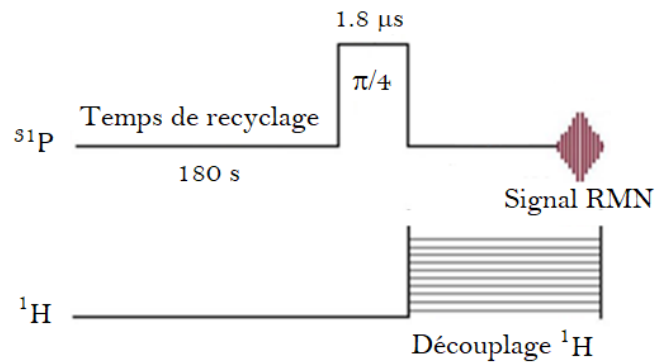


Figure 23. Représentation schématique de la séquence de RMN  $^{31}\text{P}$  utilisée pour l'étude des pâtes de ciment brushitique

Pour l'étude de la brushite, le spectromètre utilisé est un Varian 600 MHz, opérant à un champ magnétique  $B_0$  de 14T. Le spectre 1D de RMN  $^{31}\text{P}$  est acquis à une fréquence de résonance de Larmor de 242.81 MHz. L'échantillon est placé dans un rotor en zircon de 3.2 mm de diamètre tournant à l'angle magique à 20 kHz. Les déplacements chimiques du  $^{31}\text{P}$  sont calibrés avec une référence secondaire de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  à 4.1 ppm (la référence primaire étant  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% à 0 ppm). Les spectres sont acquis en effectuant une impulsion simple de 3  $\mu\text{s}$  à  $90^\circ$  et un temps de recyclage de 512 s (Figure 24). Ce temps de recyclage permet de respecter le temps de relaxation  $T_1$  de 64 s qui a été mesuré sur la brushite. 16 scans sont réalisés pour obtenir le spectre final et un découplage proton est programmé pendant l'acquisition afin d'obtenir des raies plus fines sur le spectre du phosphore.

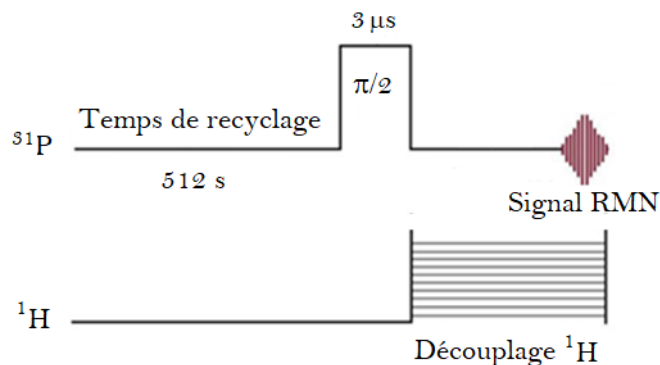


Figure 24. Représentation schématique de la séquence de RMN  $^{31}\text{P}$  utilisée pour l'étude de la brushite

### RMN-MAS de l' $^{27}\text{Al}$

Le noyau  $^{27}\text{Al}$  est un noyau quadripolaire, de spin ( $5/2$ ), d'abondance naturelle de 100 % et de rapport gyromagnétique  $\gamma$  égal à  $6.97 \times 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'aluminium peut exister sous trois coordinences différentes : 4, 5 ou 6 [122]. La coordinence de l'aluminium ainsi que les entités présentes dans son environnement chimique permettent d'établir une base de données de déplacements chimiques associés (Figure 25) [122, 123].

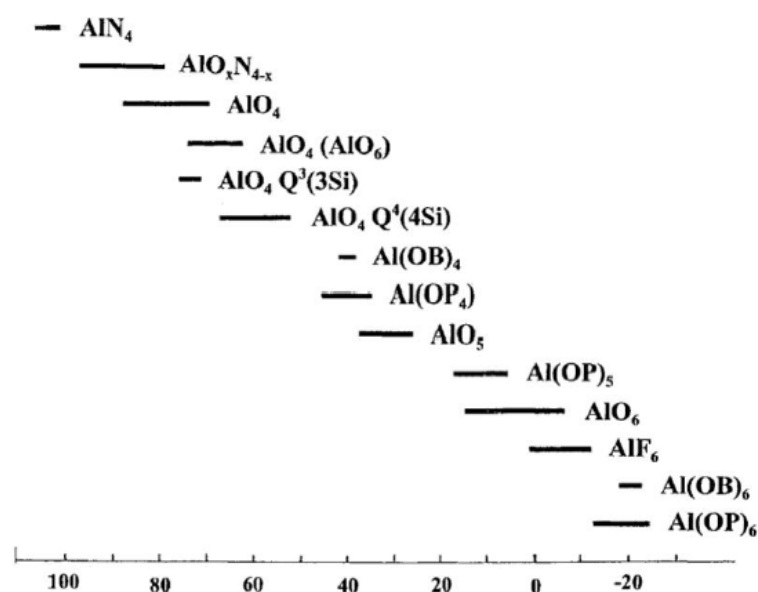


Figure 25. Gammes de déplacements chimiques de l'aluminium [122]

Les spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  sont enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance II 800 MHz (18.8 T) à une fréquence de Larmor de 208.5 MHz. La rotation à l'angle magique est effectuée avec une vitesse de 20 kHz et avec un rotor en zircone de diamètre 3.2 mm. Le signal est enregistré avec un temps d'impulsion de  $0.8 \mu\text{s}$  à  $18^\circ$  et un temps de recyclage optimisé de 1 s (Figure 26). Le nombre d'acquisitions effectuées pour chaque spectre est de 1024, les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution de  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

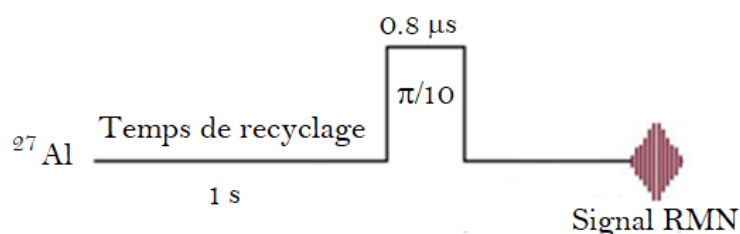


Figure 26. Représentation schématique de la séquence de RMN  $^{27}\text{Al}$  utilisée pour l'étude des pâtes de ciment brushitique

### RMN-MAS du $^{11}\text{B}$

Le noyau  $^{11}\text{B}$  est un noyau quadripolaire, de spin ( $3/2$ ), d'abondance naturelle de 81.17 % et de rapport gyromagnétique  $\gamma$  égal à  $8.58 \times 10^7 \text{ rad. T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La spéciation du bore dans les solides est généralement déterminée par RMN  $^{11}\text{B}$  MAS [124, 125]. Cette technique permet de mettre en évidence la présence d'espèces  $\text{BO}_3$  ou  $\text{BO}_4$  grâce aux gammes de déplacement chimique distinctes de ces deux entités. Les atomes de bore tricoordonnés  $\text{BO}_3$  ont des signatures spectrales situées entre 5 et 20 ppm, tandis que le déplacement chimique associé aux unités tétraédriques  $\text{BO}_4$  est proche de 0 [124, 125].

Les spectres RMN du  $^{11}\text{B}$  sont enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance II 800 MHz (18.8 T) à une fréquence de Larmor de 256.7 MHz. La rotation à l'angle magique est effectuée avec une vitesse de 20 kHz et avec un rotor en zircone de diamètre 3.2 mm. Le signal est enregistré avec un temps d'impulsion de  $0.5 \mu\text{s}$  à  $18^\circ$  et un temps de recyclage optimisé de 2 s (Figure 27). Le nombre d'acquisitions effectuées pour chaque spectre est de 1024, les déplacements chimiques sont référencés par rapport à  $\text{NaBH}_4$ .

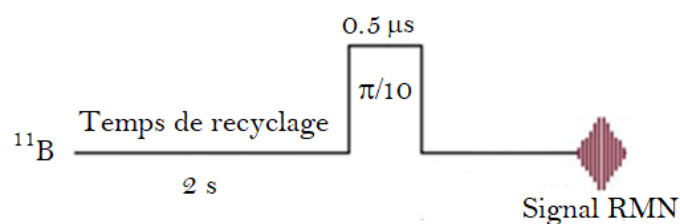


Figure 27. Représentation schématique de la séquence de RMN  $^{11}\text{B}$  utilisée pour l'étude des pâtes de ciment brushitique

### RMN du $^1\text{H}$

Le proton  $^1\text{H}$  possède un spin ( $1/2$ ), un rapport gyromagnétique  $\gamma = 26.75 \cdot 10^7 \text{ rad. T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et une forte abondance (99.98 %), ce qui en fait un noyau de choix pour les études RMN. Dans le cas des solides cependant, les interactions anisotropes donnent lieu à un solide réseau de couplages dipolaires entre protons, qui sont souvent difficiles à moyenner aux vitesses de rotation à l'angle magique communément accessibles. Il en résulte un élargissement du signal et une faible gamme de déplacements chimiques. L'augmentation de la résolution des spectres RMN  $^1\text{H}$  du solide représente donc un véritable challenge.

Pour l'étude de la brushite, le spectromètre utilisé est un Varian 600 MHz, opérant à un champ magnétique  $B_0$  de 14 T. Dans ces conditions expérimentales, la fréquence de résonance du  $^1\text{H}$  est de 599.81 MHz. Les déplacements chimiques du  $^1\text{H}$  sont référencés par rapport à la raie de l'adamantane ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) à 1.8 ppm.

Le corps du stator de la sonde étant en Vespel (polymère hydrogéné), la séquence DEPTH est utilisée pour étudier les protons  $^1\text{H}$  en s'affranchissant de la contribution de la sonde. Cette séquence consiste à enchaîner un pulse à  $90^\circ$  ( $2.5 \mu\text{s}$ ), suivi de 2 pulses à  $180^\circ$  ( $5 \mu\text{s}$ ) pour la suppression du signal  $^1\text{H}$  de la sonde (*Figure 28*) [126, 127]. Le temps de recyclage est de 30 s. 32 scans sont réalisés pour obtenir les spectres finaux. Il est à noter que cette séquence ne permet qu'une analyse qualitative des spectres.

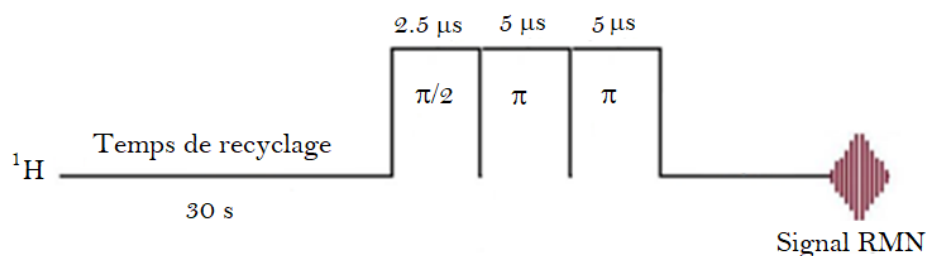


Figure 28. Représentation schématique de la séquence DEPTH  $^1\text{H}$  pour l'étude de la brushite

### Les expériences de corrélation Multi Quanta (DHMQC)

Alors que la RMN MAS renseigne sur la coordinence et l'environnement local des noyaux étudiés, les expériences HMQC (Heteronuclear Multi Quanta Correlation) [128] et DHMQC (Dipolar Heteronuclear Multi Quanta Correlation) [129, 130] permettent l'acquisition de spectres à deux dimensions corrélant les signatures spectrales de deux noyaux à travers les interactions scalaire (HMQC) ou dipolaire (DHMQC).

Dans la cadre de cette étude, des expériences DHMQC sont réalisées sur la pâte de ciment « P9M Al2.5M B0.2M » afin de mettre en évidence d'éventuelles corrélations entre les noyaux  $^{31}\text{P}$  et  $^{27}\text{Al}$  ou  $^{31}\text{P}$  et  $^{11}\text{B}$ . Cette expérience permet de réintroduire le couplage dipolaire moyenné par la rotation à l'angle magique et de réaliser un transfert d'aimantation d'un noyau vers un autre via le couplage dipolaire. Pour les expériences en deux dimensions, on obtient une cartographie qui corrèle le signal du phosphore avec celui de l'aluminium ou du bore selon le cas étudié.

Les expériences  $^{27}\text{Al}$  ( $^{31}\text{P}$ ) DHMQC et  $^{11}\text{B}$  ( $^{31}\text{P}$ ) DHMQC sont réalisées sur un instrument Bruker NEO 800 MHz (18.8 T) équipé d'une sonde de mesure de 3.2 mm. La vitesse de rotation est fixée à 20 kHz. La séquence de recouplage dipolaire hétéronucléaire utilisée est la séquence  $\text{SR4}_1^2$  [130] qui permet de réintroduire l'interaction dipolaire entre un spin  $1/2$  (noyau  $^{31}\text{P}$ ) et un spin quadripolaire (noyaux  $^{27}\text{Al}$  ou  $^{11}\text{B}$ ). Les séquences impulsionnelles sont schématisées sur la *Figure 29*.

La carte de corrélation  $^{31}\text{P}/^{27}\text{Al}$  est enregistrée avec 2048 accumulations, un temps de recyclage de 1 s, des longueurs de pulse de 9 et 4  $\mu\text{s}$  (correspondant à des angles de pulse de  $90^\circ$  sur les canaux  $^{27}\text{Al}$  et  $^{31}\text{P}$  respectivement) et un temps de recouplage de 2.5 ms obtenu par la séquence de pulse  $\text{SR4}_1^2$ .



La carte de corrélation  $^{31}\text{P}/^{11}\text{B}$  est enregistrée avec 1024 accumulations, un temps de recyclage de 2 s, des longueurs de pulse de 9.5 et 3.7  $\mu\text{s}$  (correspondant à des angles de pulse de  $90^\circ$  sur les canaux  $^{11}\text{B}$  et  $^{31}\text{P}$ ) et un temps de recouplage de 800  $\mu\text{s}$  obtenu par la séquence de pulse  $\text{SR4}_1^2$ .

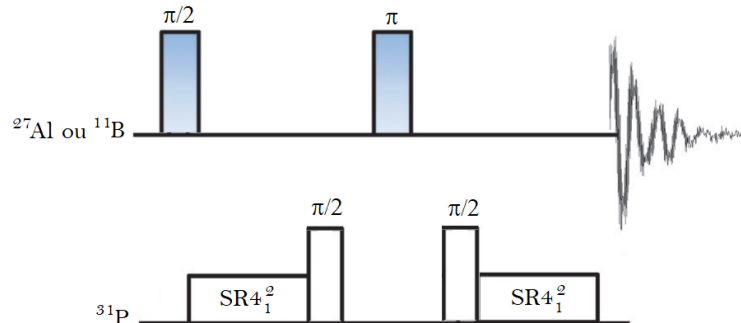


Figure 29. Représentation schématique des séquences de pulse DHMQC

Le Tableau 14 récapitule les séquences RMN utilisées dans cette étude et les principales informations structurales associées.

Tableau 14. Récapitulatif des séquences de RMN utilisées

Séquence	Type de spectre	Type d'interaction	Informations structurales
One Pulse $^{31}\text{P}$	1D $^{31}\text{P}$	Déplacement chimique	Environnement du $^{31}\text{P}$ et connectivité
One Pulse $^{27}\text{Al}$	1D $^{27}\text{Al}$	Déplacement chimique	Environnement de $^{27}\text{Al}$ et coordinence
One Pulse $^{11}\text{B}$	1D $^{11}\text{B}$	Déplacement chimique	Environnement du $^{11}\text{B}$ et coordinence
DEPTH $^1\text{H}$	1D $^1\text{H}$	Déplacement chimique	Environnement des $^1\text{H}$
$^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$ DHMQC	2D $^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$	Interaction dipolaire	Existence de corrélations par couplage dipolaire entre les deux noyaux $^{31}\text{P}$ et $^{27}\text{Al}$
$^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ DHMQC	2D $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$	Interaction dipolaire	Existence de corrélations par couplage dipolaire entre les deux noyaux $^{31}\text{P}$ et $^{11}\text{B}$

### 2.3. Caractérisations microstructurales

La microscopie électronique à balayage, couplée à l'analyse EDX, est utilisée pour caractériser la morphologie et la composition des phases cimentaires avant et après sorption. Des observations réalisées sur sections polies des pâtes de ciment brutes fournissent également des informations sur la microstructure des matériaux.

Pour ce faire, un fragment d'échantillon est coulé dans une résine époxy (EPO-TEK-301), puis poli sous éthanol avec des disques de granulométrie décroissante. À la suite du polissage, les échantillons sont métallisés au carbone, qui est préféré au platine en raison du recouvrement de la raie  $M_{\alpha}$  du platine avec la raie  $K_{\alpha}$  du phosphore sur le spectre EDX. L'observation des sections polies est effectuée avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés.

Pour l'observation des matériaux sous forme de poudre, les échantillons sont fixés sur un plot puis métallisés au carbone. Les observations sont effectuées avec un détecteur d'électrons secondaires. L'ensemble des observations est réalisé sur le microscope FEI Inspect S50 en mode High Vacuum avec une tension d'accélération de 15 kV et une distance de travail de 9.7 mm.

#### 2.4. Récapitulatif de la démarche expérimentale adoptée

Avant de présenter les résultats relatifs aux caractérisations des différents matériaux de l'étude, la *Figure 30* remet en contexte la démarche expérimentale adoptée.

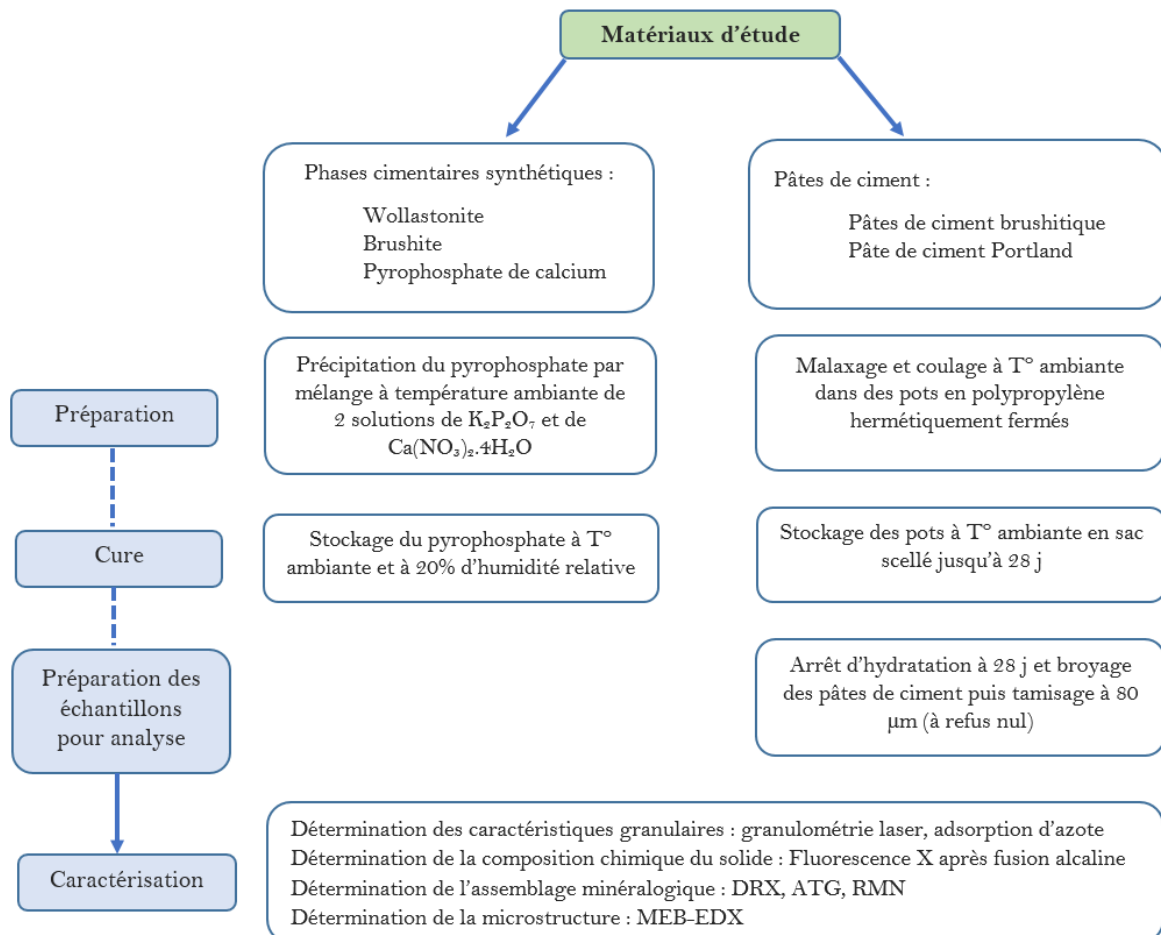


Figure 30. Récapitulatif de la démarche expérimentale adoptée

### 3. Caractérisation des phases cimentaires

#### 3.1. Wollastonite

La composition de la poudre de wollastonite est présentée dans le Tableau 15. Il apparaît que les principales impuretés sont le magnésium et le fer.

Tableau 15. Analyse élémentaire de la wollastonite commerciale par fluorescence X

Oxydes	% massique
CaO	46.00
SiO <sub>2</sub>	52.60
MgO	0.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46

Une caractérisation par diffraction des rayons X et par analyse thermogravimétrique (*Figure 31* et *Figure 32*) montre que cet échantillon est principalement constitué de wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>) et contient des traces de quartz (SiO<sub>2</sub>) et de calcite (CaCO<sub>3</sub>). Cette dernière est aussi mise en évidence par la perte de masse observée entre 650°C et 800°C sur le thermogramme [59, 131] (CaCO<sub>3</sub> → CaO + CO<sub>2</sub>). La fraction massique de calcite est estimée à 2.1 ± 0.2 %.

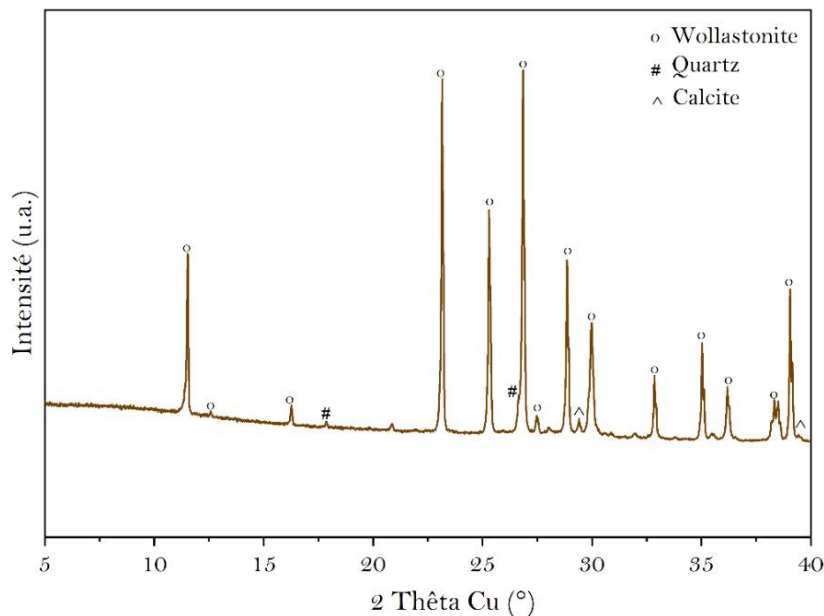


Figure 31. Diffractogramme de rayons X de la wollastonite commerciale

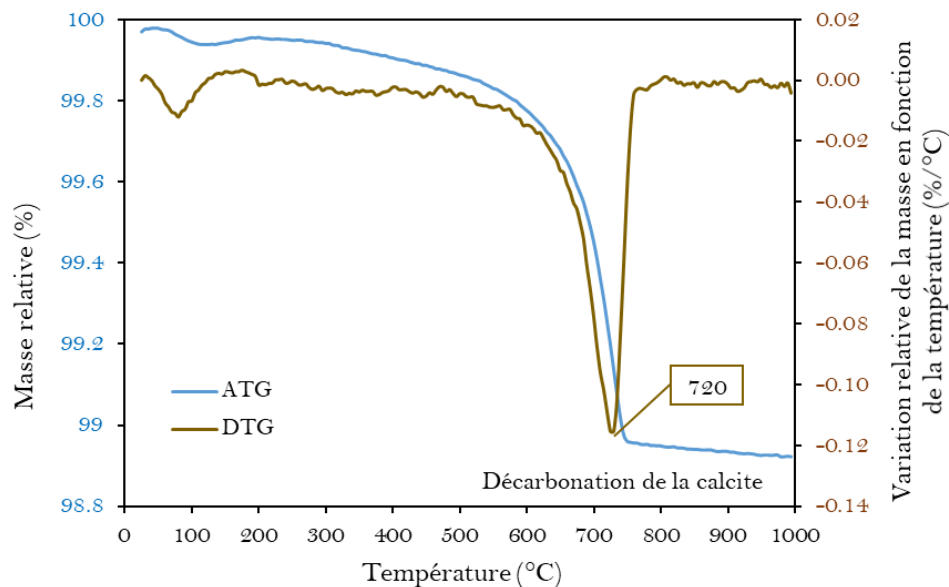


Figure 32. Thermogramme de la wollastonite commerciale

### 3.2. Brushite

L'analyse de la poudre de brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) par fluorescence X indique la présence de plusieurs impuretés contenant du magnésium, du fer et du silicium (Tableau 16).

Tableau 16. Analyse élémentaire de la brushite commerciale par fluorescence X

Oxydes	%massique
$\text{P}_2\text{O}_5$	42.80
$\text{CaO}$	33.80
$\text{MgO}$	0.55
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.11
$\text{SiO}_2$	0.24

La Figure 33 présente le diffractogramme de rayons X obtenu sur cet échantillon.

L'affinement Rietveld du diffractogramme permet d'identifier les phases cristallines en présence et leurs proportions massiques respectives :

- brushite  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $95.8 \pm 9.5$  % ;
- monétite  $\text{CaHPO}_4$   $2.05 \pm 0.20$  % ;
- newberyite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $2.15 \pm 0.21$  %

Le Tableau 17 donne les numéros des fiches structurales de la monétite et de la newberyite utilisées pour l'ajustement du diffractogramme de la brushite.

Tableau 17. Numéros des fiches structurales de la brushite, de la monétite et de la newberyite

	Monétite	Newberyite
ICSD	917	8228
PDF-2	01-070-0359	01-070-2345
Référence	Catti <i>et al.</i> [132]	Abbona <i>et al.</i> [133]

Les valeurs calculées des paramètres de maille de la brushite par la méthode de Rietveld sont récapitulées dans le Tableau 18. Celles-ci sont en bon accord avec les données de la littérature [89].

Tableau 18. Paramètres de maille de la brushite commerciale

	Paramètres de maille				
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
Cette étude	5.8254	15.2135	6.2565	116.39	496.702
Etude de Schofield [89]	5.8105	15.1758	6.2337	116.405	492.34

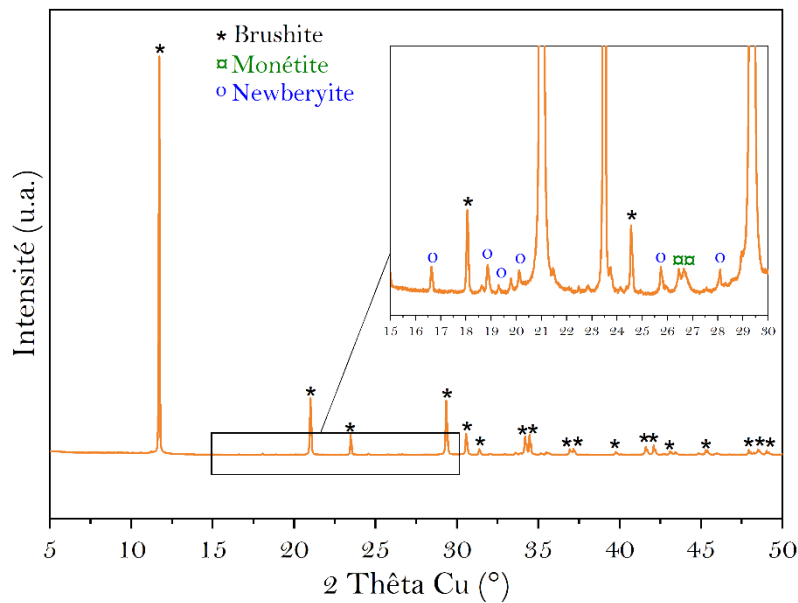


Figure 33. Diffractogramme de rayons X de la brushite

L'analyse thermogravimétrique de la brushite montre deux évènements thermiques (Figure 34) :

- une première perte de masse entre 100 et 250°C (~22 %), correspondant à la perte d'eau de cristallisation, avec formation de monétite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) [134, 135],
- une seconde perte de masse entre 400 et 550°C (~4 %), correspondant à la perte d'eau de structure, selon la réaction :  $2 \text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  [134, 135] avec la formation d'un pyrophosphate cristallin.

La teneur en brushite estimée à partir de la perte de masse totale serait de  $103.8 \pm 2.1$  %. Cette valeur aberrante témoigne de la présence d'eau dans les impuretés. C'est effectivement le cas pour la newberyite mise en évidence par diffraction des rayons X. Il est à noter que la newberyite se déshydrate à une température proche de  $200^{\circ}\text{C}$  [136]. La perte de masse qui en résulte ne peut être distinguée de celle de la brushite.

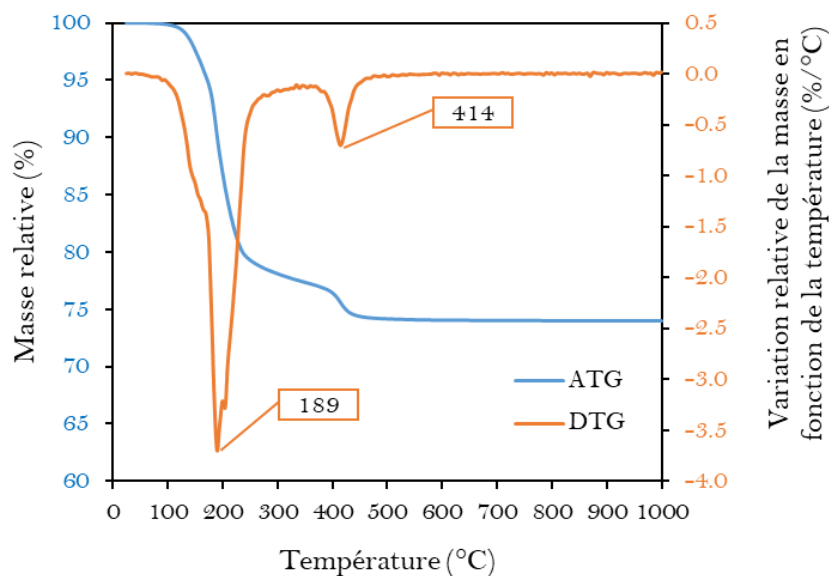
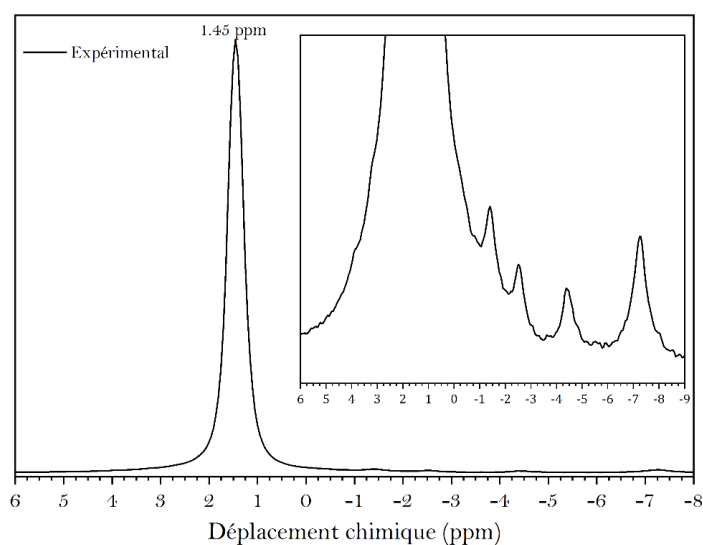


Figure 34. Thermogramme de la brushite

La *Figure 35* présente le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la brushite. Un pic intense et fin est observé pour un déplacement chimique de 1.45 ppm. Un zoom sur le spectre révèle des pics d'intensité beaucoup plus faible au pied du pic de la brushite, suggérant la présence d'impuretés dans l'échantillon.

Figure 35. Spectre RMN - MAS  $^{31}\text{P}$  de la brushite

La Figure 36 et le Tableau 19 présentent le résultat de la décomposition du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la brushite. Le spectre expérimental est tracé en trait continu noir tandis que le spectre modélisé est tracé en rouge. L'assignation des différents pics est donnée dans le Tableau 20 en se basant sur les données de la littérature.

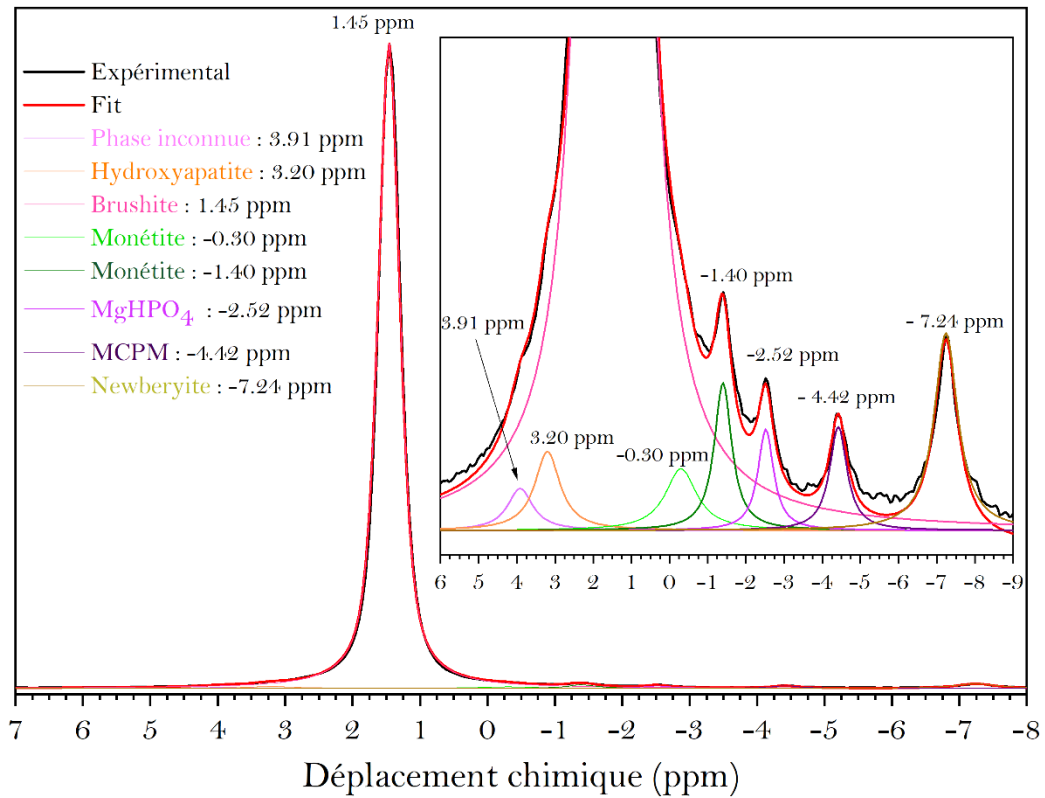


Figure 36. Spectre modélisé de RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  de la brushite

Tableau 19. Paramètres de décomposition du spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  de la brushite

	Position (ppm)	Largeur à mi-hauteur (ppm)	G/L	Aire (%)
Brushite	1.45	0.39	0	95.0
Monétite	-0.30	1.00	0	0.6
Monétite	-1.40	0.55	0	0.8
Hydroxyapatite	3.20	0.80	0	0.6
MCPM	-4.42	0.55	0	0.6
MgHPO <sub>4</sub> amorphe	-2.52	0.50	0	0.5
Newberyite	-7.24	0.75	0	1.5
Phase non identifiée	3.91	0.80	0	0.6

Les impuretés sont principalement des phases phosphocalciques telles que la monétite, l'hydroxyapatite ou encore le phosphate monocalcique monohydraté (MCPM), ainsi que des phases magnésiennes (newberyite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ou phosphate de magnésium amorphe  $\text{MgHPO}_4$ ). Un pic ( $\delta = 3.91$  ppm) reste non identifié.

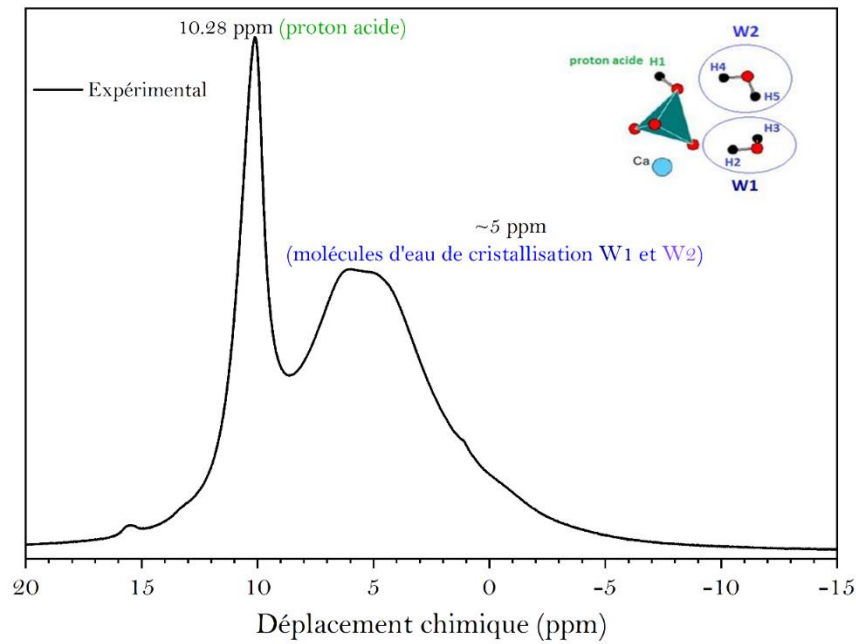
L'identification de la monéтите et de la newberyite en tant qu'impuretés est en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Tableau 20. Assignation des résonances observées sur le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la brushite

Déplacement chimique (ppm)	Assignation	Littérature
3.91	non assignée	-
3.20	Hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ )	2.9 ppm (Miquel <i>et al.</i> 1990) [137]
		2.3 ppm (Jaeger <i>et al.</i> 2006) [138]
		2.8 ppm (Vyalikh <i>et al.</i> 2017) [139]
1.45	Brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	1.3 ppm (Miquel <i>et al.</i> 1990) [137]
		1.6 ppm (Pourpoint <i>et al.</i> 2007) [140]
		1.3 ppm (Legrand <i>et al.</i> 2009) [84]
		1.7 ppm (Vyalikh <i>et al.</i> 2017) [139]
		1.4 ppm (Guo <i>et al.</i> 2020) [141]
-0.30	Monéтите ( $\text{CaHPO}_4$ )	-0.2 ppm (Legrand <i>et al.</i> 2009) [84]
		-0.3 ppm (Yu <i>et al.</i> 2019) [142]
		-0.3 ppm (Guo <i>et al.</i> 2020) [141]
-1.40	Monéтите ( $\text{CaHPO}_4$ )	-1.5 ppm (Legrand <i>et al.</i> 2009) [84]
		-1.5 ppm (Yu <i>et al.</i> 2019) [142]
		-1.5 ppm (Guo <i>et al.</i> 2020) [141]
-2.52	MgHPO, amorphe	-2.4 ppm (Hunger <i>et al.</i> 2004) [143]
-4.42	MCPM ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	-4.5 ppm (Legrand <i>et al.</i> 2009) [84]
		-4.2 ppm (Pourpoint <i>et al.</i> 2007) [140]
		-4.4 ppm (Guo <i>et al.</i> 2020) [141]
-7.24	Newberyite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	-7.2 ppm (Hunger <i>et al.</i> 2004) [143]
		-7.2 ppm (Scrimgeour <i>et al.</i> 2007) [144]
		-7.5 ppm (Lahalle <i>et al.</i> 2018) [145]

Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  de la brushite présente deux principales résonances centrées à  $\sim 10$  ppm et à  $\sim 5$  ppm (Figure 37). Le signal le plus déblindé correspond au proton acide des groupements POH tandis que l'autre composante peut être assignée aux molécules d'eau de cristallisation.



Figure 37. Spectre de RMN  $^1\text{H}$  de la brushite

### 3.3. Pyrophosphate de calcium amorphe

La *Figure 38* présente le diffractogramme de rayons X obtenu sur l'échantillon de pyrophosphate de calcium amorphe. Deux larges halos diffus centrés respectivement autour de  $29^\circ$  et  $42^\circ$  sont observés, ce qui est en bon accord avec le résultat obtenu par Slater *et al.* (2011) [114] sur la phase pyrophosphate de calcium amorphe « **ACaPPi** ».

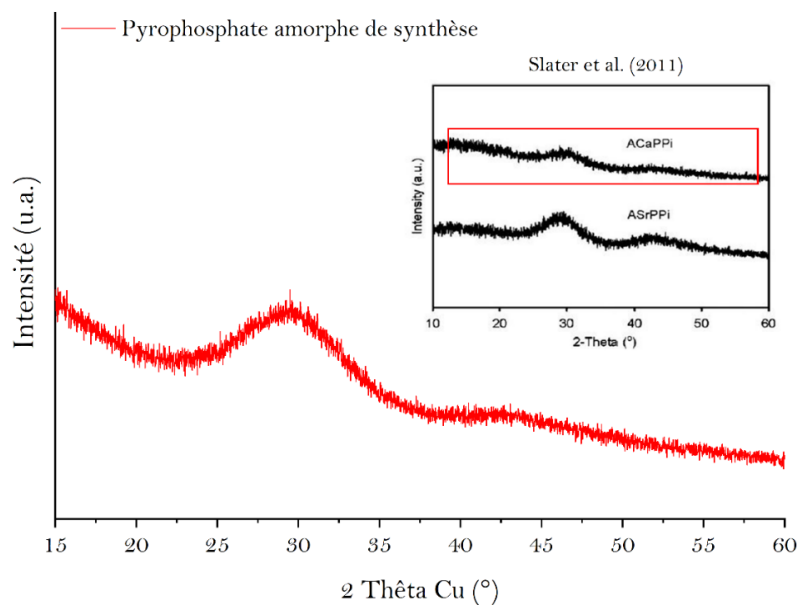


Figure 38. Diffractogramme de rayons X du pyrophosphate de calcium amorphe

La *Figure 39* donne le thermogramme du pyrophosphate de calcium amorphe. Ce dernier présente une première perte de masse d'environ 20 % de 25°C à 250°C. Selon Slater *et al.* [114], l'échantillon reste amorphe à l'issue de ce premier évènement thermique. Ensuite, la quantité d'eau résiduelle dans le matériau est perdue jusqu'à 500°C, température à laquelle le matériau devient anhydre.

La perte totale de masse jusqu'à 500°C correspond à 4.45 moles d'eau par mole de pyrophosphate, valeur légèrement supérieure à celles reportées par Slater *et al.*, variant de 3.8 à 4.2 moles d'eau par mole de pyrophosphate [114]. Cela pourrait résulter d'un séchage imparfait de l'échantillon.

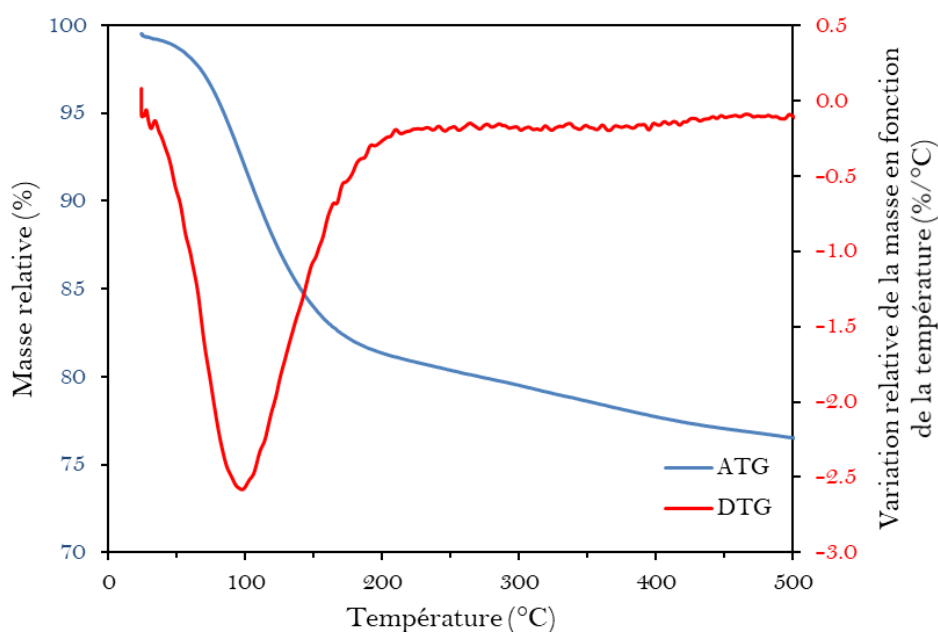


Figure 39. Analyse thermogravimétrique du pyrophosphate de calcium amorphe

## 4. Caractérisation des pâtes de ciment

### 4.1. Pâte de ciment Portland

La *Figure 40* présente le diffractogramme de rayons X obtenu pour la pâte de ciment Portland âgée de 28 jours. Celle-ci n'est que partiellement hydratée puisque la présence résiduelle de silicate tricalcique ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), de silicate dicalcique ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) et de brownmillerite, trois phases constitutives du clinker, est mise en évidence. Les hydrates détectés sont, comme attendu, la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et le monosulfoaluminate de calcium hydraté. Les C-S-H, qui constituent le principal hydrate des ciments Portland, ne sont pas mis en évidence en raison de leur caractère nanocristallisé. La présence de calcite peut s'expliquer par une légère carbonatation de l'échantillon [146] mais également par la présence initiale de calcaire dans le ciment. Enfin, une faible quantité de quartz est détectée : il s'agit d'une phase non réactive présente dans le ciment.

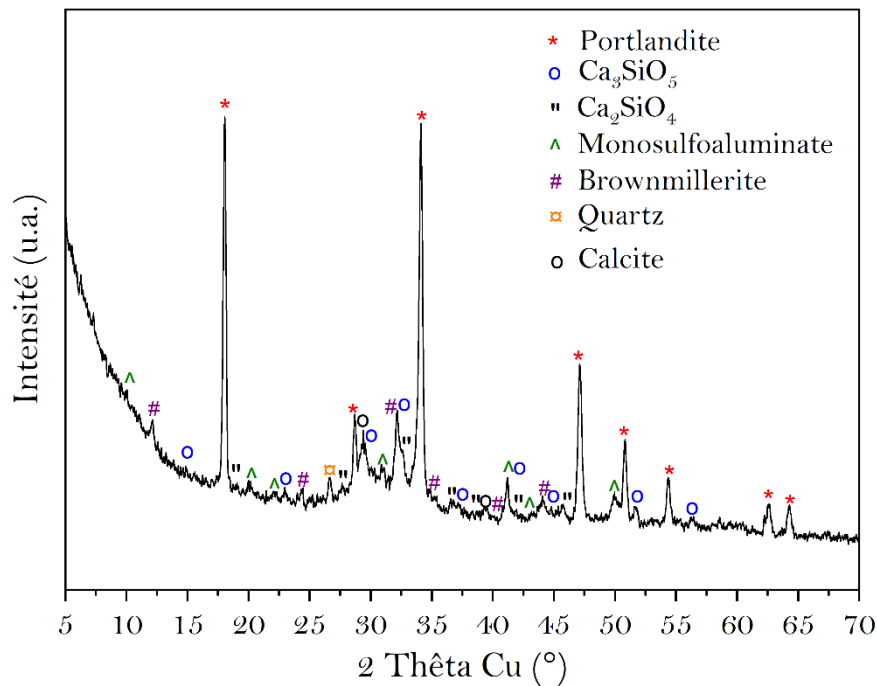


Figure 40. Diffractogramme de rayons X de la pâte de ciment Portland âgée de 28 jours

Les analyses thermogravimétriques sur les pâtes de ciment permettent de :

- mettre en évidence la présence de certains hydrates, qui se décomposent à des températures caractéristiques,
- quantifier la fraction d'eau liée dans le matériau.

Le thermogramme de la pâte de ciment Portland montre quatre évènements thermiques (*Figure 41*). Le premier pic, allant de 25 jusqu'à 200°C correspond principalement à la déshydratation des C-S-H [147]. Une légère perte de masse située entre 320 et 400°C est probablement associée à la décomposition du monosulfoaluminate de calcium hydraté [148]. La troisième perte de masse, intervenant entre 400 et 550°C, est associée à la déshydroxylation de la Portlandite [131]. La fraction massique de la Portlandite est estimée à  $19.4 \pm 1.8$  %. Enfin, la dernière perte de masse, apparaissant entre 600 et 750°C, est due à la décarbonatation de la calcite [59, 131]. La fraction d'eau liée présente dans la pâte de ciment Portland, estimée à partir de la perte de masse entre 25°C et 600°C, est de  $18 \pm 2$  %. Cette valeur est en bon accord avec celle rapportée dans la thèse de Stephant (18.5%) [149] pour une pâte de ciment de même référence normative (CEM I 52.5 N), de rapport E/C = 0.41 très proche de celui étudié dans ce travail (0.4), et également conservée en conditions endogènes à température ambiante pendant 28 j. En outre, la fraction massique de calcite est estimée à  $3.1 \pm 0.3$  %.

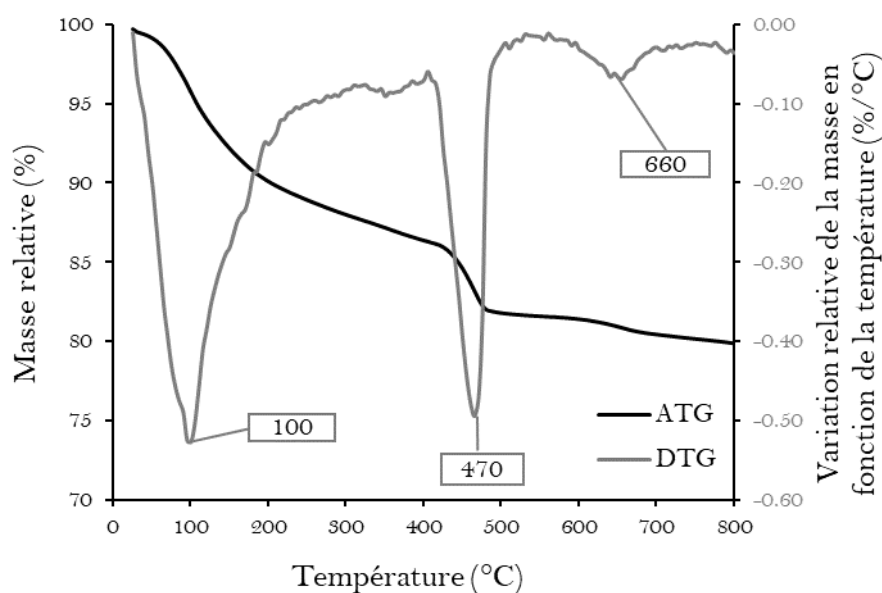


Figure 41. Thermogramme de la pâte de ciment Portland

## 4.2. Pâtes de ciment brushitique

### 4.2.1. Caractérisations minéralogiques

#### Diffraction des rayons X et analyses élémentaires

Les diffractogrammes des différentes pâtes de ciment brushitique étudiées (*Figure 42*) mettent en évidence la présence de brushite (produit d'hydratation), de wollastonite résiduelle (témoignant d'une réaction incomplète du ciment) et de quartz, initialement présent en tant qu'impureté dans la wollastonite.

L'observation qualitative des diffractogrammes bruts montre que les pics correspondant à la brushite présentent des intensités relatives plus importantes dans la pâte de ciment « P9M B0.2 » que dans les trois pâtes contenant de l'aluminium. A contrario, les pics associés à la wollastonite possèdent une intensité plus faible, ce qui pourrait témoigner d'une hydratation plus avancée en l'absence d'aluminium. Une observation similaire a été rapportée par Laniesse [5].

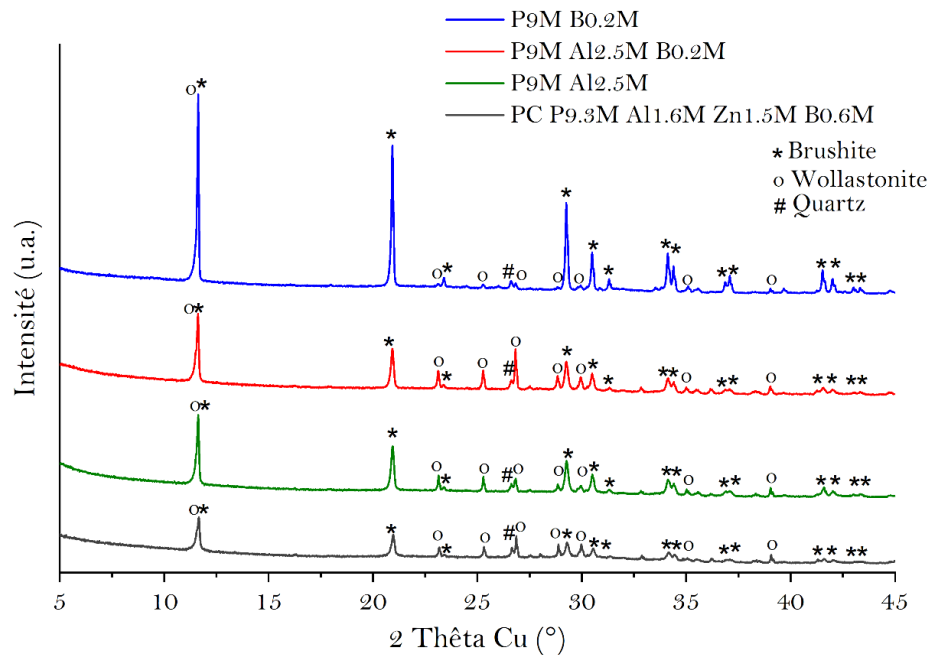


Figure 42. Diffractogrammes de rayons X des pâtes de ciment brushitique étudiées

De façon à préciser ces résultats, une analyse quantitative des échantillons a été réalisée. Pour ce faire, les poudres ont été mélangées avec un étalon interne, le silicium, dans un rapport massique Si/échantillon de 10 %, à l'exception de la pâte « P9M B0.2 » pour laquelle ce rapport a été augmenté à 50 % afin de diminuer l'incertitude associée à la détermination de la fraction de phase amorphe. Selon la littérature [150], le pourcentage massique d'étalon interne doit en effet être adapté à la quantité d'amorphe dans l'échantillon.

L'analyse Rietveld permet d'obtenir le pourcentage massique de chaque phase cristalline et du total de phases amorphes. Il est donc nécessaire de connaître la masse totale de la fraction solide pour calculer la masse de chaque phase à une échéance de caractérisation donnée (28 jours dans cette étude). Or, les réactions mises en jeu au cours de l'hydratation de la wollastonite ne consomment pas seulement l'eau de la solution interstitielle mais également des espèces dissoutes en solution (phosphates, aluminium, bore...). Contrairement aux ciments silico-calciques, le gain de masse de la fraction solide du matériau à un temps d'hydratation donné ne peut pas être simplement calculé en ajoutant à la masse de solide initial la quantité d'eau liée déterminée par ATG.

Une étude antérieure a montré que la concentration en silicium de la solution interstitielle d'une pâte de ciment brushitique reste très faible (inférieure à 2 mmol/L) tout au long de l'hydratation [5]. En première approche, il est donc possible de négliger la silice dissoute et de considérer que le silicium est uniquement présent dans la phase solide sous forme de silice amorphe, de wollastonite et de quartz. Selon la loi de conservation de la masse (Eq (II.2)), la masse totale de silicium dans la phase solide

$(m_{Si}^{solide})$  est supposée égale à la masse initiale de silicium ( $m_{Si}^{ini}$ ) (présent dans la wollastonite et le quartz).

$$m_{Si}^{ini} = m_{Si}^{liquide} + m_{Si}^{solide} \approx m_{Si}^{solide} \quad \text{Eq (II.2)}$$

Avec  $m_{Si}^{liquide}$  la masse de Si dans la solution interstitielle, qui est négligée.

Ainsi, la masse totale de solide  $m^{solide}$  vérifie l'équation (Eq (II.3)) :

$$m^{solide} = \frac{m_{Si}^{solide}}{f_{Si}^{solide}} \approx \frac{m_{Si}^{ini}}{f_{Si}^{solide}} \quad \text{Eq (II.3)}$$

où  $f_{Si}^{solide}$  désigne la fraction massique de silicium dans le solide. Cette grandeur est déterminée par analyse élémentaire des matériaux par fluorescence X.

Ainsi, connaissant la masse de solide  $m^{solide}$ , le pourcentage massique de chaque phase déterminé par analyse Rietveld, et les résultats des analyses élémentaires par fluorescence X (dosage du Ca, P, Si, Al et Zn), il est possible de calculer la masse de chaque phase dans l'échantillon. Le Tableau 21 et la Figure 43 présentent les résultats obtenus.

Tableau 21. Composition des différentes pâtes de ciment âgées de 28j (masses calculées pour 100g de wollastonite initiale)

				PC
	P9M	P9M	P9M	P9.3M
	B0.2M	Al2.5M	Al2.5M	Al1.6M
			B0.2M	Zn1.5M
				B0.6M
Brushite (g)	84.1 ± 12.6	40.6 ± 6.1	41.2 ± 6.1	14.9 ± 2.2
Wollastonite résiduelle (g)	4.1 ± 0.6	9.2 ± 1.3	22.1 ± 3.3	8.5 ± 1.2
Quartz (g)	4.0 ± 0.6	3.3 ± 0.5	3.6 ± 0.6	2.5 ± 0.4
Silice amorphe (SiO <sub>2</sub> ).3.93(H <sub>2</sub> O) (g)	101.3 ± 15.1	97.1 ± 14.5	81.8 ± 12.2	97.9 ± 14.6
Aluminophosphate de calcium amorphe (g)	-	51.3 ± 7.7	36.1 ± 5.4	-
Aluminophosphate de calcium et de zinc amorphe (g)	-	-	-	56.9 ± 8.5
Solution interstitielle (g)	16.6 ± 2.5	23.1 ± 3.4	39.7 ± 5.9	44.4 ± 6.6

Il est important de mentionner ici que deux hypothèses ont été considérées pour produire ces résultats.

- Le calcul correspondant à la pâte de ciment « P9M B0.2 » montre que la silice amorphe est nécessairement sous forme hydratée. Le calcul indique une stœchiométrie correspondant à 3.93

moles d'eau par mole de silice. Ainsi, nous avons fait l'hypothèse que la silice présente dans les trois autres pâtes de ciment présente la même stœchiométrie  $(\text{SiO}_2) \cdot 3.93(\text{H}_2\text{O})$ .

- La concentration en bore de la fraction solide des pâtes de ciment n'a pas pu être déterminée du fait du type de fusion alcaline réalisé (au métaborate et tétraborate de lithium). Sa contribution a été négligée dans le bilan massique. Il est à souligner néanmoins que la fraction massique en bore dans la pâte de ciment reste très faible, de l'ordre de 0.18 % pour une concentration initiale de 0.2 mol/L dans l'échantillon.

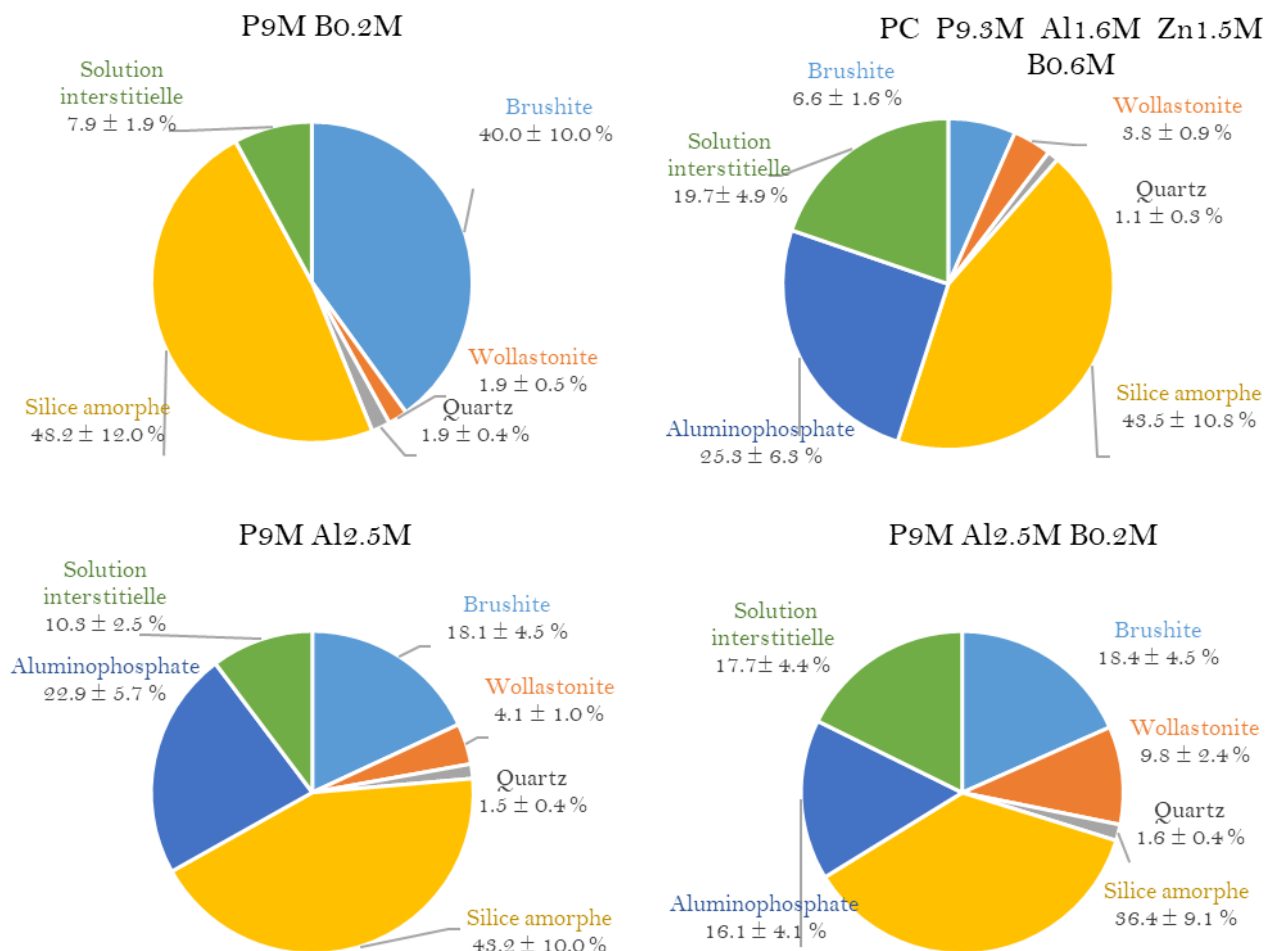


Figure 43. Composition de la fraction solide des pâtes de ciment brushitique étudiées (% massiques)

Les résultats confirment la forte influence de la concentration initiale en aluminium de la solution de gâchage sur l'assemblage minéralogique obtenu.

- Plus la concentration en aluminium augmente, plus la fraction de wollastonite résiduelle à 28 jours augmente. Le ralentissement de la consommation de la wollastonite pourrait résulter, au moins en partie, d'un effet indirect lié à une variation de l'acidité initiale de la solution de

gâchage. Pour la préparation de cette dernière, l'aluminium est en effet introduit dans la solution sous forme de poudre d'aluminium métallique, qui s'oxyde selon la réaction :  $\text{Al} + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3/2 \text{H}_2$ . Ce protocole permet d'éviter l'introduction d'anions supplémentaires dans le système, mais entraîne une diminution de l'acidité de la solution d'autant plus importante que la concentration d'aluminium est élevée. Or il a été montré que la diminution de l'acidité de la solution de gâchage ralentit la dissolution de la wollastonite [5].

- La comparaison des assemblages minéralogiques des pâtes « P9M B0.2M », « P9M Al2.5M » et « P9M Al2.5M B0.2M » montre comme attendu [5] une augmentation de la fraction de la phase aluminophosphate de calcium amorphe au détriment de celle de la brushite.
- La pâte de ciment commerciale « PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6 » présente une fraction de phase amorphe plus élevée que la pâte « P9M Al2.5M B0.2M », malgré sa concentration en aluminium initialement inférieure dans la solution de gâchage. Ce résultat, également observé par Laniessie [5], peut être lié à un effet supplémentaire imputable au zinc, seulement présent dans la pâte commerciale. Ce cation métallique est en effet connu pour inhiber la cristallisation de la brushite [151].

Par ailleurs, un calcul de bilan de matière s'appuyant sur les résultats des analyses élémentaires par fluorescence X permet d'estimer les rapports Ca/P, Al/P ou Zn/P associés à la phase aluminophosphate amorphe (Tableau 22). Les résultats obtenus sont en accord avec ceux précédemment reportés dans la thèse de Laniessie (valeurs entre parenthèses dans le tableau) [5].

Tableau 22. Rapports Ca/P, Al/P et Zn/P associés à la phase aluminophosphate amorphe

	P9M Al2.5M	P9M Al2.5M B0.2M	PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M
Ca/P	1.0 ± 0.1	0.84 ± 0.10 (0.86 ± 0.08) [5]	1.1 ± 0.1 (0.8 ± 0.2) [5]
Al/P	0.40 ± 0.04	0.42 ± 0.04 (0.40 ± 0.10) [5]	0.16 ± 0.02 (0.2 ± 0.1) [5]
Zn/P	-	-	0.17 ± 0.02 (0.2 ± 0.2) [5]

### Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique des pâtes de ciment brushitique étudiées montre des pertes de masse dans trois plages de température (Figure 44). L'assignation de ces événements thermiques est complexe car plusieurs processus de décomposition peuvent se superposer. Le premier pic, allant de 30 à 170°C, peut résulter de quatre processus :

- évaporation d'isopropanol résiduel (utilisé pour effectuer les arrêts d'hydratation) [7],



- départ d'eau physisorbée sur les échantillons,
- déshydratation de la silice amorphe (entre 45 et 100°C puis entre 135 et 150°C) [152],
- déshydratation de la phase aluminophosphate amorphe [7].

La deuxième perte de masse, intervenant entre 170 et 230°C, est associée à la déshydratation de la brushite en monétite [134, 135]. Enfin, la troisième perte de masse située entre 400 et 470°C est liée à la déprotonation de la monétite et à la formation d'un pyrophosphate de calcium cristallin  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [135].

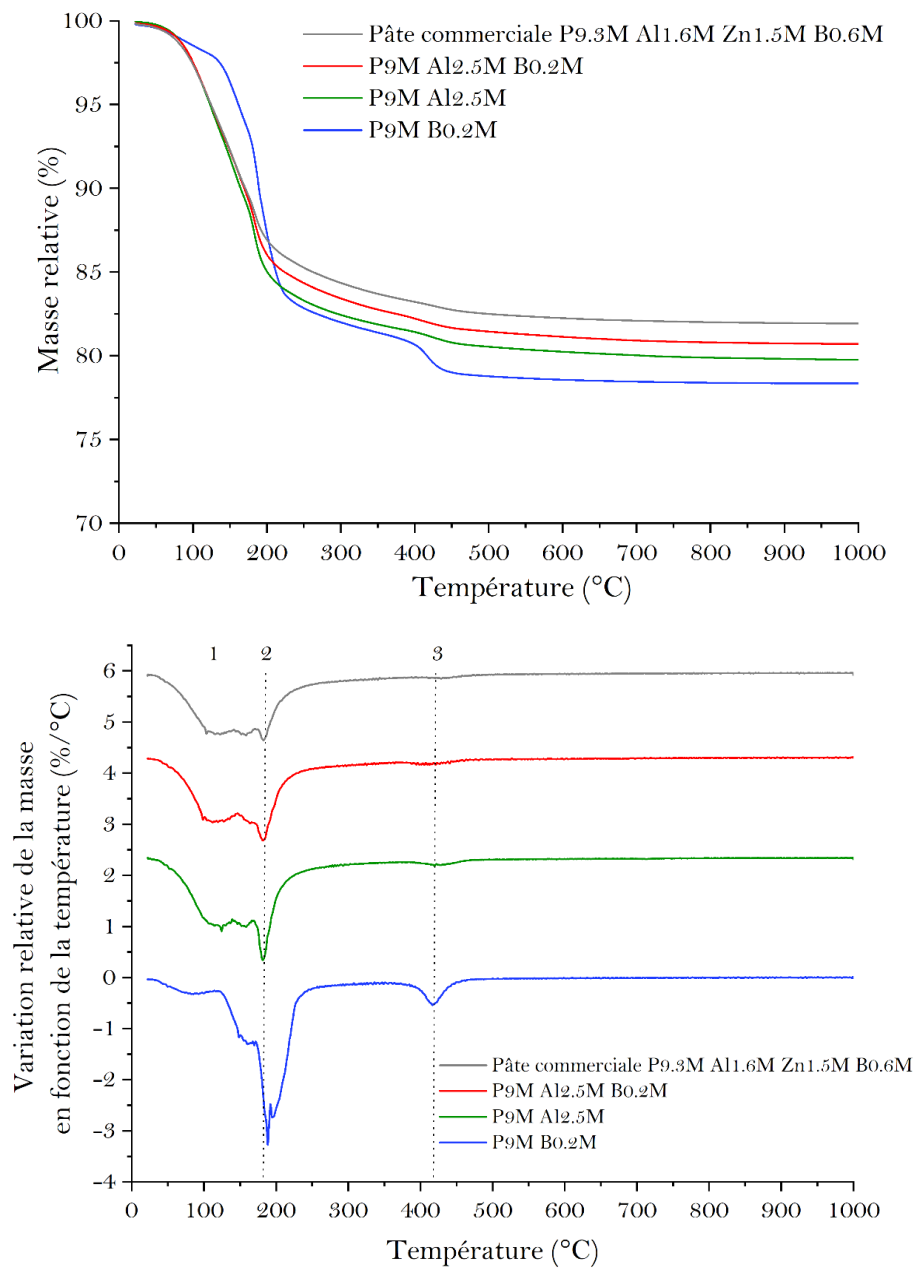


Figure 44. Analyse thermogravimétrique des quatre pâtes de ciment brushitique (haut : ATG; bas : DTG)

En accord avec les résultats de diffraction de rayons X, la teneur en brushite est la plus importante dans la pâte de ciment « P9M B0.2M » exempte de cations métalliques, et la moins importante dans la pâte de ciment commerciale « PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M » (Tableau 23).

Tableau 23. Comparaison de la teneur en brushite déterminée par ATG ou par DRX pour les différents matériaux étudiés

	% massique de brushite (déterminé par ATG)	% massique de brushite (déterminé par analyse Rietveld)
P9M B0.2M	44.3 ± 3.1	43.5 ± 10.9
P9M Al2.5M	21.1 ± 2.5	20.2 ± 5.1
P9M Al2.5M B0.2M	20.7 ± 2.7	22.3 ± 5.6
PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M	12.8 ± 1.8	8.2 ± 2.1

### RMN du $^{31}\text{P}$ , de $^{27}\text{Al}$ et du $^{11}\text{B}$

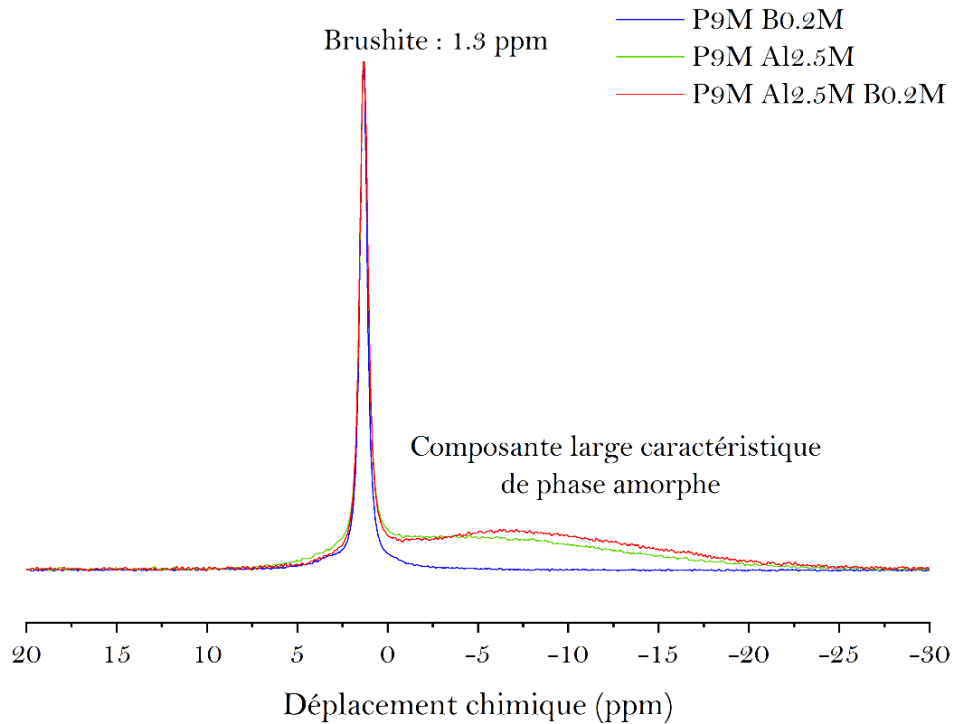
La spectroscopie RMN est une technique intéressante pour l'étude des pâtes de ciment brushitique dans la mesure où elle fournit des informations sur les phases cristallines qu'elle contient, mais aussi sur les phases amorphes. Trois noyaux sont plus particulièrement étudiés dans ce travail :  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$  et  $^{11}\text{B}$ .

#### ➤ RMN 1D $^{31}\text{P}$

La *Figure 45* présente les spectres bruts de RMN 1D du  $^{31}\text{P}$  des trois pâtes de ciment brushitique notées « P9M B0.2M », « P9M Al2.5 » et « P9M Al2.5M B0.2M ».

Deux principaux constats peuvent être effectués.

- Pour les trois formulations étudiées, la présence d'un pic fin situé à  $\sim 1.3$  ppm est observée. Cette signature est caractéristique de l'environnement  $Q^0$  des phosphates de la brushite [137,84].
- Pour les pâtes de ciment contenant de l'aluminium (« P9M Al2.5M » et « P9M Al2.5M B0.2 »), une composante supplémentaire située dans une gamme de déplacements chimiques entre 0 et -20 ppm est observée. La largeur de cette composante témoigne de la présence d'une (ou plusieurs) phase(s) amorphe(s). Afin d'obtenir plus de précisions sur cette composante, les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  de ces trois échantillons ont été décomposés.

Figure 45. Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des pâtes de ciment étudiées

Le résultat de la décomposition du spectre de la pâte de ciment « P9M B0.2M » est présenté sur la *Figure 46*. Le spectre expérimental est tracé en trait continu noir tandis que le spectre modélisé est tracé en rouge. Les paramètres extraits de la décomposition sont donnés dans le Tableau 24.

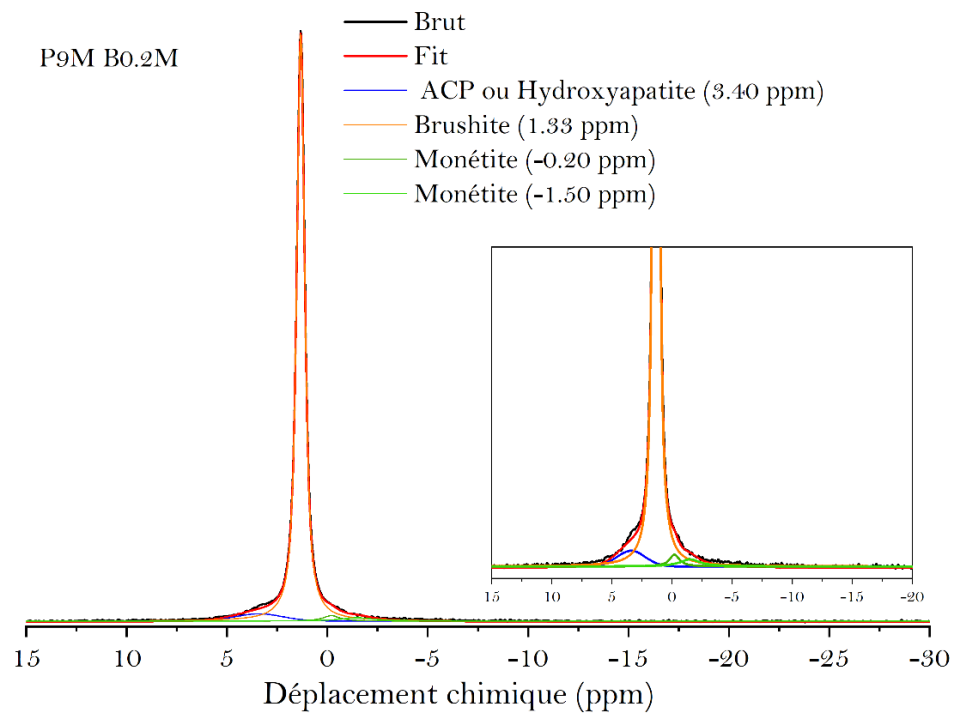
Figure 46. Déconvolution du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la pâte de ciment "P9M B0.2"

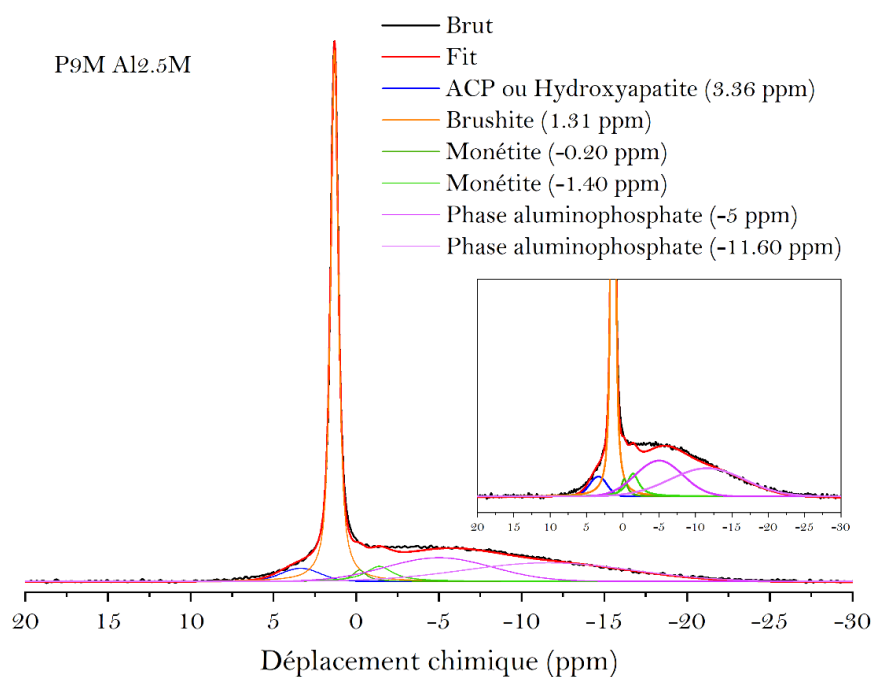
Tableau 24. Paramètres de décomposition du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la pâte "P9M B0.2M"

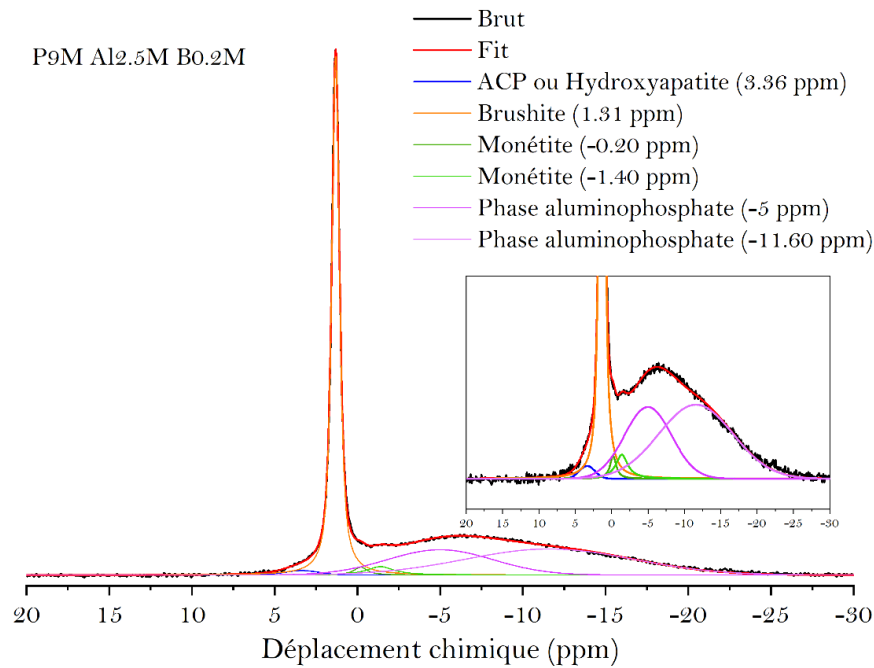
	Position (ppm)	Largeur à mi-hauteur (ppm)	Gauss/Lorent	% Raie (aire)
ACP ou Hydroxyapatite mal cristallisée	3.40	2.80	1.00	4.8
Brushite	1.33	0.48	0.25	90.9
Monétite	-0.20	1.00	0.00	1.9
Monétite	-1.50	2.00	0.00	2.3

La *Figure 46* montre trois contributions au pied du pic de la brushite ( $\sim 1.33$  ppm) :

- un pic autour de 3.4 ppm correspondant possiblement à un phosphate de calcium amorphe communément noté ACP (pour *amorphous calcium phosphate*) [138,153], ou à de l'hydroxyapatite faiblement cristallisée [138, 140, 154]. Dans les deux cas, il s'agirait d'unités phosphate de type  $\text{Q}^0$  (orthophosphate).
- deux autres pics situés respectivement à  $-0.2$  ppm et à  $-1.5$  ppm. Ces valeurs de déplacement chimique sont caractéristiques de la monétite (entités  $\text{Q}^0$ ) [84, 141, 142].

La *Figure 47* et la *Figure 48* présentent respectivement les résultats de décomposition des spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des pâtes de ciment contenant de l'aluminium « P9M Al2.5M » et « P9M Al2.5M B0.2M ». Les paramètres extraits des modélisations sont récapitulés dans le Tableau 25 et le Tableau 26.

Figure 47. Déconvolution du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la pâte "P9M Al2.5M"

Figure 48. Déconvolution du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la pâte "P9M Al $_{2.5}$ M B $_{0.2}$ M"

Les signatures de la brushite, de la monétite et de l'ACP sont également observées dans ces deux pâtes de ciment. En revanche, l'introduction de l'aluminium dans la solution de gâchage conduit à la précipitation d'une phase supplémentaire (ou plusieurs) de structure amorphe présentant deux résonances à -5 et à -11.6 ppm. Deux contributions de déplacements chimiques proches (-5.5 et -10.4 ppm) avaient également été mises en évidence par Laniessé *et al* (2018) [7] pour la phase amorphe formée dans une pâte de ciment brushitique commerciale contenant de l'aluminium et du zinc.

Tableau 25. Paramètres de décomposition du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la pâte "P9M Al $_{2.5}$ "

	Position (ppm)	Largeur à mi-hauteur (ppm)	Gauss/Lorent	% Raie (aire)
ACP ou Hydroxyapatite mal cristallisée	3.36	2.80	1.00	4.1
Brushite	1.31	0.55	0.26	44.6
Monétite	-0.20	1.00	0.00	1.8
Monétite	-1.40	2.00	0.00	4.8
Phase aluminophosphate	-5.00	7.60	1.00	20.1
Phase aluminophosphate	-11.60	12.00	1.00	24.9

Tableau 26. Paramètres de décomposition du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la pâte "P9M Al2.5M B0.2"

	Position (ppm)	Largeur à mi-hauteur (ppm)	Gauss/Lorent	% Raie (aire)
ACP ou Hydroxyapatite mal cristallisée	3.36	2.50	1	1.2
Brushite	1.31	0.56	0.29	41.2
Monétite	-0.20	1.00	0	1.2
Monétite	-1.40	2.00	0	2.6
Phase aluminophosphate	-5.00	7.60	1	20.4
Phase aluminophosphate	-11.60	12.00	1	33.3

Il est à noter que la présence de bore dans la pâte de ciment « P9M Al2.5M B0.2M » conduit à une légère diminution de la fraction molaire de sites P de la monétite (aires des deux pics) par rapport à la pâte de ciment n'en contenant pas « P9M Al2.5M ». Ceci peut s'expliquer par la diminution de l'auto-échauffement du matériau dans les premiers jours qui suivent le gâchage, provoquée par la présence de bore qui ralentit l'hydratation du ciment.

Une étude présentée par O'Neill *et al* (1982), portant sur la précipitation d'aluminophosphates dans les matériaux dentaires, a permis d'identifier les signatures RMN  $^{31}\text{P}$  de complexes aluminophosphate en phase liquide (Tableau 27) [155]. Les déplacements chimiques mesurés sur la phase amorphe formée dans les pâtes de ciment « P9M Al2.5M » et « P9M Al2.5M B0.2M » sont proches de ceux mentionnés par O'Neill *et al*. Le phosphore présent dans la composante amorphe des pâtes de ciment pourrait ainsi présenter des environnements proches de ceux de complexes susceptibles de se former dans la solution d'acide phosphorique concentrée utilisée pour le gâchage.

Tableau 27. Déplacements chimiques en RMN du  $^{31}\text{P}$  de complexes aluminophosphate en solution [155]

Déplacement chimique (ppm)	Espèce formée
1.5 à -0.3	Acide phosphorique $\text{H}_3\text{PO}_4$
-12.8 à -14.4	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$ et $\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$
-15 à -16.3	$(\text{AlH}_3\text{PO}_4)^{3+}$
-6.1 à -9.6	$\text{Al}(\text{H}_3\text{PO}_4)_n$ $n \geq 2$

Plusieurs études portant sur le développement de composés ortho/pyrophosphate de calcium amorphes, distinguent par ailleurs deux gammes de déplacements chimiques sur les spectres 1D RMN  $^{31}\text{P}$  en fonction du type d'entités  $\text{Q}^n$  [156, 157]:

- une première région entre 8 et -1 ppm correspondant aux espèces orthophosphate (espèces  $Q^0$  ne comportant pas d'oxygène pontant),
- une deuxième région entre -2 ppm et -12 ppm correspondant aux unités pyrophosphate (espèces  $Q^1$  comportant un oxygène pontant faisant le pont P-O-P).

Il n'est donc pas exclu que la phase amorphe formée dans nos matériaux renferme des entités phosphate de type  $Q^1$ .

➤ RMN 1D  $^{27}\text{Al}$

La *Figure 49* présente les spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des deux pâtes de ciment contenant de l'aluminium « P9M Al2.5M » et « P9M Al2.5M B0.2M ». Trois pics sont observés : une composante principale autour de -10 ppm, correspondant à de l'aluminium en coordinance 6 ( $\text{Al}^{(VI)}$ ), et deux composantes de faible amplitude autour de 15 ppm et 55 ppm, assignées respectivement à de l'aluminium en coordinance 5 ( $\text{Al}^{(V)}$ ) et 4 ( $\text{Al}^{(IV)}$ ) [123, 158–160]. L'observation de faibles fractions d'aluminium en coordinance 4 et 5 pourrait être liée à la précipitation rapide de la phase aluminat amorphe. *Isobe et al.* (2003) [161] ont ainsi montré que de la gibbsite bien cristallisée ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ne contient que de l'aluminium en coordinance 6, tandis que de l'hydroxyde d'aluminium amorphe comporte des unités  $\text{AlO}_6$  majoritaires, mais aussi  $\text{AlO}_4$  et  $\text{AlO}_5$ , liées par des liaisons hydrogène de force très variable.

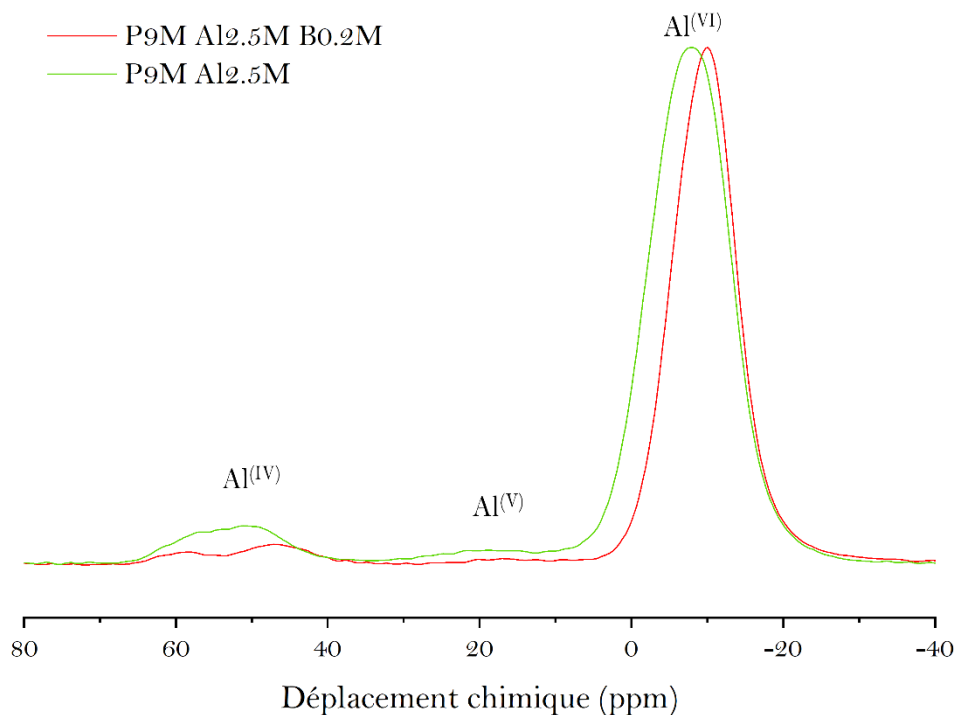


Figure 49. Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des pâtes de ciment étudiées

La coordinence de l'aluminium dans les pâtes « P9M Al2.5M » et « P9M Al2.5M B0.2M » est donc principalement octaédrique ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ). Plusieurs études portant sur les verres aluminophosphate montrent que les valeurs de déplacements chimiques proches de -10 ppm obtenues pour  $\text{Al}^{\text{VI}}$  correspondent à des ions  $\text{Al}^{3+}$  couplés avec du phosphore [160, 162]. Une analyse de spectres REDOR  $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$  menée sur une pâte de ciment brushitique gâchée avec une solution d'acide phosphorique contenant de l'aluminium et du zinc (pâte commerciale) [5] a montré une similitude d'environnement avec l'aluminium en coordinence 6, entouré de 4 noyaux phosphore, de la zéolithe VPI-5 ( $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (Figure 50).

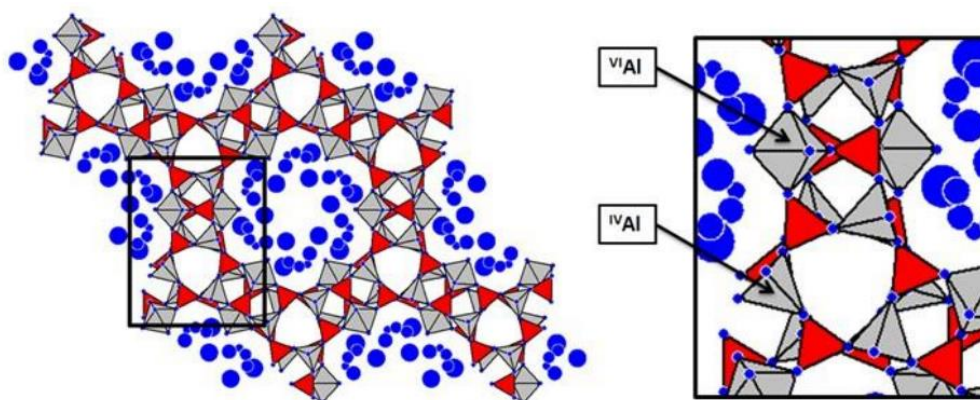


Figure 50. Structure de la zéolithe VPI-5 [163]

Une expérience 2D  $^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$  DHMQC a été réalisée sur la pâte de ciment « P9M Al2.5M B0.2M » (Figure 51). La séquence D-HMQC permet de corréler les résonances de 2 noyaux hétéronucléaires proches spatialement. Les spectres situés sur les côtés du diagramme représentent les spectres monodimensionnels de l'aluminium et du phosphore. Sur la figure, des signaux de corrélation sont bien observés entre l'aluminium en coordinence 6 et les entités phosphate présentes dans la phase amorphe (sites P à -5 et à -11.60 ppm). En d'autres termes, les atomes d'aluminium contiennent des atomes de phosphore dans leur 2<sup>ème</sup> sphère de coordination



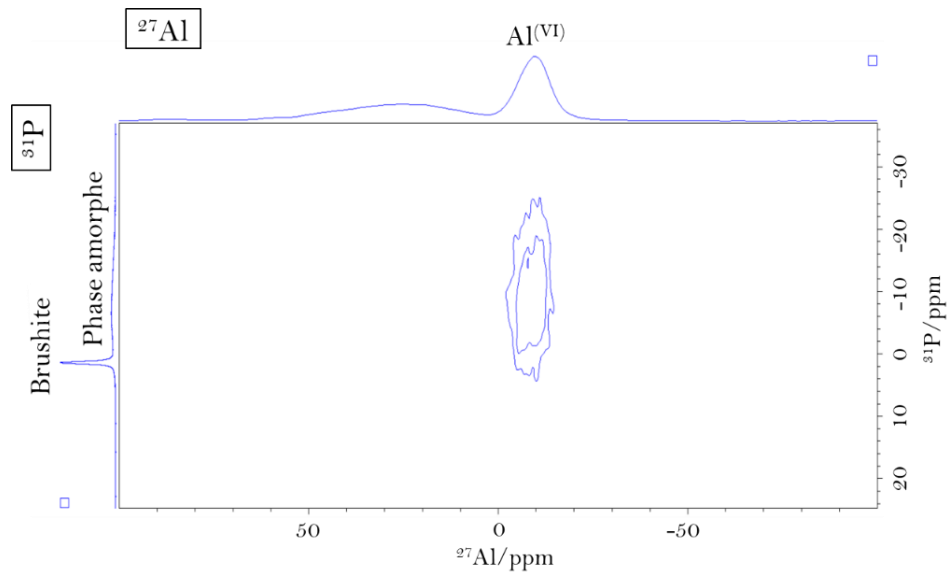


Figure 51. Diagramme de RMN 2D  $^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$  DHMQC de la pâte de ciment "P9M Al2.5M B0.2M" - les spectres sur les côtés du diagramme correspondent aux spectres 1D  $^{27}\text{Al}$  et  $^{31}\text{P}$  obtenus pour cet échantillon

#### ➤ RMN 1D $^{11}\text{B}$

La solution de gâchage des pâtes « **P9M B0.2M** » et « **P9M Al2.5M B0.2M** » comporte du bore introduit sous forme de borax. Afin de déterminer le devenir de cet élément dans les pâtes durcies, celles-ci ont été caractérisées par RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$  (Figure 52). Les spectres obtenus montrent que le bore est majoritairement sous la forme tétraédrique  $\text{BO}_4$  dans les deux échantillons étudiés (pic autour de 0 ppm [124, 125, 164]). Un léger décalage vers des valeurs plus grandes de déplacement chimique (déblindage) est noté pour l'échantillon contenant de l'aluminium. Des traces de bore tricoordonné  $\text{BO}_3$  (pic entre 5 et 20 ppm) [124] sont par ailleurs observées dans l'échantillon « P9M B0.2M ». Elles pourraient correspondre à des molécules d'acide borique  $\text{B}(\text{OH})_3$  adsorbées sur les hydrates cimentaires.

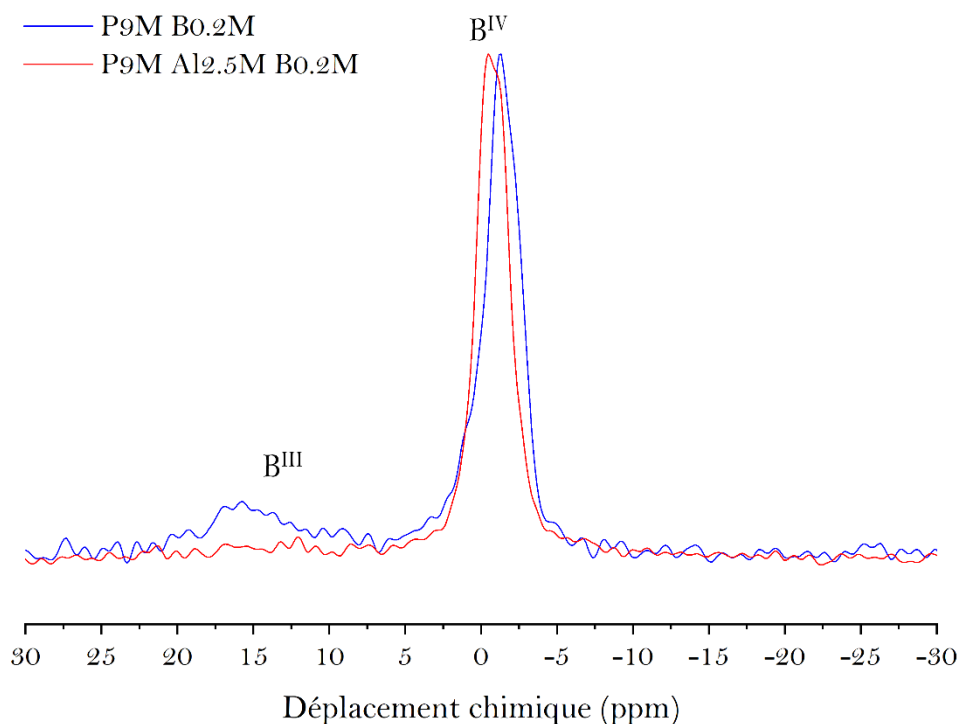


Figure 52. Spectres RMN  $^{11}\text{B}$  des pâtes de ciment étudiées

Les connectivités  $^{31}\text{P}/^{11}\text{B}$  ont également été sondées dans la pâte de ciment « P9M Al2.5M B0.2M » via l'expérience  $^{11}\text{B}$  ( $^{31}\text{P}$ ) DHMQC dont les diagrammes 2D sont présentés sur la *Figure 53*. Le bore ne présente pas de corrélation spatiale avec le noyau phosphore de la brushite. En revanche, une corrélation est mise en évidence avec les noyaux phosphore de la phase amorphe. Les atomes de bore possèdent donc, dans leur 2<sup>ème</sup> sphère de coordination, des atomes de phosphore de la phase aluminophosphate.

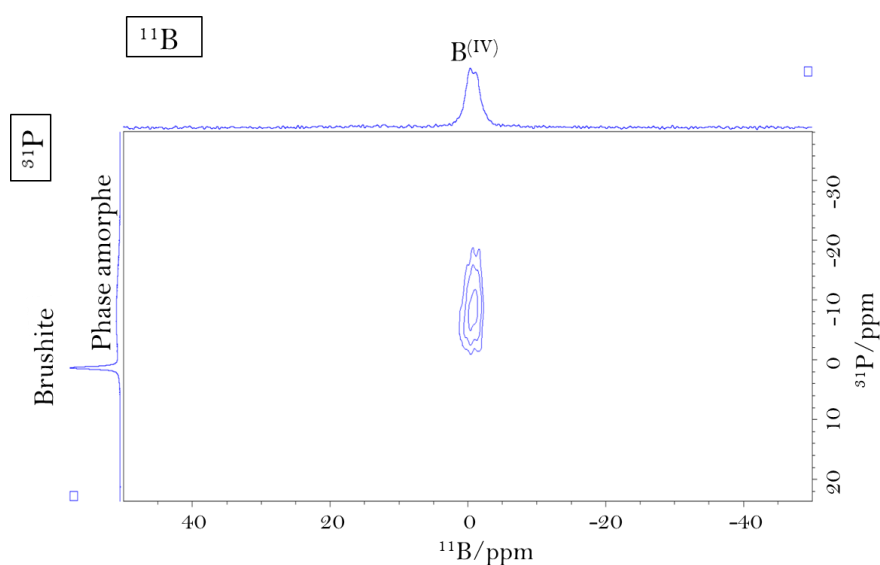


Figure 53. Diagramme de RMN 2D  $^{11}\text{B}$  ( $^{31}\text{P}$ ) DHMQC de la pâte de ciment "P9M Al2.5M B0.2M" - les spectres sur les côtés du diagramme correspondent aux spectres 1D  $^{11}\text{B}$  et  $^{31}\text{P}$  obtenus pour cet échantillon

En conclusion, l'étude par RMN du  $^{31}\text{P}$ , de  $^{27}\text{Al}$  et du  $^{11}\text{B}$  des pâtes de ciment brushitique apporte plusieurs informations nouvelles concernant la minéralogie des pâtes de ciment brushitique.

La brushite est bien le principal phosphate de calcium formé. Néanmoins, les pâtes contiennent aussi en très faible quantité de la monétite et un phosphate de calcium amorphe (ACP) ou de l'hydroxyapatite mal cristallisée.

La phase amorphe est un boro-aluminophosphate, comportant deux environnements pour le phosphore, et dans lequel l'aluminium et le bore sont principalement en coordinence 6 et 4 respectivement.

#### 4.2.2. Caractérisations microstructurales

Les sections polies des trois pâtes de ciment « P9M Al2.5M », « P9M B0.2M » et « P9M Al2.5M B0.2M » ont été observées au microscope électronique à balayage. Les images MEB, acquises en électrons rétrodiffusés, présentent un contraste chimique de phases (*Figure 54*). Des cartographies élémentaires ont également été réalisées par spectrométrie EDX (*Figure 54*). Leur superposition permet de distinguer 4 phases principales dans les pâtes de ciment contenant de l'aluminium « P9M Al2.5M » et « P9M Al2.5M B0.2M » :

- une phase riche en calcium et silicium, apparaissant en orange sur la *Figure 54* et correspondant à la wollastonite résiduelle,
- une phase ne contenant que du silicium et de l'oxygène (en vert sur la *Figure 54*) correspondant à la silice amorphe,
- une phase ne contenant que du calcium, du phosphore et de l'oxygène, correspondant principalement à la brushite (en violet foncé sur la *Figure 54*),
- et une phase contenant du calcium, du phosphore, de l'aluminium et de l'oxygène, répartie de manière homogène sur la cartographie et attribuée au boro-aluminophosphate de calcium amorphe (en rose sur la *Figure 54*).

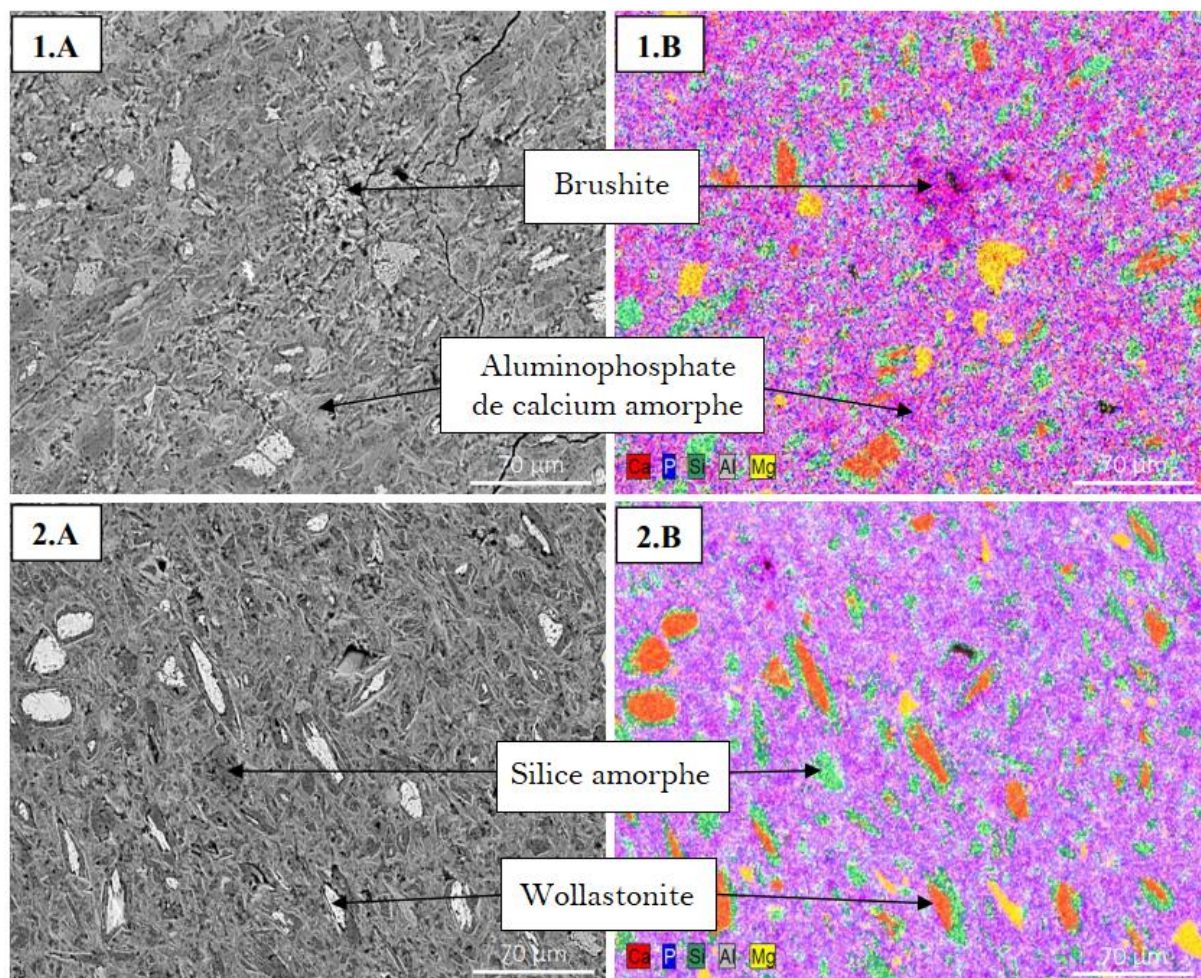


Figure 54. Images MEB et cartographies élémentaires de sections polies des pâtes « P9M Al2.5M B0.2M » (1) et « P9M Al2.5M » (2), A : images en électrons rétrodiffusés, B : Cartographies élémentaires avec Ca, P, Si, Al et Mg (BSE, 9.7 mm, 15kV)

La présence d'une phase magnésienne (en jaune sur la *Figure 54*) est observée plus ponctuellement et confirme l'analyse chimique réalisée précédemment, qui a montré que la wollastonite contient du magnésium en tant qu'impureté.

Les pâtes « P9M Al2.5M » et « P9M Al2.5M B0.2M » possèdent des microstructures assez denses. La silice est présente comme reliquat de la wollastonite, ce qui suggère, que la dissolution de la wollastonite est incongruente. Dans la structure de la wollastonite, les atomes de calcium sont faiblement liés et facilement échangés par des protons qui se lient de manière covalente au réseau siliceux pour former une silice enrichie en protons à la dissolution beaucoup plus lente [5]. La phase boro-aluminophosphate est distribuée de façon homogène dans toute la pâte. La brushite semble, quant à elle, précipiter en amas plus localisés.

La pâte « P9M B0.2M », exempte d'aluminium, présente une porosité beaucoup plus importante que celle des deux autres matériaux (*Figure 55*). Cette porosité, majoritairement imprégnée de résine

époxyde, est bien mise en évidence par la cartographie élémentaire du carbone (zones en jaune sur la *Figure 55*). Elle peut expliquer le caractère beaucoup plus friable de la pâte observé lors du broyage. Aucun aluminophosphate n'ayant précipité, on retrouve trois phases :

- la wollastonite résiduelle (en orange sur la *Figure 55*),
- la silice amorphe (en vert sur la *Figure 55*),
- et la brushite (en violet foncé sur la *Figure 55*).

De plus, en comparant la *Figure 54* et la *Figure 55*, on observe qualitativement une plus grande quantité de silice amorphe dans la pâte sans aluminium, ce qui indique une dissolution plus importante de la wollastonite. Ce constat est en accord avec les résultats de diffraction de rayons X.

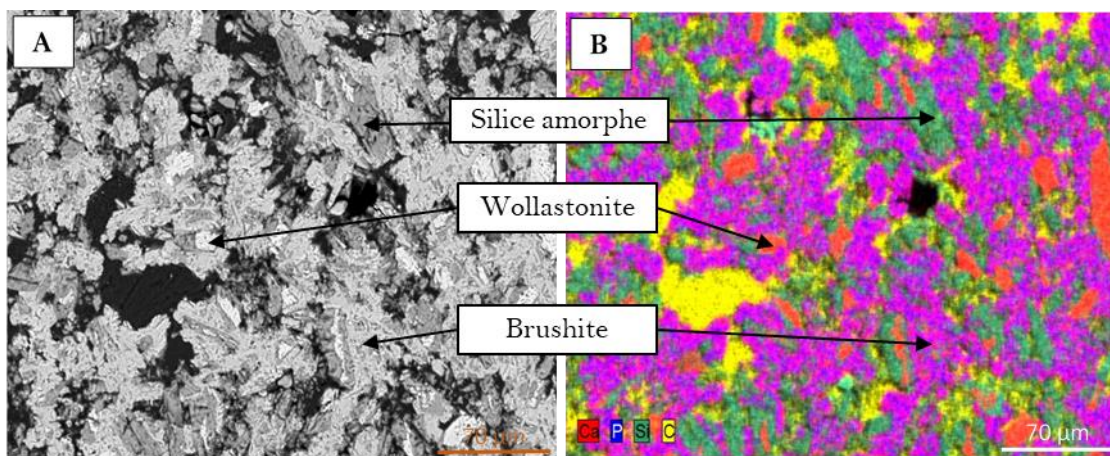


Figure 55. Image MEB et cartographie élémentaire d'une section polie de la pâte « P9M B0.2 », A : image en électrons rétrodiffusés, B : cartographie élémentaire avec Ca, P, Si et C (BSE, 9.7 mm, 15kV)

### 4.2.3. Caractérisations granulaires

Dans la suite de l'étude, les propriétés de rétention du strontium par les pâtes de ciment seront étudiées en batch sur matériaux broyés, ce qui permet une atteinte plus rapide des équilibres. Les pâtes de ciment sont donc broyées manuellement jusqu'à un refus nul sur le tamis de 80 µm.

La *Figure 56* présente les courbes de distribution granulaire des matériaux de l'étude. Les valeurs du 1<sup>er</sup>, 5<sup>ème</sup> et 9<sup>ème</sup> décile sont récapitulés dans le Tableau 28. Les résultats obtenus montrent que le broyage manuel des pâtes de ciment conduit à des distributions granulaires assez proches pour les différentes compositions étudiées. Il est à noter que la granulométrie de la pâte préparée sans aluminium « P9M B0.2M » est un peu plus grossière, ce qui peut s'expliquer par son caractère plus friable, qui a conduit à un broyage moins long. Les phases pures (brushite, wollastonite et pyrophosphate) présentent des caractéristiques granulaires globalement plus fines que les pâtes de ciment.

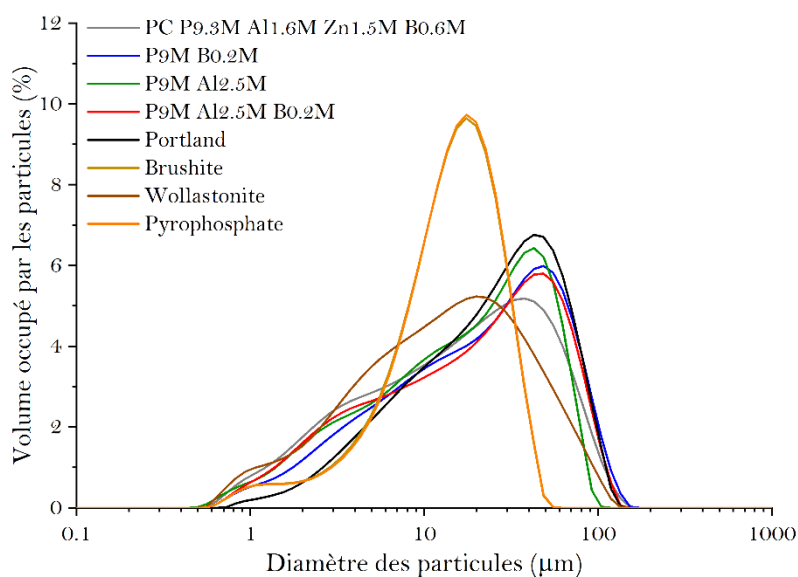


Figure 56. Distributions granulaires des matériaux de l'étude

Tableau 28. Paramètres  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  des distributions granulaires des différents matériaux de l'étude

Matériau	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M	$2.6 \pm 0.1$	$18.1 \pm 0.7$	$62.8 \pm 0.7$
P9M Al2.5M	$2.7 \pm 0.1$	$19.1 \pm 0.5$	$55.4 \pm 1.1$
P9M Al2.5M B0.2M	$2.7 \pm 0.1$	$20.8 \pm 0.2$	$66.8 \pm 1.1$
P9M B0.2M	$3.4 \pm 0.1$	$23.1 \pm 0.4$	$72.1 \pm 1.1$
Portland	$5.1 \pm 0.1$	$26.4 \pm 0.5$	$70.5 \pm 1.5$
Brushite synthétique	$4.6 \pm 0.1$	$14.7 \pm 0.2$	$29.5 \pm 0.1$
Wollastonite	$2.6 \pm 0.1$	$13.8 \pm 0.2$	$50.8 \pm 0.9$
Pyrophosphate de calcium amorphe synthétique	$6.7 \pm 0.1$	$14.3 \pm 0.2$	$26.5 \pm 1.1$

Les valeurs de surface spécifique des différentes poudres, déterminées par adsorption d'azote, sont regroupées dans le Tableau 29. Le résultat le plus marquant est l'augmentation de la surface spécifique avec la concentration en aluminium dans la solution de gâchage des ciments brushitiques. Les valeurs obtenues pour les 2 pâtes les plus riches en aluminium sont très supérieures à celles mesurées sur la wollastonite (le réactif de départ) ainsi que sur la brushite de synthèse (dont les caractéristiques granulaires peuvent toutefois différer de celle formée dans les matériaux étudiés). L'étude minéralogique et la bibliographie présentées précédemment ont montré que l'augmentation de la concentration en aluminium favorise la précipitation d'un boro-aluminophosphate de calcium amorphe au détriment de la brushite. Les résultats obtenus suggèrent que le boro-aluminophosphate possède une surface spécifique très supérieure à celle de la brushite. Il est également à noter que les poudres de liants brushitiques les plus riches en aluminium possèdent une surface spécifique environ 4 fois

supérieure à celle de la poudre obtenue à partir de la pâte de ciment Portland. Le pyrophosphate de calcium amorphe semble développer une surface spécifique importante également. Cela pourrait s'expliquer par la précipitation instantanée de ce composé en solution.

Tableau 29. Surface spécifique des pâtes de ciment broyées, de la brushite, de la wollastonite et du pyrophosphate de calcium amorphe

Matériau	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M	24.1 ± 2.0
P9M Al2.5M	85.7 ± 5.0
P9M Al2.5M B0.2M	86.4 ± 5.0
P9M B0.2M	8.7 ± 1.0
Portland	12.4 ± 1.0
Brushite synthétique	1.4 ± 0.1
Wollastonite	1.2 ± 0.1
Pyrophosphate de calcium amorphe	58.4 ± 3.0

## 5. Bilan

L'étude expérimentale présentée dans ce chapitre confirme le lien étroit qui existe entre la composition de la solution de gâchage et les propriétés physico-chimiques des pâtes de ciment brushitique. L'effet des concentrations initiales en aluminium et en bore dans la solution de gâchage sur la minéralogie et la microstructure de pâtes ayant atteint une hydratation avancée a été particulièrement abordé.

Les caractérisations réalisées sur des pâtes âgées de 28 j permettent de dégager les principales conclusions suivantes.

- En présence de bore (à 0.2 mol/L) uniquement, la brushite est bien le principal phosphate de calcium formé. Néanmoins, la pâte de ciment contient aussi en très faible quantité de la monétite et un phosphate de calcium amorphe (ACP) ou de l'hydroxyapatite mal cristallisée.
- L'ajout d'aluminium (à 2.5 mol/L) dans la solution de gâchage conduit à la précipitation d'un aluminophosphate de calcium amorphe possédant deux environnements pour le phosphore ; la formation de brushite est quant à elle diminuée.
- En présence de bore et d'aluminium en solution, la phase amorphe est un boro-aluminophosphate comportant deux environnements pour le phosphore, et dans lequel l'aluminium et le bore sont en coordinence 6 et 4 respectivement.
- La présence d'aluminium à 2.5 mol/L dans la solution de gâchage conduit à une forte diminution de la porosité du matériau et à une augmentation de la surface spécifique des pâtes

de ciment broyées. Ce résultat suggère que l'aluminophosphate de calcium amorphe possède une surface spécifique très supérieure à celle de la brushite.

Le Tableau 30 récapitule la composition des différents matériaux qui seront étudiés dans la suite, ainsi que leurs caractéristiques granulaires après broyage éventuel (cas des pâtes de ciment).

Tableau 30. Récapitulatif de la composition des différents matériaux étudiés et de leurs caractéristiques granulaires après broyage éventuel (cas des pâtes de ciment)

Matériau	Constituants principaux	Constituants secondaires ou impuretés	Caractéristiques granulaires du matériau broyé
Wollastonite	CaSiO <sub>3</sub>	Calcite CaCO <sub>3</sub> (2.1 ± 0.2%) Quartz Phases contenant du Mg et du Fe	d <sub>10</sub> = 2.6 µm d <sub>50</sub> = 13.8 µm d <sub>90</sub> = 50.8 µm SS <sub>a</sub> = 1.2 ± 0.1 m <sup>2</sup> /g
Brushite	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (95.8 ± 9.5 %)	Monérite CaHPO <sub>4</sub> (2.05 ± 0.2 %) Newberyite MgHPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O (2.15 ± 0.21 %) MgHPO <sub>4</sub> , hydroxyapatite, phosphate monocalcique monohydraté (traces)	d <sub>10</sub> = 4.6 µm d <sub>50</sub> = 14.7 µm d <sub>90</sub> = 29.5 µm SS <sub>a</sub> = 1.4 ± 0.1 m <sup>2</sup> /g
Pyrophosphate de calcium amorphe	Ca <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> ·4.45(H <sub>2</sub> O)		d <sub>10</sub> = 6.7 µm d <sub>50</sub> = 14.3 µm d <sub>90</sub> = 26.5 µm SS <sub>a</sub> = 58.4 ± 3.0 m <sup>2</sup> /g
Pâte de ciment Portland E/C= 0.4 28 j	Silicates de calcium hydratés (C-S-H) Portlandite (19.4 ± 1.8 %) Monosulfoaluminate de calcium hydraté	Silicate tricalcique Silicate dicalcique Brownmillerite Quartz Calcite (3.1 ± 0.3%)	d <sub>10</sub> = 5.1 µm d <sub>50</sub> = 26.4 µm d <sub>90</sub> = 70.5 µm SS <sub>a</sub> = 12.4 ± 1.0 m <sup>2</sup> /g
Pâte de ciment brushitique P9MB0.2M l/s = 0.76 mL/g 28 j	Brushite (40.0%) SiO <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O)3.93 (48.2%) Solution interstitielle (7.9%)	Wollastonite (1.9%) Quartz (1.9%)	d <sub>10</sub> = 3.4 µm d <sub>50</sub> = 23.1 µm d <sub>90</sub> = 72.1 µm SS <sub>a</sub> = 8.7 ± 1.0 m <sup>2</sup> /g
Pâte de ciment brushitique P9MA12.5M l/s = 0.76 mL/g 28 j	Brushite (18.1%) SiO <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O)3.93 (43.2%) Phase aluminophosphate (22.9%) Solution interstitielle (10.3%)	Wollastonite (4.1%) Quartz (1.5%)	d <sub>10</sub> = 2.7 µm d <sub>50</sub> = 19.1 µm d <sub>90</sub> = 55.4 µm SS <sub>a</sub> = 85.7 ± 5.0 m <sup>2</sup> /g
Pâte de ciment brushitique P9MA12.5MB0.2M l/s = 0.76 mL/g 28 j	Brushite (18.4%) SiO <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O)3.93 (36.4%) Phase boro-aluminophosphate (16.1%) Solution interstitielle (17.7%)	Wollastonite (9.8%) Quartz (1.6%)	d <sub>10</sub> = 2.7 µm d <sub>50</sub> = 20.8 µm d <sub>90</sub> = 66.8 µm SS <sub>a</sub> = 86.4 ± 5.0 m <sup>2</sup> /g
Pâte de ciment brushitique PC P9.3MA11.6M Zn1.5MB0.6M l/s = 1.25 (massique) 28 j	SiO <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O)3.93 (43.5%) Phase phosphatée amorphe comportant de l'aluminium et/ou du zinc (25.3%) Brushite (6.6%) Solution interstitielle (19.7%)	Wollastonite (3.8%) Quartz (1.1%)	d <sub>10</sub> = 2.6 µm d <sub>50</sub> = 18.1 µm d <sub>90</sub> = 62.8 µm SS <sub>a</sub> = 24.1 ± 2.0 m <sup>2</sup> /g

La suite de ce travail est consacrée à l'étude de la rétention du strontium par ces différents matériaux.



## **Chapitre 3**

Etude de la rétention du strontium par des pâtes  
de ciment brushitique



Chapitre 3	Etude de la rétention du strontium par des pâtes de ciment brushitique.....	91
1.	Généralités sur la sorption .....	96
1.1.	Mécanismes de sorption .....	96
1.2.	Principe des essais de sorption en mode « batch » .....	97
1.2.1.	Cinétique de sorption .....	98
1.2.2.	Isotherme de sorption .....	99
2.	Protocoles expérimentaux .....	100
2.1.	Matériaux d'étude.....	100
2.2.	Protocoles des essais de sorption .....	101
2.2.1.	Protocole pour l'étude de la cinétique de sorption.....	101
2.2.2.	Protocole pour le tracé des isothermes de sorption.....	101
2.3.	Analyse du liquide et du solide en fin d'essai .....	102
2.3.1.	Analyse du liquide.....	102
2.3.2.	Analyse des phases solides .....	102
3.	Etude des propriétés de sorption .....	102
3.1.	Cinétiques de sorption .....	102
3.2.	Isothermes de sorption .....	106
3.2.1.	Analyse des phases liquides post sorption .....	106
3.2.2.	Analyse des phases solides post sorption .....	113
3.2.3.	Discussion des mécanismes de rétention mis en jeu.....	124
3.3.	Influence du calcium, du magnésium et du sodium sur la rétention du strontium.....	128
3.3.1.	Effet des cations divalents.....	128
3.3.2.	Effet du sodium.....	130
3.4.	Comparaison avec d'autres sorbants minéraux du strontium.....	131
4.	Bilan.....	132



Les données de la littérature présentées dans le chapitre 1 et les résultats expérimentaux du chapitre 2 montrent que l'assemblage minéralogique et les propriétés mécaniques des pâtes de ciment brushitique peuvent être facilement ajustés en modifiant la composition de la solution de gâchage. En revanche, le lien entre la composition minéralogique des matériaux et leurs propriétés de piégeage reste mal connu. Ce chapitre vise donc à préciser les contributions des différentes phases les constituant à la rétention du strontium dans l'objectif d'identifier les assemblages minéralogiques les plus favorables à cette rétention.

Pour cela, des essais de sorption sont conduits sur différentes phases prises séparément les unes des autres (wollastonite, brushite et pyrophosphate de calcium amorphe) ainsi que sur des pâtes de ciment Portland et brushitique préalablement broyées. Ils ont pour objectif de déterminer les cinétiques et isothermes de sorption puis d'évaluer la sélectivité d'une pâte de ciment optimisée vis-à-vis du strontium en présence d'ions compétiteurs. Les mécanismes impliqués dans la rétention sont également discutés en fin de chapitre.

En préambule de ce chapitre, les phénomènes intervenant dans les processus de sorption d'un soluté sur un sorbant en milieu aqueux sont rappelés.

## 1. Généralités sur la sorption

Tout processus de sorption fait intervenir trois composants : le sorbant ou le solide, le contaminant ou le soluté et la solution. Les mécanismes qui sont mis en jeu lors de la sorption sont décrits dans la suite.

### 1.1. Mécanismes de sorption

Lorsqu'un grain de solide est mis en contact avec une solution contaminée, la migration des solutés de la phase liquide vers la phase solide fait intervenir quatre étapes (*Figure 57*) [165] :

- (1) la diffusion dans la solution : le soluté migre dans la phase liquide jusqu'à l'atteinte d'une fine couche de transition entre le liquide et le solide appelée couche externe (ou couche limite ou couche de Nernst) ;
- (2) la diffusion externe : le soluté diffuse lentement dans la couche externe ;
- (3) la diffusion interne ou intra-particulaire du soluté dans la porosité du matériau ;
- (4) l'interaction du soluté avec les sites actifs du solide.

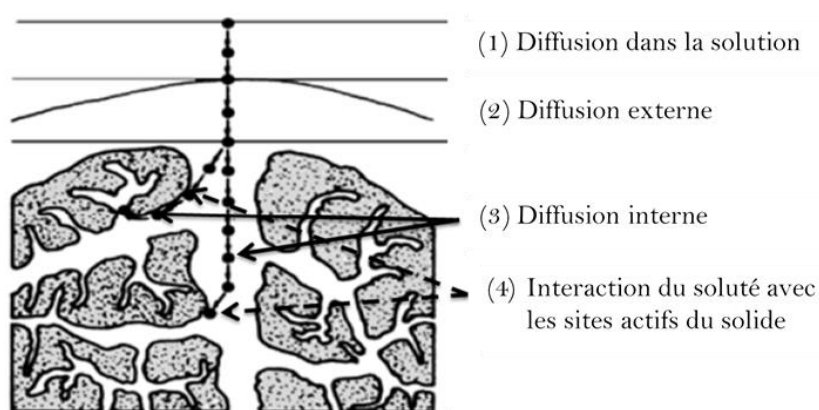


Figure 57. Etapes du processus de sorption sur un matériau poreux [166]

Les interactions possibles entre le soluté et les sites actifs de la surface du solide sont représentées sur la *Figure 58* [167]. On retrouve principalement l'adsorption, l'échange d'ions et la précipitation de surface.

- L'adsorption comprend la chimisorption et la physisorption. Dans le cas de la physisorption, le soluté sous forme ionique est retenu dans la phase solide sans perdre de molécules d'eau de sa sphère de solvation. Il s'agit d'une liaison électrostatique réversible et non spécifique. En revanche, dans le cas de la chimisorption, le soluté perd au moins une molécule d'eau de sa sphère de solvation pour former des complexes. Il s'agit d'une liaison irréversible et plus sélective d'un ion donné que les liaisons électrostatiques formées par physisorption.

- L'échange ionique fait intervenir l'échange d'un ion du solide avec un ion de même charge présent dans la solution.
- La précipitation de surface implique le passage du soluté de l'état dissous à l'état solide par la formation d'une nouvelle phase.

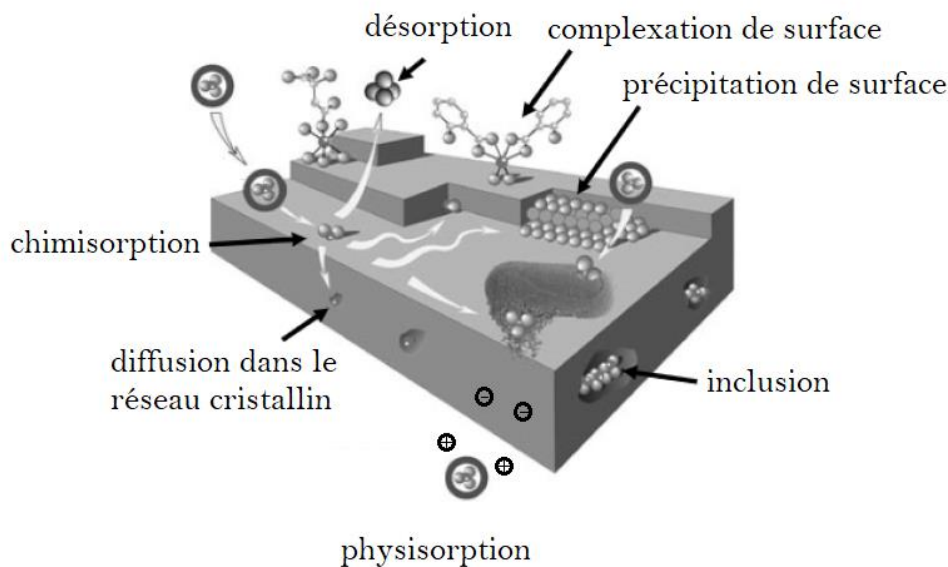


Figure 58. Mécanismes de rétention d'un contaminant sur la surface d'un solide [167]

L'ensemble de ces phénomènes est gouverné par divers paramètres tels que la nature et la structure du solide, la composition de la solution, le pH du milieu ou la température.

L'étude des propriétés de rétention d'un contaminant par un solide s'effectue en général grâce à des essais de sorption en mode « batch ». Le principe de ces essais ainsi que les grandeurs permettant d'évaluer l'efficacité de piégeage sont présentés dans la suite.

### 1.2. Principe des essais de sorption en mode « batch »

Un « batch » est un flacon dans lequel sont introduits une quantité  $m$  de sorbant avec un volume  $V$  d'une solution contenant une concentration initiale connue de contaminant. Ce flacon est placé sur un agitateur rotatif afin d'améliorer le contact entre le sorbant et la solution (*Figure 59*).



Figure 59. Représentation schématique des essais de sorption en mode "batch"

Après contact avec la poudre, la solution est prélevée, filtrée puis analysée. La détermination des concentrations du contaminant en solution avant et après contact, respectivement notées  $[\text{contaminant}]_{\text{solution}} \text{ initiale}$  et  $[\text{contaminant}]_{\text{solution}} \text{ à l'équilibre}$ , (en mmol/L) permet de calculer la concentration de contaminant (en mmol/g) fixée sur la phase solide suivant l'équation (Eq (III.1)) :

$$[\text{contaminant}]_{\text{solide}} = ([\text{contaminant}]_{\text{solution}} \text{ initiale} - [\text{contaminant}]_{\text{solution}} \text{ à l'équilibre}) \frac{V}{m} \quad \text{Eq (III.1)}$$

avec V le volume de solution (en L) et m la masse de solide utilisée (en g).

Deux types d'expériences sont à distinguer selon que l'on souhaite étudier la cinétique de sorption ou tracer l'isotherme de sorption.

### 1.2.1. Cinétique de sorption

L'étude cinétique fait partie des travaux préliminaires à toute étude de sorption sur poudre. En effet, il est important de connaître précisément le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire le temps au bout duquel le matériau est saturé. La courbe de cinétique est obtenue en traçant la concentration en contaminant résiduelle en solution en fonction du temps. Chaque point sur la courbe de cinétique correspond à un unique « batch ». L'expérience dure jusqu'à l'obtention du plateau signifiant l'atteinte de l'équilibre thermodynamique. L'allure d'une courbe de cinétique de sorption est représentée sur la *Figure 60*.

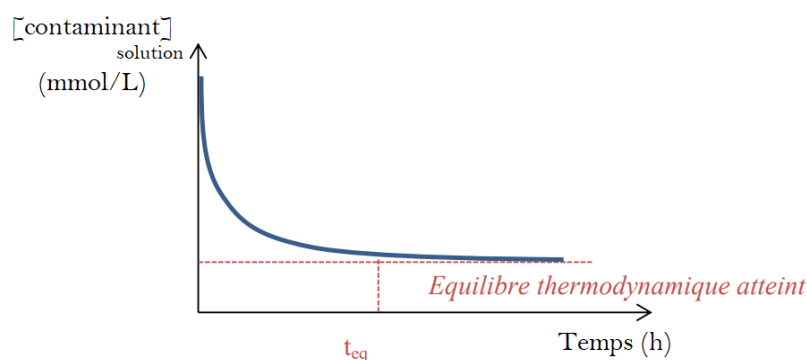


Figure 60. Courbe de cinétique de sorption



### 1.2.2. Isotherme de sorption

Les isothermes de sorption sont des mesures réalisées à l'équilibre thermodynamique.

L'isotherme de sorption est une représentation graphique de la concentration en contaminant fixé sur le solide (en mmol/g) en fonction de sa concentration résiduelle en solution (en mmol/L), à l'équilibre et à température constante (*Figure 61*).

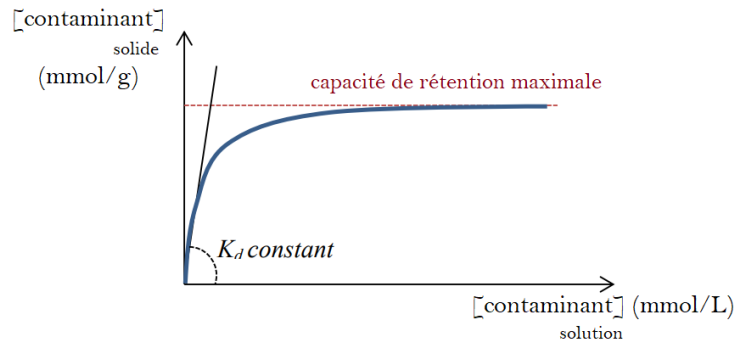


Figure 61. Courbe d'isotherme de sorption

Aux fortes concentrations en solution, l'isotherme de sorption est généralement caractérisée par la formation d'un plateau de saturation, représentant la capacité maximale de rétention [9]. A faible concentration en solution, la pente de la courbe est proportionnelle à une grandeur appelée coefficient de distribution  $K_d$  (en mL/g) [9]. Ce coefficient décrit le partage du contaminant entre la phase solide et la phase liquide et se calcule expérimentalement à partir de l'équation (Eq (III.2)) :

$$K_d = \frac{[\text{contaminant}]_{\text{solide}}}{[\text{contaminant}]_{\text{solution à l'équilibre}}} * 1000 \quad \text{Eq (III.2)}$$

Pour des concentrations traces de contaminant, le coefficient de distribution est constant. Par ailleurs, la pente de l'isotherme est un indicateur de l'affinité du matériau pour le contaminant. Plus la pente est forte, plus le coefficient de distribution est important et plus l'affinité du matériau pour le soluté est grande [9].

En milieu industriel, le facteur de décontamination FD est souvent utilisé pour évaluer l'efficacité de décontamination. Il se calcule à partir de l'équation (Eq (III.3)) :

$$FD = \frac{[\text{contaminant}]_{\text{solution initiale}}}{[\text{contaminant}]_{\text{solution à l'équilibre}}} \quad \text{Eq (III.3)}$$

Dans le cas d'une pâte de ciment polyphasique, plusieurs mécanismes de rétention des radionucléides présents dans les déchets radioactifs peuvent être mis en jeu [168] : sorption à la surface des grains (physisorption ou complexation de surface), substitution dans le solide (échange ionique, solution

solide), précipitation ou co-précipitation, etc. Il est important de souligner qu'il existe une condition pour l'utilisation du coefficient de distribution  $K_d$  : il faut que l'équilibre de partage soit réversible et que les sites réactifs ne soient pas saturés [168]. Cependant, dans les matériaux cimentaires, les mécanismes de sorption sont souvent suivis de mécanismes de diffusion dans le solide, ce qui entraîne une certaine irréversibilité des réactions de piégeage. En conséquence, le terme « rapport de distribution  $R_d$  », calculé de façon analogue au  $K_d$ , est préférentiellement utilisé pour l'étude des matériaux cimentaires. Il est également important de noter que les limites de solubilité des contaminants sont souvent basses en milieu cimentaire et les phénomènes de précipitation bornent le domaine d'investigation de la sorption (Figure 62) [168]. En général, cela se traduit par une discontinuité sur la courbe de l'isotherme, témoignant de l'apparition d'un mécanisme de précipitation (ou coprécipitation) (Figure 62).

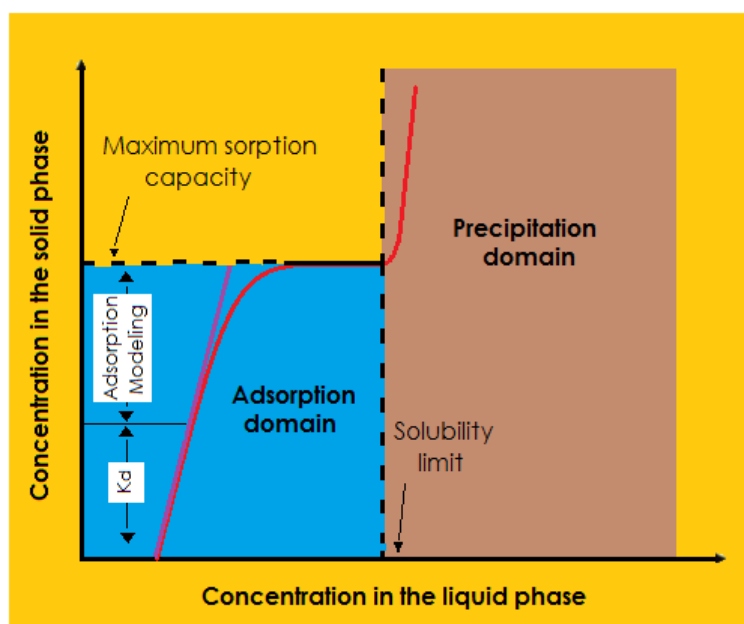


Figure 62. Isotherme de sorption et frontières des domaines d'adsorption et de précipitation possibles en milieu cimentaire [168]

## 2. Protocoles expérimentaux

### 2.1. Matériaux d'étude

Le Tableau 31 rappelle les matériaux de l'étude ainsi que leurs surfaces spécifiques respectives. Il sera montré dans le chapitre 5 que le pyrophosphate de calcium amorphe est un produit de dégradation de la brushite sous irradiation électronique.

Tableau 31. Rappel des matériaux de l'étude et de leurs surfaces spécifiques respectives

Matériau	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Pâte de ciment brushitique PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M	24.1 ± 2.0
Pâte de ciment brushitique P9M Al2.5M	85.7 ± 5.0
Pâte de ciment brushitique P9M Al2.5M B0.2M	86.4 ± 5.0
Pâte de ciment brushitique P9M B0.2M	8.7 ± 1.0
Pâte de ciment Portland	12.4 ± 1.0
Brushite synthétique	1.4 ± 0.1
Wollastonite	1.2 ± 0.1
Pyrophosphate de calcium amorphe synthétique	58.4 ± 3.0

## 2.2. Protocoles des essais de sorption

### 2.2.1. Protocole pour l'étude de la cinétique de sorption

Afin d'étudier la cinétique de piégeage, une solution contenant 10 ppm de strontium (introduit sous forme de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Merck, pureté 99%)) est préparée dans l'eau ultrapure. Le sorbant, constitué par une phase de synthèse ou une pâte de ciment broyée, est ensuite mis en contact avec cette solution avec un rapport solide/liquide fixé à 1 g/L, soit 50 mg de poudre pour 50 mL de solution. L'expérience est répétée pour chaque échéance de mesure allant de 5 min à 7 jours. Les suspensions obtenues sont mises sous agitation rotative à température ambiante pendant toute la durée de l'essai. Pour rappel, l'objectif de l'étude cinétique est de déterminer la durée minimale nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique, durée qui sera ensuite utilisée pour déterminer l'isotherme de sorption. Il est important de mentionner que le choix de l'eau ultrapure ne conduit pas à la dégradation minéralogique des matériaux étudiés. Cela a été vérifié en estimant la quantité de sorbant dissoute dans chaque batch.

### 2.2.2. Protocole pour le tracé des isothermes de sorption

L'isotherme de sorption permet d'obtenir deux grandes informations en fonction de la concentration de strontium en solution :

- à faible concentration, la pente de la courbe est d'autant plus élevée que l'affinité du matériau pour le strontium est grande,
- à forte concentration, on obtient une information sur la quantité maximale de strontium retenue par le solide.

Dans cet essai, il est nécessaire de faire varier la concentration initiale de strontium en solution. Ainsi, des solutions de concentration en strontium variant entre 0.1 et 1000 ppm sont préparées par dissolution de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans de l'eau ultrapure. Deux rapports solide/liquide sont utilisés :

- 1 g/L : soit 0.05 g de solide pour 50 mL de solution
- 10 g/L : soit 0.5 g de solide pour 50 mL de solution.

Le temps de mise en contact, déterminé à partir de l'étude cinétique, est fixé à 7 jours.

A 7 jours, les suspensions sont filtrées sur Büchner à 0.45  $\mu\text{m}$ . Le solide est ensuite rincé à l'isopropanol et séché à l'étuve à 38°C pendant 24h.

### 2.3. Analyse du liquide et du solide en fin d'essai

#### 2.3.1. Analyse du liquide

Les solutions filtrées à l'issue des essais de sorption sont analysées par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES, appareil ThermoFisher ICAP 3600 duo). Elles sont au préalable diluées dans de l'acide nitrique à 2% par un facteur 10 ou 100 selon la concentration en strontium attendue. L'appareil est préalablement calibré grâce à des étalons externes (P, Al, Ca, B, Zn, Sr, Si). L'incertitude analytique est de 7 % et la limite de quantification en strontium est de 2 ppb.

#### 2.3.2. Analyse des phases solides

Les solides récupérés à l'issue des essais de sorption sont analysés par diffraction des rayons X et MEB-EDX selon les protocoles préalablement décrits dans le chapitre 2.

## 3. Etude des propriétés de sorption

### 3.1. Cinétiques de sorption

L'étude de la cinétique de sorption a pour objectif de déterminer précisément le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire le temps au bout duquel la concentration résiduelle de strontium en solution est constante. Pour cela, des tests en « batch » sont effectués comme décrit précédemment, et l'expérience est stoppée après différents temps de contact de la poudre et de la solution, allant de 5 min à 7 jours.

Les résultats obtenus sont reportés sur la *Figure 63* pour les pâtes de ciment et sur la *Figure 64* pour les phases pures (wollastonite, brushite et pyrophosphate de calcium amorphe). L'étude sur la wollastonite et la brushite a nécessité d'augmenter la concentration de solide de 1 g/L à 10 g/L pour détecter une diminution de la concentration de strontium en solution. En revanche, cette augmentation est restée insuffisante dans le cas de la pâte de ciment Portland. Une étude à un rapport S/L plus important serait nécessaire pour quantifier les propriétés de piégeage de ce matériau. Celui-ci apparaît donc beaucoup moins performant que les pâtes de ciment brushitique.

Plusieurs conclusions peuvent être dégagées à partir de l'allure des courbes de la *Figure 63* et de la *Figure 64*.

- L'équilibre est atteint à partir de l'échéance 48 h environ pour l'ensemble des matériaux étudiés, à l'exception de la pâte « P9M B0.2M » (en bleu sur la *Figure 63*) qui semble toujours en cours d'équilibrage après une semaine d'essai.
- La concentration en strontium dans la solution diminue d'autant plus que la pâte de ciment comporte une teneur élevée en aluminium.

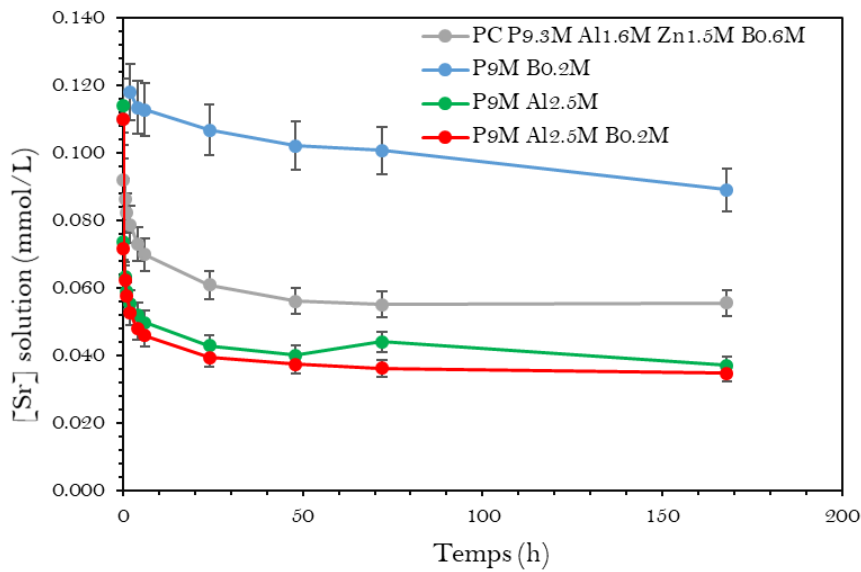


Figure 63. Cinétiques de sorption obtenues pour les pâtes de ciment brushitique étudiées (S/L = 1 g/L)

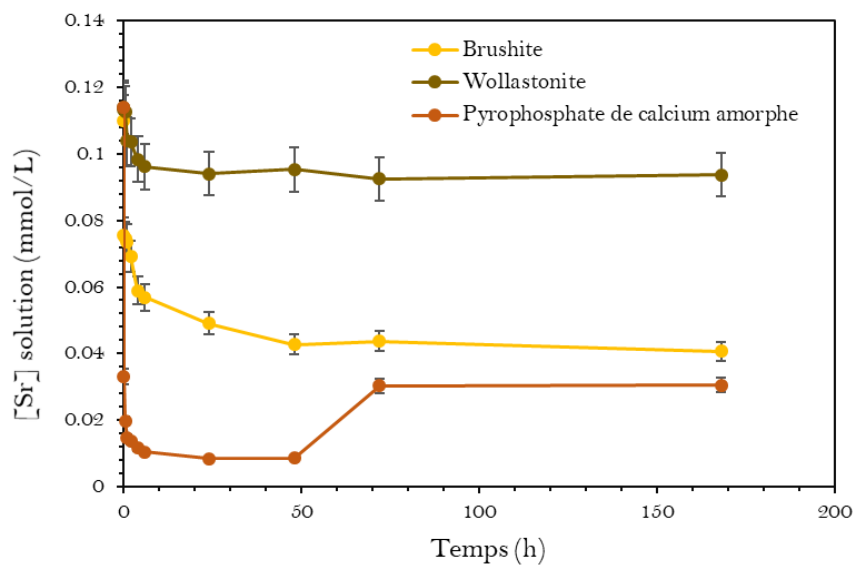


Figure 64. Cinétiques de sorption obtenues pour la brushite (S/L = 10 g/L), la wollastonite (S/L = 10 g/L) et le pyrophosphate de calcium amorphe (S/L = 1 g/L)

Il est important de noter que dans le cas du pyrophosphate de calcium amorphe, la courbe présentant l'évolution de la concentration de strontium en solution présente une allure particulière. Au-delà de 48h de mise en contact, une ré-augmentation de cette concentration est en effet notée. La caractérisation des solides post-sorption par DRX montre une cristallisation du pyrophosphate amorphe en solution à partir de 48h de mise en contact (*Figure 65*). Les signatures de deux phases pyrophosphate cristallines et hydratées sont mises en évidence : le  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et le  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ce changement minéralogique pourrait expliquer l'allure de la courbe obtenue.

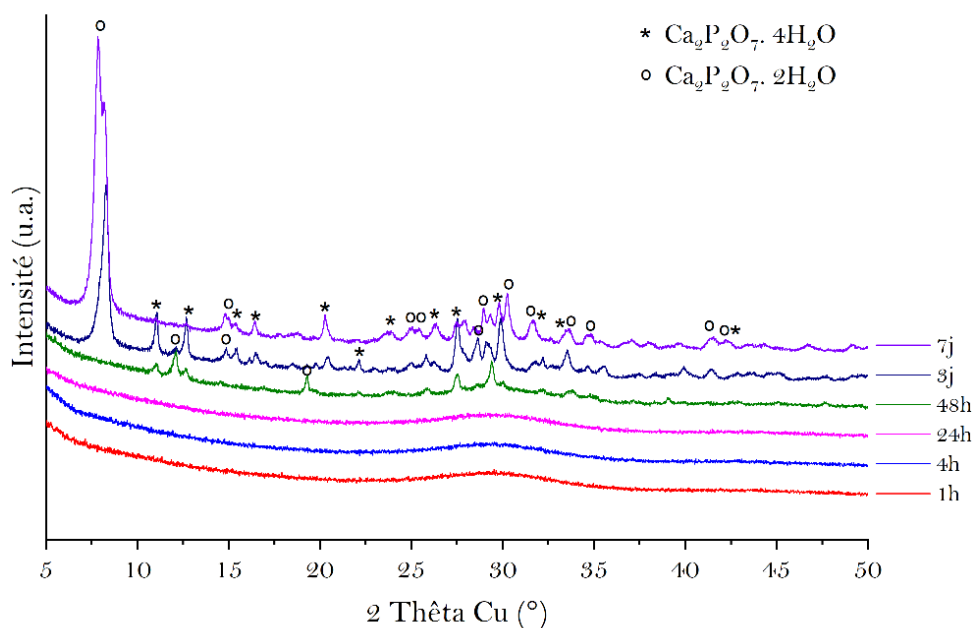


Figure 65. Evolution des diffractogrammes de rayons X du pyrophosphate de calcium amorphe en fonction du temps

Par ailleurs, le facteur de décontamination augmente avec la teneur en aluminium de la pâte de ciment (*Figure 66*, Tableau 32). Les résultats obtenus pour les deux matériaux préparés à partir d'une solution de gâchage comportant 2.5 mol/L d'aluminium ne sont pas significativement différents.

L'aluminophosphate de calcium amorphe pourrait donc jouer un rôle important dans la sorption du strontium. Ce résultat pourrait être lié, au moins en partie, au fait que l'aluminophosphate développe une surface spécifique beaucoup plus élevée que celle des autres hydrates cimentaires et pourrait ainsi offrir davantage de sites de sorption.

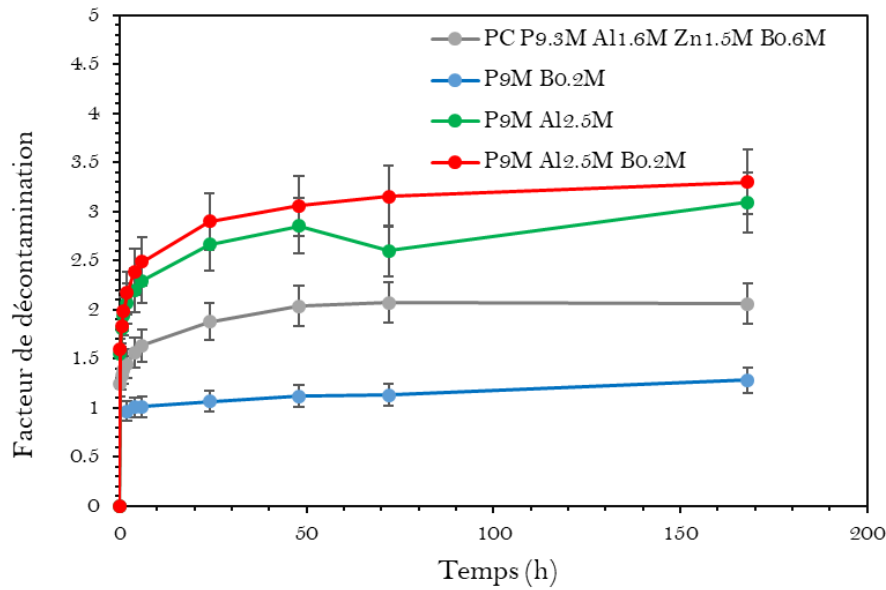


Figure 66. Facteurs de décontamination obtenus sur les pâtes de ciment étudiées (S/L = 1 g/L)

Tableau 32. Facteurs de décontamination obtenus pour les pâtes de ciment étudiées (S/L = 1 g/L)

Matériau	Facteur de décontamination (FD)
PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M	2.1 ± 0.2
P9M Al2.5M	3.1 ± 0.3
P9M Al2.5M B0.2M	3.3 ± 0.3
P9M B0.2M	1.5 ± 0.2
Portland	Non mesurable dans les conditions de l'expérience

Un suivi du pH des solutions filtrées après contact avec les solides a été réalisé (Figure 67). Les résultats montrent que le pH reste relativement constant (fluctuant entre 6.5 et 7.5) pour tous les matériaux, à l'exception de la wollastonite, pour laquelle le pH augmente progressivement avant de se stabiliser à une valeur de 10 après 24h de mise en contact.

A l'issue de cette première série d'expériences, la durée de mise en contact des phases pures et des pâtes de ciment broyées avec les solutions de nitrate de strontium a été fixée à 7 jours pour le tracé des isothermes de sorption. Cette durée permet l'atteinte de l'équilibre pour les pâtes comportant de l'aluminium, mais reste insuffisante dans le cas de la pâte « P9M B0.2M », conduisant à sous-estimer légèrement la fraction de strontium piégée dans le solide pour ce matériau.

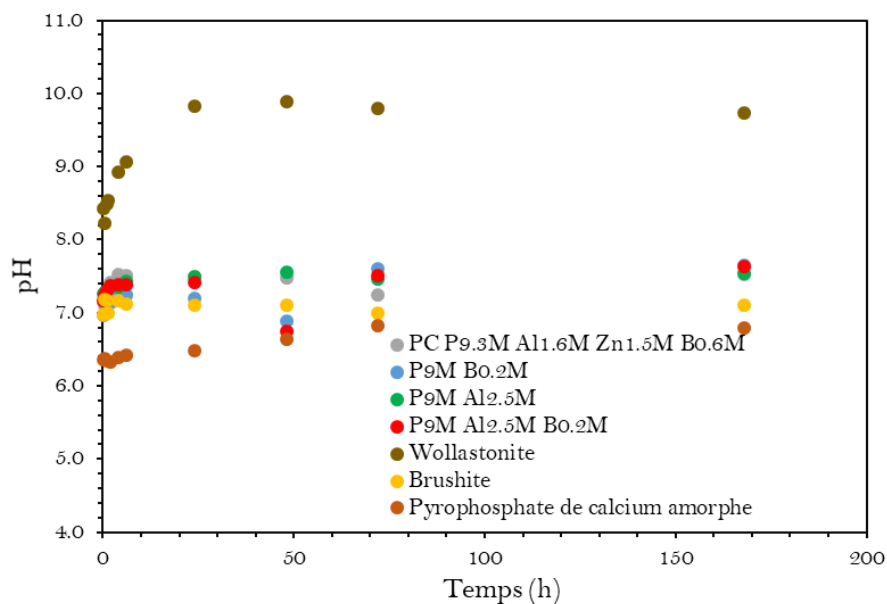


Figure 67. Evolution du pH des solutions filtrées après mise en contact avec les différents matériaux étudiés

### 3.2. Isothermes de sorption

#### 3.2.1. Analyse des phases liquides post sorption

##### Isothermes de sorption à S/L = 1 g/L

Les isothermes de sorption obtenus pour un rapport S/L de 1 g/L sont présentées sur la *Figure 68*.

Un zoom est réalisé aux faibles concentrations en strontium sur la *Figure 69*.

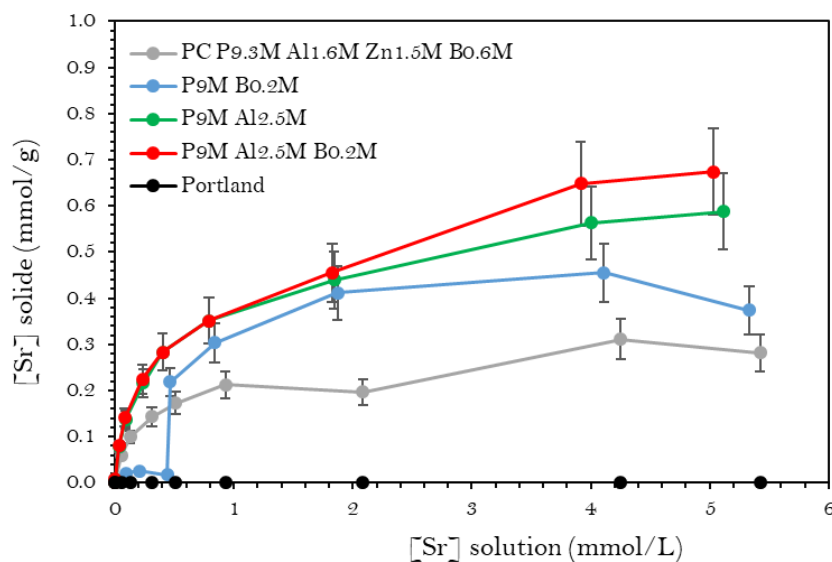


Figure 68. Isothermes de sorption obtenues sur les pâtes de ciment (S/L = 1 g/L, temps de mise en contact : 7 jours)



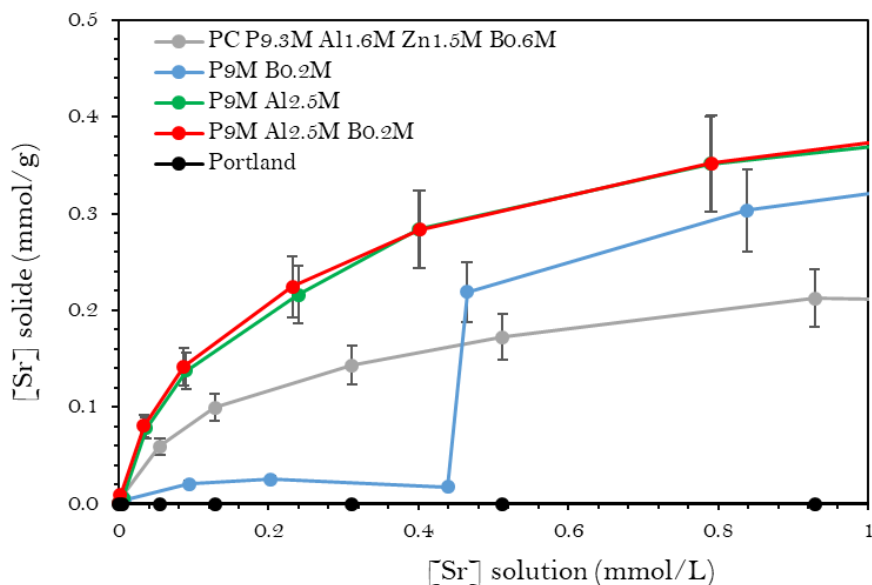


Figure 69. Isothermes de sorption obtenues sur les pâtes de ciment, zoom aux faibles concentrations ( $S/L = 1 \text{ g/L}$ , temps de mise en contact : 7 jours)

Si l'on s'intéresse aux faibles concentrations (*Figure 69*), il apparaît que le strontium présente une affinité plus importante pour les pâtes contenant de l'aluminium que pour celles n'en contenant pas. Ce sont les deux pâtes « **P9M Al2.5M B0.2M** » et « **P9M Al2.5M** » qui présentent les coefficients de distribution  $R_d$  les plus élevés (Tableau 33). Ces valeurs de  $R_d$  sont de l'ordre de  $5700 \text{ mL/g}$  pour la pâte « **P9M Al2.5M B0.2M** » et  $5600 \text{ mL/g}$  pour la pâte « **P9M Al2.5M** », obtenues respectivement pour des concentrations en strontium à l'équilibre égales à  $0.17 \text{ } \mu\text{mol/L}$  et  $0.34 \text{ } \mu\text{mol/L}$ .

La solution de gâchage de la pâte commerciale comporte des cations  $\text{Al}^{3+}$  (à la concentration de  $1.6 \text{ mol/L}$ ), mais également  $\text{Zn}^{2+}$  (à la concentration de  $1.5 \text{ mol/L}$ ). Il a été montré dans le chapitre 2 que cet échantillon contient la plus forte teneur en phosphate de calcium amorphe. Les résultats de Laniesse [5] ne permettent pas de déterminer s'il s'agit de deux phases contenant du zinc pour l'une et l'aluminium pour l'autre, ou si les cations métalliques sont présents au sein d'un même composé amorphe. Cependant, le liant commercial présente un coefficient de distribution environ 2 fois plus faible que ceux obtenus pour les deux pâtes « **P9M Al2.5M B0.2M** » et « **P9M Al2.5M** ». Ce résultat suggère que l'effet du zinc sur la rétention du strontium est faible et que c'est l'augmentation de la concentration en aluminium dans la phase aluminophosphate qui conduit aux meilleures propriétés de piégeage.

Tableau 33. Coefficients de distribution  $R_d$  des pâtes de ciment broyées (S/L = 1 g/L, temps de mise en contact : 7 jours)

Matériau	Coefficient de distribution $R_d$ (mL/g)
PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M	2400 ± 200
P9M Al2.5M	5600 ± 600
P9M Al2.5M B0.2M	5700 ± 600
P9M B0.2M	860 ± 90
Portland	Non mesurable dans les conditions de l'expérience

Enfin, dans le cas de la pâte « P9M B0.2M » (en bleu sur la *Figure 68*), un profil particulier d'isotherme est observé (*Figure 70*). Pour les concentrations en strontium inférieures à 0.5 mmol/L, la quantité de strontium fixée sur le solide reste très faible (entre 0.01 mmol/g et 0.02 mmol/g). Un saut se produit lorsque la concentration initiale de strontium en solution excède 60 ppm : la quantité de strontium fixée sur le solide augmente alors brutalement de 0.02 mmol/g à 0.22 mmol/g, ce qui témoigne d'un changement de mécanisme (*Figure 70*). Cette discontinuité dans la courbe de l'isotherme pourrait séparer un domaine d'adsorption d'un domaine de précipitation. L'analyse des phases solides après sorption présentée dans la suite de ce mémoire permettra d'éclaircir ce point.

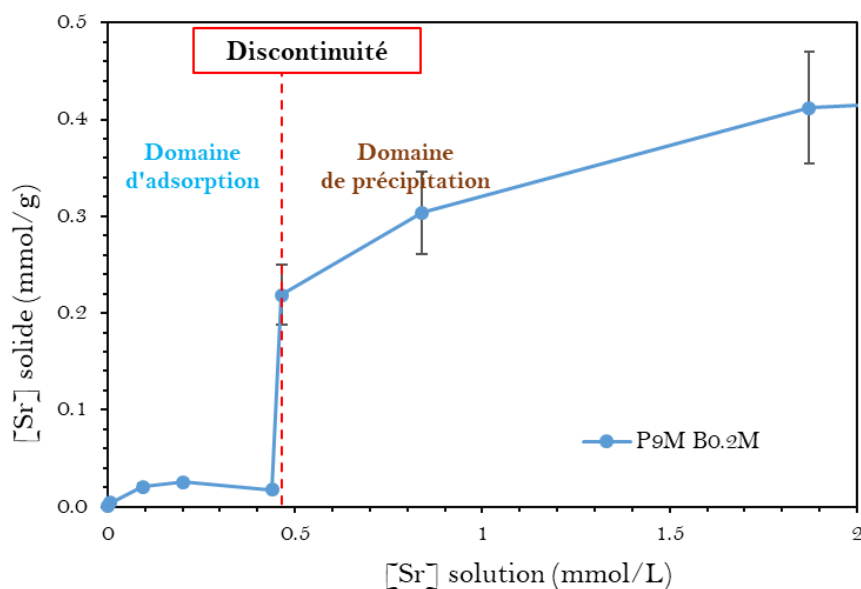


Figure 70. Isotherme de sorption obtenue pour la pâte "P9M B0.2M" (S/L = 1 g/L, temps de mise en contact : 7 jours)

### Isothermes de sorption à S/L = 10 g/L

Dans le cas de la pâte de ciment Portland, de la wollastonite et de la brushite, l'étude du piégeage du strontium à un rapport solide/liquide de 1 g/L ne permet pas de détecter la diminution de la

concentration en strontium dans la phase aqueuse. Pour pallier ce problème, des isothermes à un rapport solide/liquide égal à 10 g/L sont réalisées (*Figure 71* et *Figure 72*).

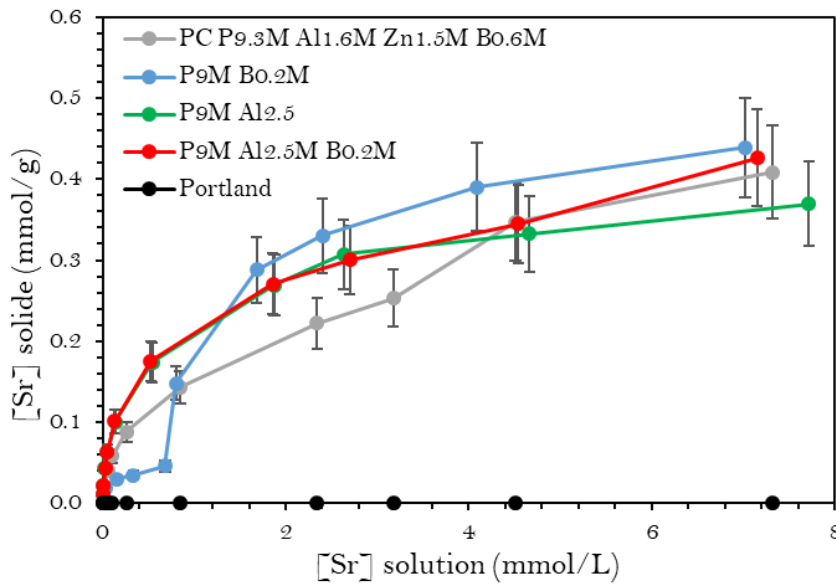


Figure 71. Isothermes de sorption obtenues sur les pâtes de ciment (S/L = 10 g/L, temps de mise en contact : 7 jours)

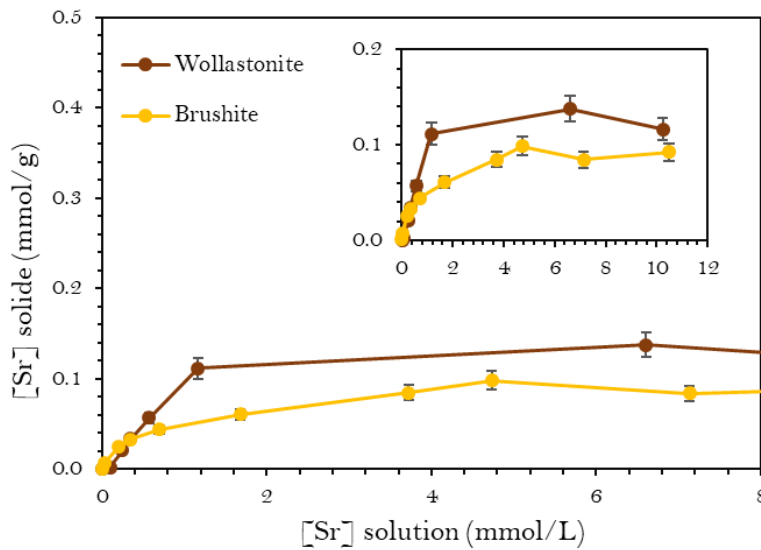


Figure 72. Isothermes de sorption obtenues sur la brushite et la wollastonite commerciales (S/L = 10 g/L, temps de mise en contact : 7 jours)

Malgré l'augmentation d'une décade du rapport S/L, la diminution de la concentration en strontium dans les solutions mises en contact avec la pâte de ciment Portland n'est pas détectée, ce qui montre à nouveau que ce matériau n'est pas un bon piègeur du strontium dans les conditions expérimentales de cette étude. En revanche, l'augmentation du rapport S/L permet de tracer les isothermes de sorption sur la brushite et la wollastonite. Les quantités de strontium piégées par ces deux phases restent très inférieures à celles piégées par les pâtes de ciment. Les contributions de la brushite et de la wollastonite

ne permettent donc pas d'expliquer à elle seules la rétention du strontium par les pâtes de ciment brushitique. A faible concentration en strontium (*Figure 73*), il apparaît à nouveau une affinité plus forte du strontium (se traduisant par une valeur de  $R_d$  plus élevée – *Tableau 34*) pour les pâtes les plus riches en aluminium.

Tableau 34. Coefficients de distribution  $R_d$  obtenus pour les isothermes de sorption au rapport S/L = 10 g/L (temps de mise en contact : 7 jours)

Matériau	Coefficient de distribution $R_d$ (mL/g)
PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M	1500 ± 200
P9M Al2.5M	2450 ± 245
P9M Al2.5M B0.2M	2400 ± 240
P9M B0.2M	960 ± 100
Portland	Non mesurable dans les conditions de l'expérience
Wollastonite	100 ± 10
Brushite	230 ± 20

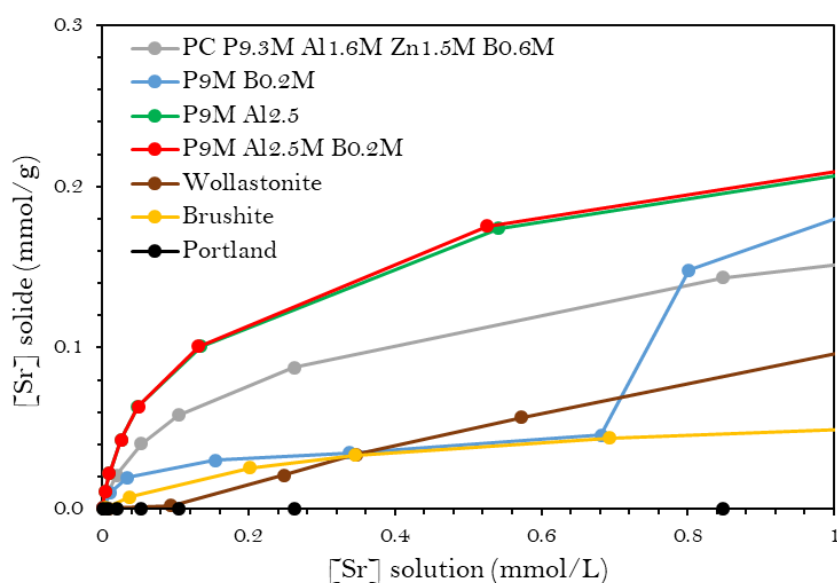


Figure 73. Isothermes de sorption obtenues sur les différents matériaux étudiés, zoom aux faibles concentrations (S/L = 10 g/L, temps de mise en contact : 7 jours)

Un suivi du pH des solutions filtrées après contact avec les solides a été réalisé (*Figure 74*). Les résultats montrent que le pH reste relativement constant (fluctuant entre 7 et 7.5) pour les pâtes de ciment contenant de l'aluminium. Selon la littérature, la sorption du strontium sur la silice amorphe est très limitée dans ces conditions de pH [169]. Ces résultats appuient l'hypothèse selon laquelle la phase

aluminophosphate de calcium amorphe joue un rôle important dans la sorption du strontium sur les pâtes de ciment brushitique.

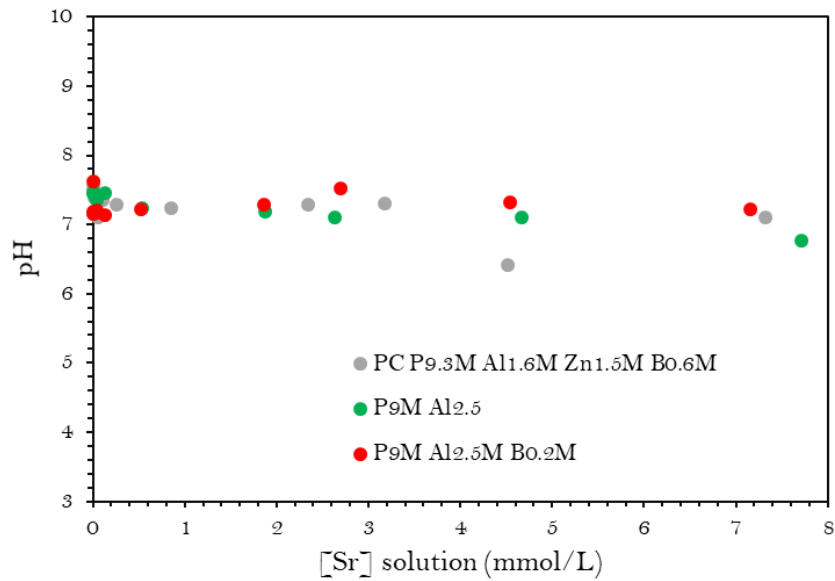


Figure 74. Evolution du pH des solutions filtrées pour les pâtes de ciment contenant de l'aluminium (S/L = 10 g/L)

L'isotherme de la pâte de ciment préparée sans aluminium « P9M B0.2M » présente à nouveau une allure atypique (Figure 75), avec une discontinuité observée pour une concentration finale de strontium en solution de 0.7 mmol/L (Figure 73). L'augmentation brutale de la quantité de strontium piégée dans le solide est caractéristique de l'apparition d'un nouveau mécanisme à forte concentration en strontium qui correspond vraisemblablement à la précipitation d'une nouvelle phase contenant du strontium.

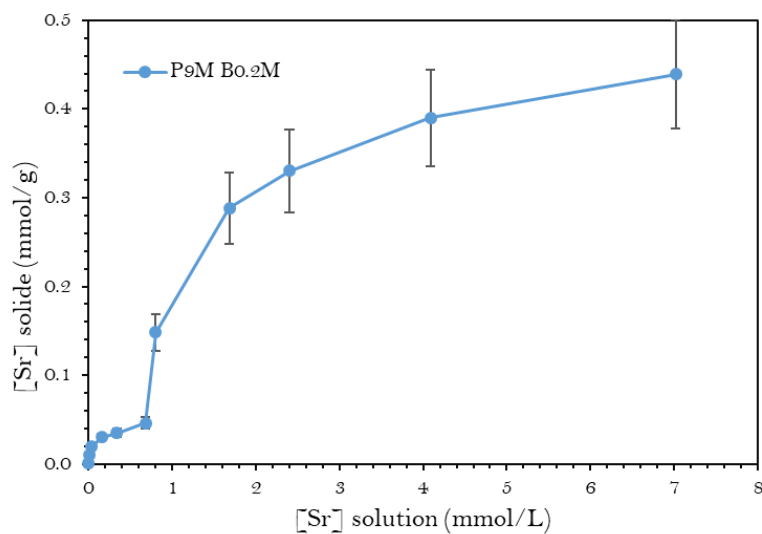


Figure 75. Isotherme de sorption obtenue pour la pâte "P9M B0.2M" (S/L = 10 g/L, temps de mise en contact : 7 jours)

La *Figure 76* présente l'évolution du pH des solutions filtrées mises en contact avec la pâte de ciment préparée sans aluminium « P9M B0.2M ». Le pH commence par augmenter, puis diminue brutalement et simultanément avec l'apparition de la discontinuité sur les isothermes (aussi bien à 1 g/L qu'à 10 g/L).

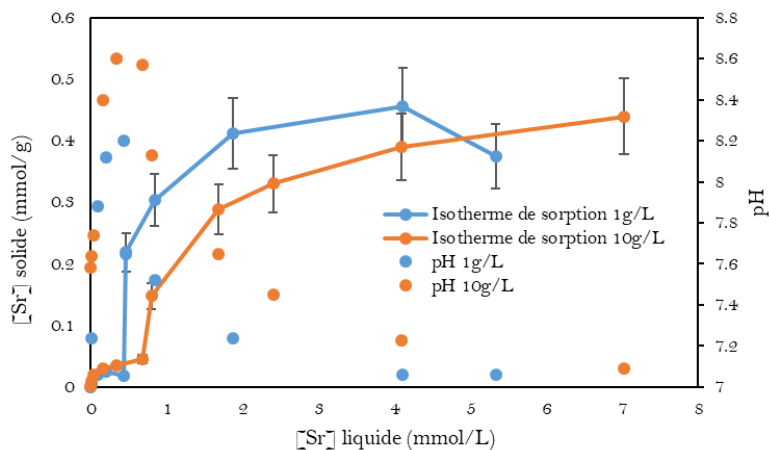


Figure 76. Isothermes de sorption à S/L = 1 g/L (en bleu) et à 10 g/L (en orange) et variation du pH des solutions filtrées en fonction de la concentration de strontium en solution pour la pâte de ciment "P9M B0.2M"

Comme mentionné précédemment, le pyrophosphate de calcium amorphe est une phase qui se forme sous irradiation électronique de la brushite (cf. Chapitre 5). Ses propriétés de rétention du strontium doivent donc être mises en regard avec celles de la brushite (*Figure 77*). Le *Tableau 35* montre que le pyrophosphate de calcium présente un coefficient de distribution environ 14 fois plus important que celui de la brushite. Ceci pourrait s'expliquer au moins en partie par la différence de surface spécifique entre ces deux matériaux ( $58.4 \pm 2.9 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le pyrophosphate vs  $1.4 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la brushite).

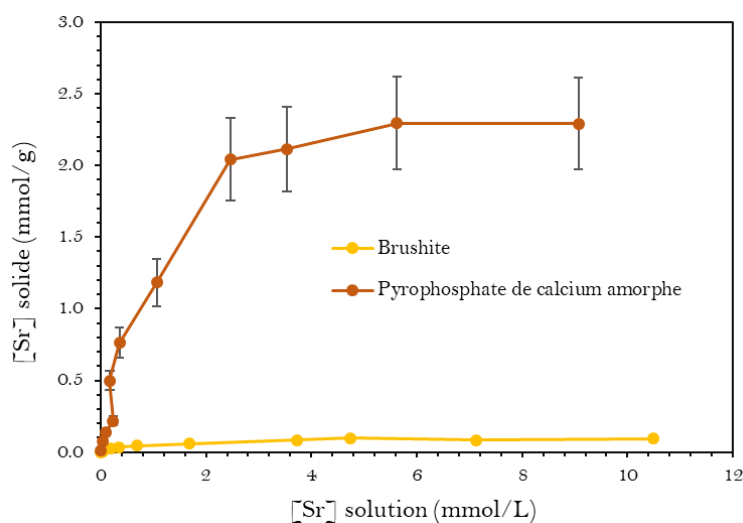


Figure 77. Isothermes de sorption obtenues sur la brushite (S/L = 10 g/L) et le pyrophosphate de calcium (S/L = 1 g/L)

Tableau 35. Coefficients de distribution  $R_d$  obtenus pour les isothermes de sorption sur la brushite au rapport S/L = 10 g/L et sur le pyrophosphate de calcium au rapport S/L = 1 g/L

Matériau	Coefficient de distribution $R_d$ (mL/g)
Brushite	$230 \pm 20$
Pyrophosphate de calcium	$3312 \pm 330$

Il est à noter que les essais menés pour étudier la cinétique de sorption sur le pyrophosphate amorphe ont montré une recristallisation de ce dernier après 48h en solution. Or les isothermes de sorption ont été déterminées pour des durées de mise en contact de 7 jours. Il est donc possible que le pyrophosphate de calcium ait évolué au cours des essais. Des caractérisations minéralogiques du solide en fin d'essai ont été réalisées pour préciser ce point.

Les analyses de solution par ICP-AES ont permis de mesurer les concentrations des éléments Al, P, Ca, Si, B et Zn dans les solutions pour tous les systèmes étudiés. Ces résultats sont présentés en annexe 4.

### 3.2.2. Analyse des phases solides post sorption

Les phases solides ont été récupérées à la fin des essais de sorption et caractérisées par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage dans le but d'obtenir des informations sur les mécanismes de piégeage mis en œuvre.

#### Diffraction des rayons X

La *Figure 78* compare les diffractogrammes de la fraction solide de la pâte de ciment « P9M B0.2M » récupérée après sorption (expériences réalisées au rapport S/L de 10 g/L). Après sorption, la présence de wollastonite, de brushite et de quartz est toujours observée. Le résultat marquant est la détection de trois pics supplémentaires (indiqués par une flèche sur la *Figure 78*) à  $2\theta = 9.2^\circ$ ,  $2\theta = 18.8^\circ$  et  $2\theta = 33.6^\circ$  dans le solide mis en contact avec une solution de concentration initiale en strontium égale à 200 ppm. Les intensités de ces trois raies augmentent avec la concentration initiale en strontium. Ce résultat témoigne donc de la précipitation d'une nouvelle phase cristallisée contenant du strontium dans sa structure. Celle-ci n'a cependant pas pu être identifiée à partir des fiches de référence des bases PDF-2 ou ICSD. Pour les pâtes de ciment contenant de l'aluminium, ces pics sont également observés mais uniquement sur les diffractogrammes des solides mis en contact avec la solution la plus concentrée en strontium (1000 ppm) (*Figure 79*, *Figure 80* et *Figure 81*). Même si le saut de sorption n'est pas visible sur les isothermes de sorption de ces matériaux (*Figure 71*), il semble donc qu'un nouveau mécanisme de piégeage par précipitation se produise à forte concentration en strontium.

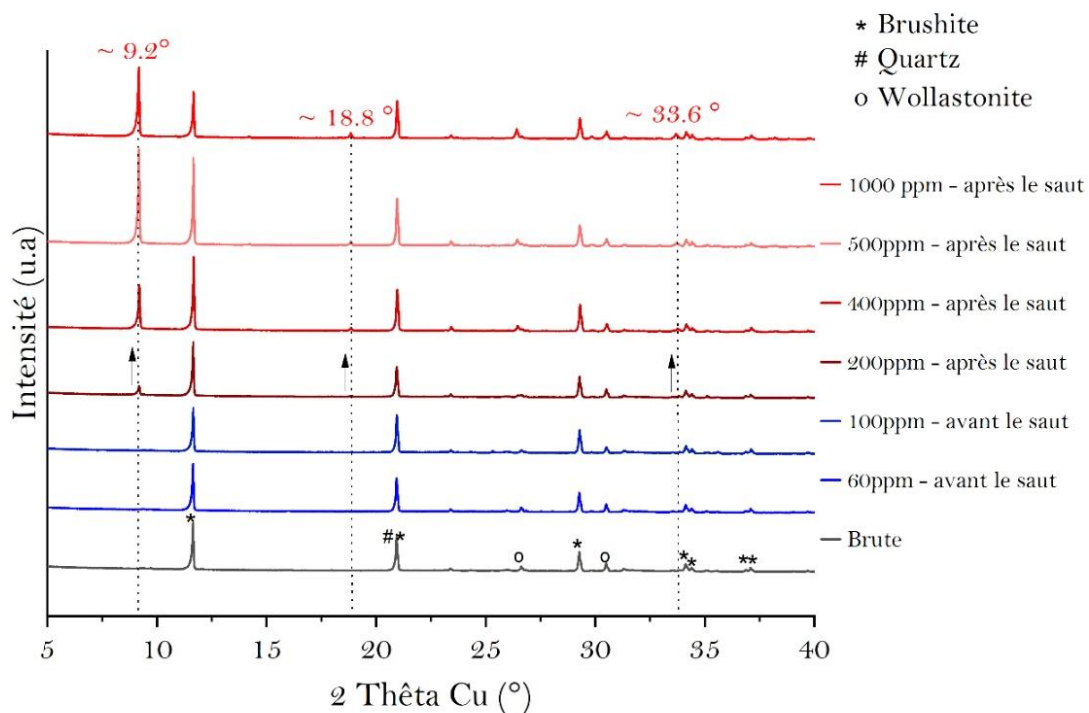


Figure 78. Evolution des diffractogrammes de rayons X en fonction de la concentration initiale en strontium en solution pour la pâte "P9M B0.2M" (isotherme à S/L = 10 g/L)

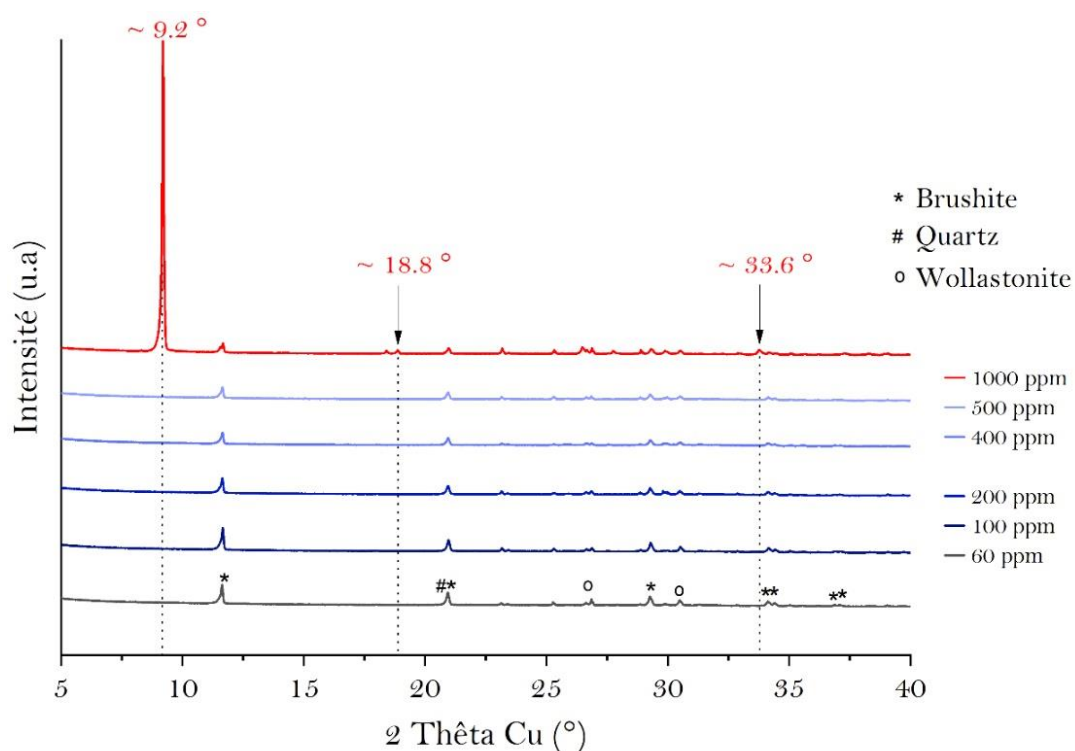


Figure 79. Evolution des diffractogrammes de rayons X en fonction de la concentration initiale en strontium en solution pour la pâte "P9M Al2.5M B0.2M" (isotherme à S/L = 10 g/L)



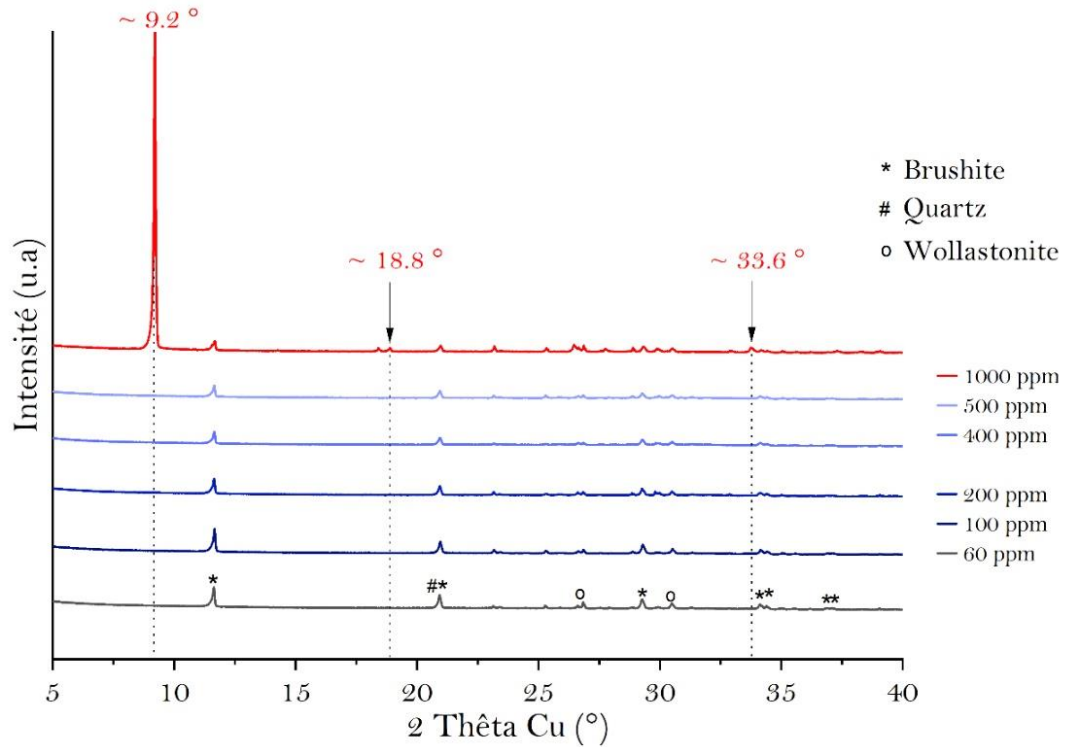


Figure 80. Evolution des diffractogrammes de rayons X en fonction de la concentration initiale en strontium en solution pour la pâte "P9M Al2.5M" (isotherme à S/L = 10 g/L)

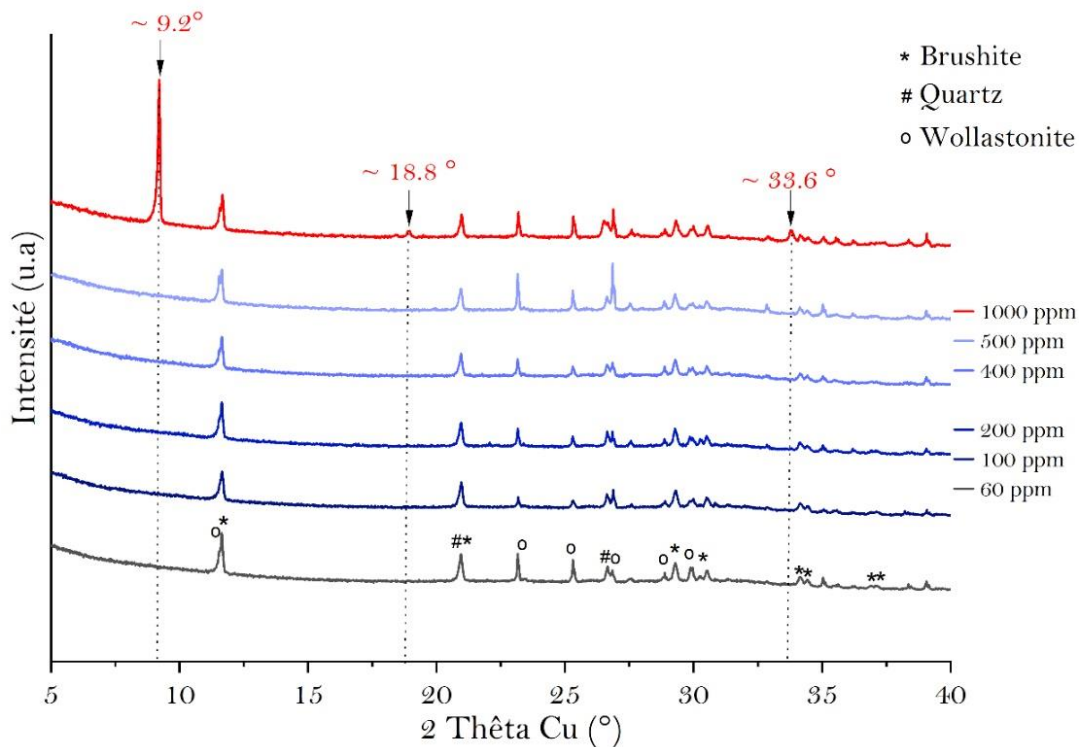


Figure 81. Evolution des diffractogrammes de rayons X en fonction de la concentration initiale en strontium en solution pour la pâte "PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M" (isotherme à S/L = 10 g/L)

Pour les quatre pâtes de ciment étudiées, le Tableau 36 présente la concentration en strontium fixée sur le solide et celle résiduelle en solution au point qui précède l'apparition du mécanisme de précipitation. Cela permet de borner les domaines d'adsorption et de précipitation sur les isothermes, en particulier pour les pâtes contenant l'aluminium pour lesquelles aucune discontinuité n'est observée sur les isothermes.

Tableau 36. Limites de solubilité du strontium dans les différents milieux cimentaires étudiés (valeurs issues des isothermes à S/L = 10 g/L)

Matériau	Points précédents la précipitation de la nouvelle phase	
	Capacité de rétention $[\text{Sr}]_{\text{solide}}$ avant l'apparition du mécanisme de précipitation (mmol/g)	$[\text{Sr}]_{\text{solution}}$ à l'équilibre (mmol/L)
PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M	0.25	3.17
P9M Al2.5M	0.30	2.63
P9M Al2.5M B0.2M	0.30	2.70
P9M B0.2M	0.04	0.68

Par ailleurs, la *Figure 82* présente l'évolution des diffractogrammes du pyrophosphate de calcium amorphe en fonction de la concentration initiale de strontium en solution. Il apparait qu'à faible concentration en Sr, le pyrophosphate de calcium amorphe cristallise en solution au bout de 7 jours comme cela a été observé lors de l'étude de la cinétique de sorption. Cependant, dans le domaine des fortes concentrations, le pyrophosphate demeure amorphe et il se pourrait que cette phase contienne du strontium. Des analyses MEB-EDX permettraient éventuellement d'éclaircir ce point.

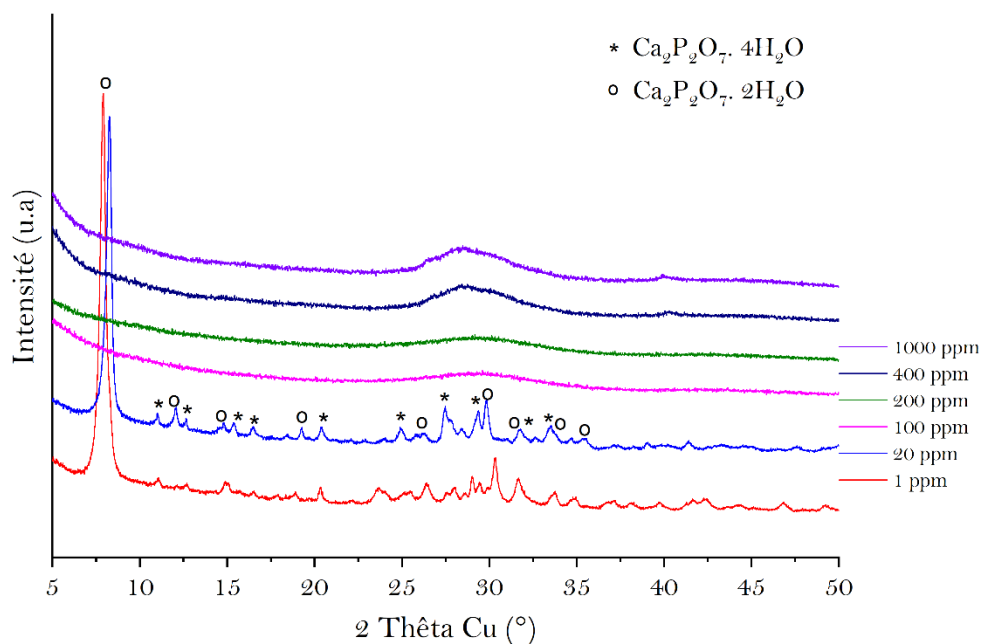


Figure 82. Diffractogrammes du pyrophosphate de calcium récupéré à la fin des essais de sorption en fonction de la concentration initiale en strontium en solution ( $S/L = 1 \text{ g/L}$ )

### Microscopie électronique à balayage (clichés et analyse EDX)

Les analyses par diffraction des rayons X des pâtes de ciment ont mis en évidence la précipitation d'une nouvelle phase cristalline à forte concentration en strontium. Afin de caractériser cette phase, les solides récupérés à l'issue des essais de sorption (isotherme de sorption à  $S/L = 10 \text{ g/L}$ ) ont été observés au microscope électronique à balayage. Les spectres EDX correspondant aux points numérotés sur chaque image sont présentés sur la *Figure 84*, la *Figure 85*, la *Figure 86* et la *Figure 87* pour les quatre pâtes étudiées. Les analyses EDX indiquent que le strontium est principalement localisé dans des plaquettes à base hexagonale contenant également du phosphore, du calcium et de l'oxygène. Il demeure une interrogation sur la présence éventuelle de bore au sein de cette phase, le bore, de faible numéro atomique, ne pouvant être détecté par analyse EDX. Les cristaux formés ont une taille de l'ordre de :

- la dizaine de microns dans le cas de la pâte « **P9M B0.2M** » (*Figure 84*),
- la vingtaine de microns dans le cas des pâtes « **P9M Al 2.5M B0.2M** » et « **P9M Al2.5M** » (*Figure 85* et *Figure 86* respectivement),
- et environ  $70 \mu\text{m}$  dans le cas de la pâte commerciale « **PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M** » (*Figure 87*).

Des analyses semi-quantitatives ont été réalisées dans l'objectif d'estimer leur rapports Ca/P, Sr/P et Ca/Sr. Le détecteur EDX a été calibré au préalable avec des étalons d'alumine pour l'Al, de GaP pour le P, de wollastonite pour le Ca et le Si et de  $\text{SrF}_2$  pour le Sr. En outre, le « facteur du système » (system

factor SF) a été mesuré régulièrement sur un étalon de cuivre (mesure indirecte du courant de sonde sur l'échantillon). Les rapports Ca/P, Sr/P, et Ca/Sr, calculés à partir d'une analyse statistique sur 17 points de mesure, sont récapitulés dans le Tableau 37. Les valeurs obtenues ne doivent être considérées que comme indicatives dans la mesure où les analyses ont été effectuées sur la poudre dispersée sur le scotch carbone, et non sur une section polie.

Tableau 37. Rapports Ca/P, Sr/P et Ca/Sr déterminés par l'analyse semi-quantitative MEB-EDX

Rapport	Ca/Sr	Ca/P	Sr/P	(Ca+Sr)/P
Valeur moyenne	$1.1 \pm 0.1$	$0.74 \pm 0.09$	$0.69 \pm 0.06$	$1.4 \pm 0.1$

La stoechiométrie se rapprocherait de celle d'une hydroxyapatite calco-strontique de stoechiométrie  $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  avec  $x = 0.5$ , précédemment étudiée par O'Donnell *et al* [170]. Cependant, le diffractogramme donné pour cette phase (*Figure 83*) ne permet pas d'expliquer les pics observés dans notre étude (*Figure 79*, *Figure 80* et *Figure 81*), en particulier le pic le plus intense situé à bas angle à  $\sim 9.2^\circ$ . En effet, dans l'étude d'O'Donnell *et al.*, lorsque le calcium est complètement substitué par le strontium ( $x = 1$ ), le pic le plus intense de l'hydroxyapatite strontique  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  est situé à  $\sim 30.7^\circ$ .

Une recherche bibliographique a été menée afin d'identifier ce phosphate mixte de calcium et de strontium mais n'a pas abouti. Les travaux de la littérature s'intéressant aux phosphates de calcium et de strontium ont été conduits, dans leur très grande majorité, pour le développement de biomatériaux [171–176]. Pour ces applications, le rapport Sr/Ca (qui n'excède pas 15%) reste très inférieur à celui rencontré dans notre étude, et conduit principalement à la formation d'hydroxyapatite ou de phosphate octocalcique dans lesquels le calcium est partiellement substitué par du strontium. Cependant, les diffractogrammes de ces phases [171, 175] sont très différents de ceux observés à l'issue des essais de sorption et leur formation apparaît donc peu probable dans nos conditions expérimentales. Pour élucider la nature de la phase formée à forte concentration en strontium, il pourrait être intéressant de tenter de la synthétiser spécifiquement, en présence et en l'absence d'acide borique, par exemple par coprécipitation en ajoutant des solutions de nitrate de strontium et de nitrate de calcium à une solution de phosphate alcalin.

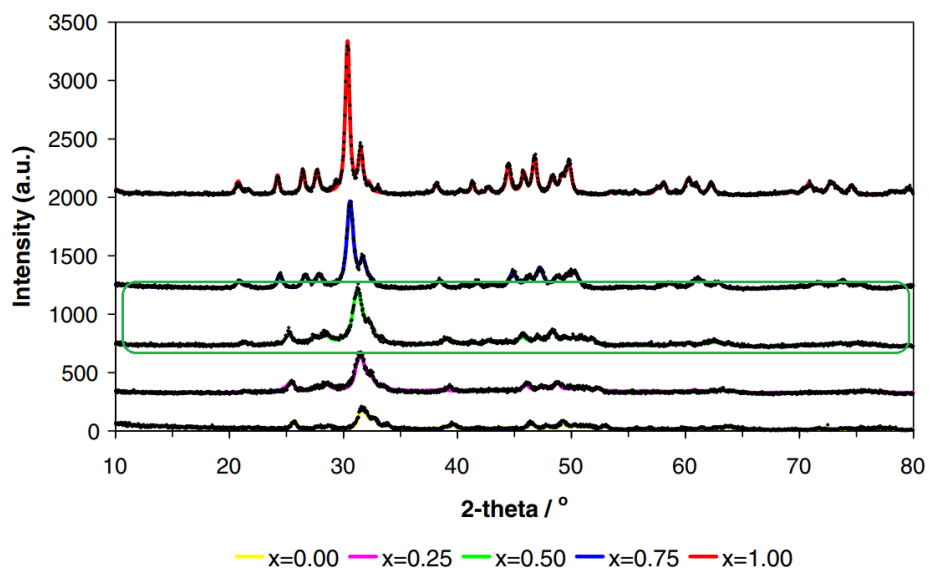


Figure 83. Diffractogrammes de rayons X d'hydroxyapatites calco-strontique  $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , le diffractogramme encadré en vert correspond à  $x = 0.50$  [170]

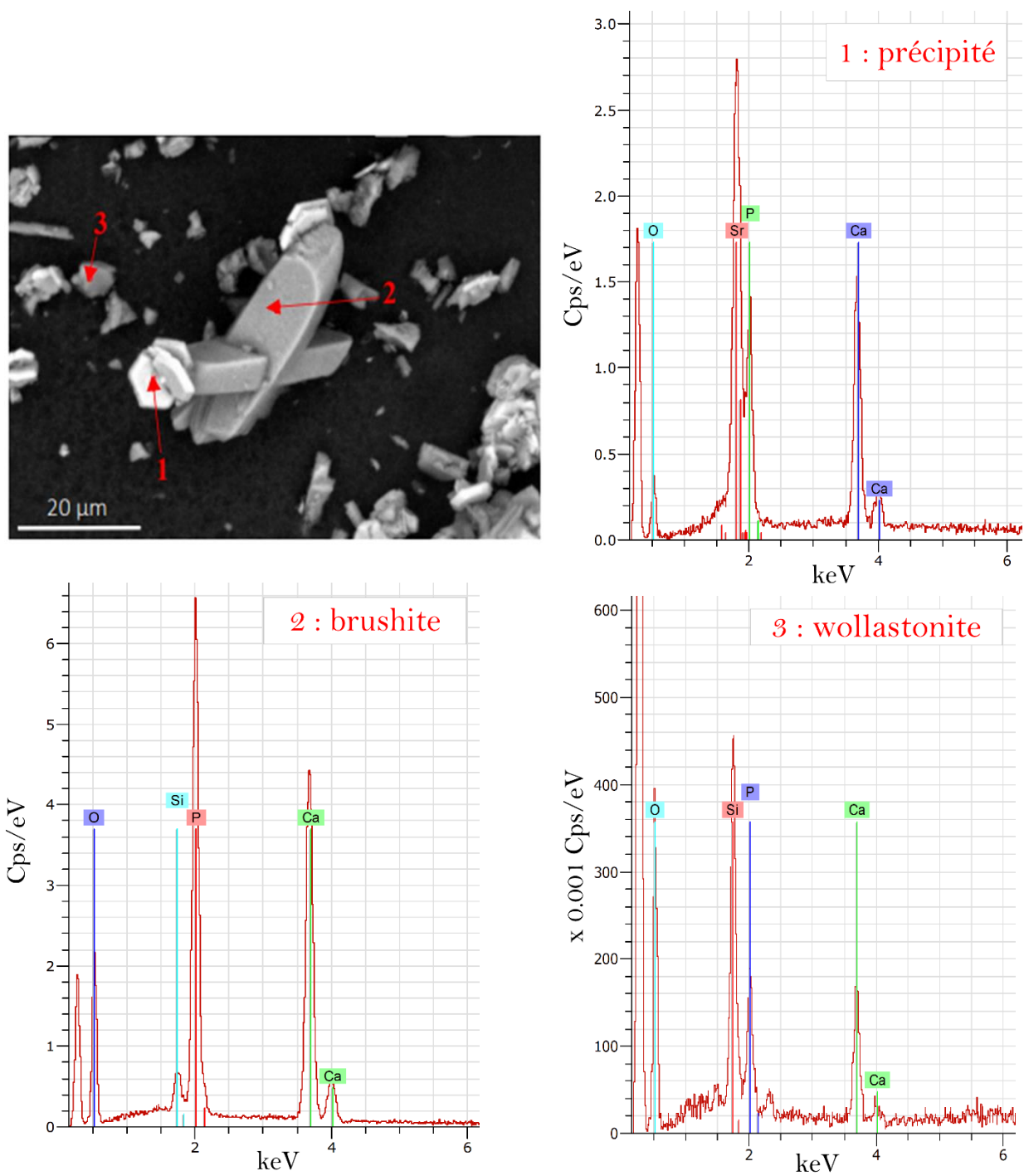


Figure 84. Observation au MEB (électrons secondaires) de la pâte "P9M B0.2M" mise en contact avec la solution contenant une concentration initiale en Sr de 1000 ppm. Les spectres EDX correspondent aux pointés réalisés, indiqués par des numéros sur l'image MEB (SE, 9.7 mm, 15 kV)

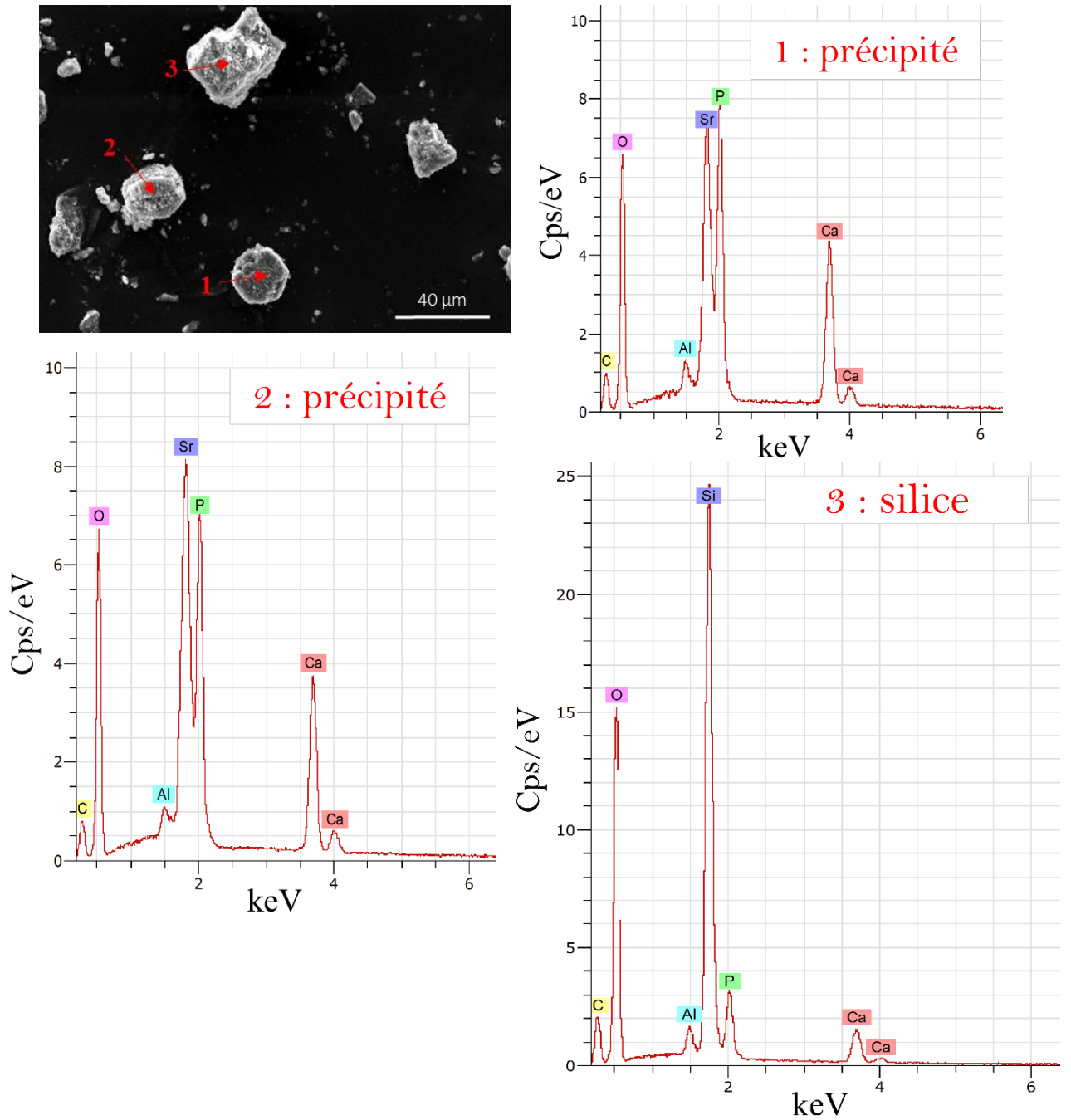


Figure 85. Observation au MEB (électrons secondaires) de la pâte "P9M Al2.5M" mise en contact avec la solution contenant une concentration initiale en Sr de 1000 ppm. Les spectres EDX correspondent aux pointés réalisés, indiqués par des numéros sur l'image MEB (SE, 9.7 mm, 15 kV)

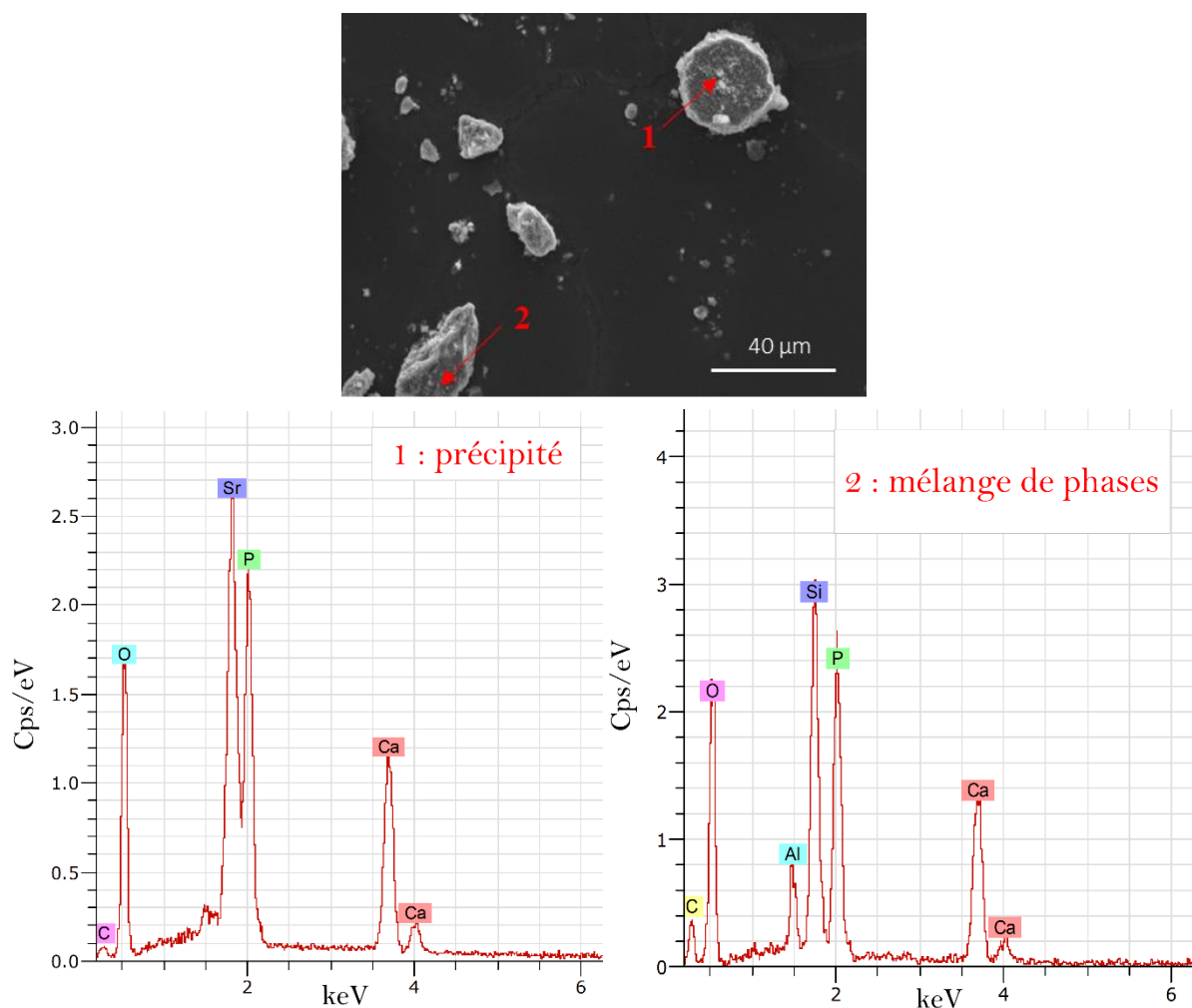


Figure 86. Observation au MEB (électrons secondaires) de la pâte "P9M Al2.5M B0.2M" mise en contact avec la solution contenant une concentration initiale en Sr de 1000 ppm. Les spectres EDX correspondent aux pointés réalisés, indiqués par des numéros sur l'image MEB (SE, 9.7 mm, 15 kV)



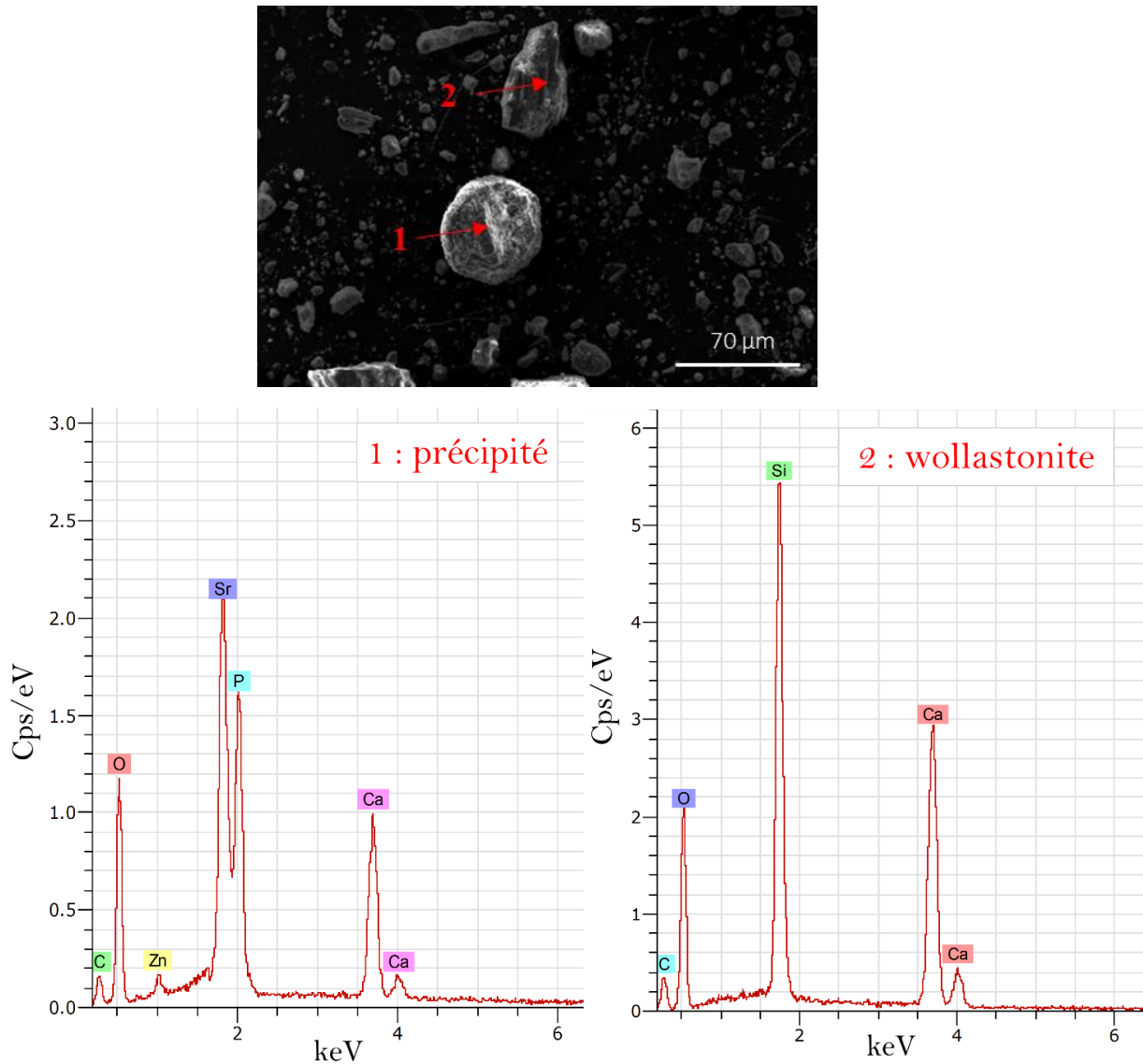


Figure 87. Observation au MEB (électrons secondaires) de la pâte "PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M" mise en contact avec la solution contenant une concentration initiale en Sr de 1000 ppm. Les spectres EDX correspondent aux pointés réalisés, indiqués par des numéros sur l'image MEB (SE, 9.7 mm, 15 kV)

L'analyse du pyrophosphate de calcium mis en contact avec une solution de concentration initiale en strontium égale à 400 ppm par MEB-EDX montre la précipitation d'une phase contenant du strontium, du phosphore, du calcium et de l'oxygène (*Figure 88*). Ce résultat conforte les observations effectuées par diffraction des rayons X : à forte concentration initiale en strontium, la recristallisation du pyrophosphate amorphe n'est pas observée au bout de 7 jours de mise en contact avec la solution contaminée, et la phase amorphe en présence contient du strontium.

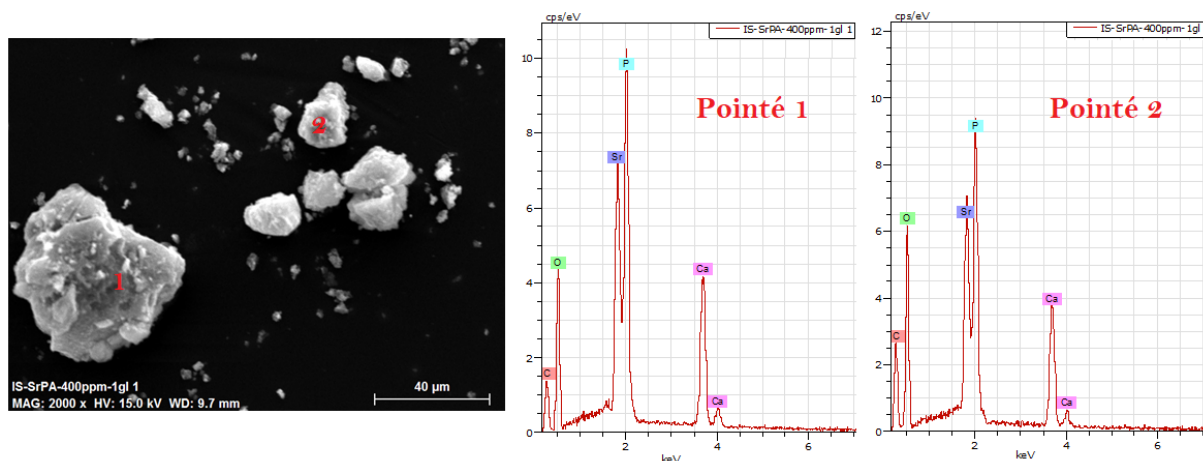


Figure 88. Observation au MEB (électrons secondaires) du pyrophosphate de calcium mis en contact avec la solution contenant une concentration initiale en Sr de 400 ppm. Les spectres EDX correspondent aux pointés réalisés, indiqués par des numéros sur l'image MEB (SE, 9.7 mm, 15 kV)

### 3.2.3. Discussion des mécanismes de rétention mis en jeu

#### Cas de la wollastonite et de la pâte de ciment « P9M Al2.5M B0.2M »

L'étude sur pâtes de ciment a montré l'existence d'un mécanisme de précipitation d'un phosphate mixte de calcium et de strontium dans le domaine des fortes concentrations en strontium. Cependant, le strontium radioactif est présent dans les effluents contaminés à l'état de traces. Il est donc particulièrement intéressant d'étudier les mécanismes responsables du piégeage dans le domaine des faibles concentrations. Dans cette partie, un focus est effectué sur la pâte de ciment « P9M Al2.5M B0.2M », la wollastonite et la brushite.

La *Figure 89* montre l'évolution de la concentration de calcium relâché en solution en fonction de la concentration de strontium fixé sur le solide pour la pâte de ciment « P9M Al2.5M B0.2M ». Il apparaît qu'il y a égalité entre le nombre de moles de calcium relâché en solution et le nombre de moles de strontium fixé dans le solide pour tous les points de l'isotherme, à l'exception des deux derniers qui correspondent à des concentrations initiales de strontium de 700 et 1000 ppm. Ce résultat met en évidence l'existence d'un mécanisme d'échange cationique dans lequel les cations  $Sr^{2+}$  se substituent aux cations  $Ca^{2+}$  dans le matériau, avant l'apparition du mécanisme de précipitation du phosphate mixte de strontium et de calcium observé lorsque la concentration initiale en Sr excède 500 ppm. La déviation par rapport à la bissectrice observée pour les deux derniers points sur la *Figure 89* est révélatrice de ce changement de mécanisme. Les résultats fournis par l'analyse des solutions sont donc en très bon accord avec les informations fournies par la caractérisation du solide.

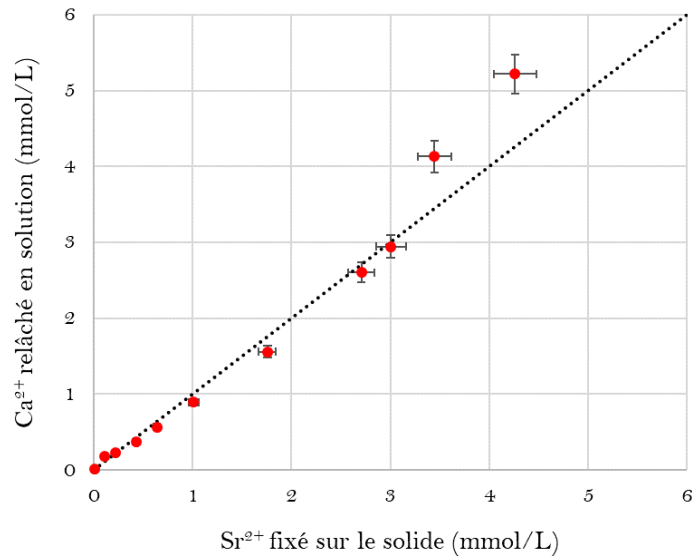


Figure 89. Recherche d'une corrélation entre la concentration de calcium relâchée en solution et la concentration de strontium fixée par la pâte de ciment « P9M Al2.5M B0.2M » (S/L = 10 g/L)

Dans le cas de la wollastonite, un mécanisme d'échange cationique  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$  est également mis en évidence pour tous les points de l'isotherme, à l'exception des deux derniers (*Figure 90*). Il serait intéressant d'analyser les solides post-sorption pour déterminer si un nouveau précipité se forme pour les deux systèmes les plus riches en strontium.

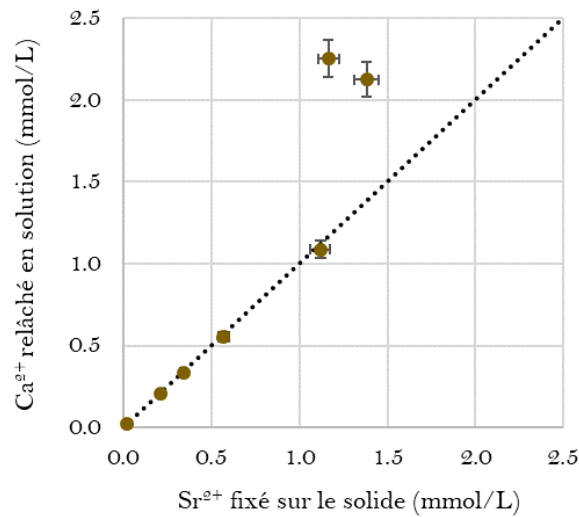


Figure 90. Recherche d'une corrélation entre la concentration de calcium relâchée en solution et la concentration de strontium fixée par la wollastonite (S/L = 10 g/L)

### Cas de la brushite

Dans le cas de la brushite, l'échange cationique  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$  ne peut rendre compte à lui seul de l'évolution de la composition de la solution à l'équilibre (*Figure 91*). Le nombre de moles de strontium fixé par le solide est en effet supérieur au nombre de moles de calcium relâché en solution.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les isothermes de sorption (Tableau 38). Ils ont été testés afin de décrire la rétention du strontium par la brushite. La *Figure 92* présente les résultats obtenus avec chacun d'entre eux et le Tableau 39 récapitule les valeurs optimisées de leurs différents paramètres. C'est le modèle de Sips ( $n \neq 1$ ) qui permet la meilleure corrélation des résultats expérimentaux. Ce résultat confirme le caractère hétérogène de la brushite pour la sorption du strontium. Des résultats similaires ont été observés dans le cas de la sorption du cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  sur la brushite. Hamidi et al. [177] mettent en avant l'existence possible d'un mécanisme de dissolution/précipitation en plus de l'échange d'ions  $\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  dans la structure de la brushite. Des cristaux de phosphate mixte de cuivre et de calcium de taille nanométrique précipiteraient ainsi en surface de la brushite. Des précipités de surface ont été effectivement mis en évidence dans le cas de la sorption du cadmium sur la brushite par microscopie à force atomique et microscopie électronique à transmission [178]. Les analyses EDX réalisées suggèrent une stoechiométrie de type  $\text{Cd}_{(5-x)}\text{Ca}_x(\text{AsO}_4)_{(3-y)}(\text{PO}_4)_y\text{OH}$ . Enfin, une dissolution de la brushite avec reprécipitation en surface d'oxalate de calcium est également reportée lorsque la brushite est mise en contact avec une solution d'acide oxalique [179]. Un processus similaire pourrait être envisagé dans le cas du strontium.

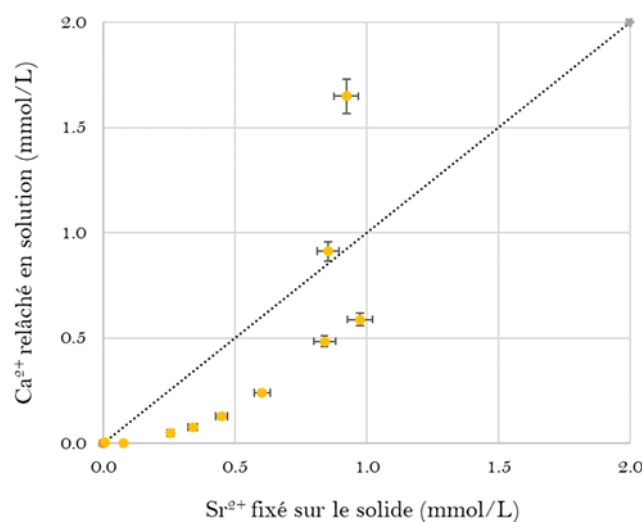


Figure 91. Evolution de la concentration relâchée en calcium en fonction de la concentration de strontium fixée sur la brushite (S/L = 10 g/L)

Tableau 38. Modèles communément considérés pour décrire une isotherme de sorption

Modèle	Equation	Propriétés
<b>Langmuir</b>	$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ <p>Avec : <math>q_e</math> = concentration de strontium en phase solide à l'équilibre (mmol/g)  <math>C_e</math> = concentration de Sr en phase liquide à l'équilibre (en mmol/L)  <math>q_{max}</math> = capacité de sorption de la brushite (mmol/g)  <math>K_L</math> = constante d'équilibre de Langmuir (L/mmol)                      (caractéristique de l'interaction du strontium avec la surface)</p>	<p>Modèle initialement développé pour décrire les mécanismes à l'interface gaz-solide. Par analogie, il est également utilisé pour décrire les mécanismes à l'interface liquide-solide.</p> <p>Modèle qui fait intervenir une adsorption sur une seule couche de l'adsorbant et suppose trois conditions :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- des sites d'adsorption énergétiquement équivalents,</li> <li>- une seule molécule par site,</li> <li>- aucune interaction entre les molécules adsorbées.</li> <li>- vitesse d'adsorption = vitesse de désorption</li> </ul>
<b>Freundlich</b>	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$ <p>Avec : <math>q_e</math> = concentration de strontium en phase solide à l'équilibre (mmol/g)  <math>K_f</math> = constante d'équilibre de Freundlich  <math>n</math> = paramètre caractérisant l'hétérogénéité des surface</p>	<p>Isotherme qui s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles pour décrire la sorption sur une surface hétérogène constituée de sites de surface possédant des énergies d'interactions différentes. Il est supposé, de façon empirique, que la quantité de l'élément adsorbé est proportionnelle à sa concentration en solution élevée à une puissance exposant, qui est déterminée expérimentalement et qui rend compte de l'hétérogénéité de surface.</p> <p>Hypothèses : les molécules sont distribuées sur la surface selon la loi de Boltzmann et les énergies d'adsorption sont très supérieures à l'énergie thermique.</p>
<b>Sips (ou Langmuir-Freundlich)</b>	$q_e = \frac{q_{max} \cdot (K_{LF} \cdot C_e)^n}{1 + (K_{LF} \cdot C_e)^n}$ <p>Avec : <math>a_{LF}</math> = constante d'équilibre de Sips (ou Langmuir-Freundlich) (L/mol)  <math>n</math> = paramètre caractérisant l'hétérogénéité de surface (si <math>n = 1</math>, on retrouve le modèle de Langmuir)</p>	<p>Equation semi-empirique, inspirée du modèle de Langmuir (parfois appelée équation de Langmuir-Freundlich) qui prend en compte l'hétérogénéité de la surface des sites d'adsorption par le biais d'un paramètre supplémentaire <math>n</math>, et répond à la condition de non équivalence énergétique des sites d'adsorption en considérant une distribution gaussienne de l'énergie de surface.</p>

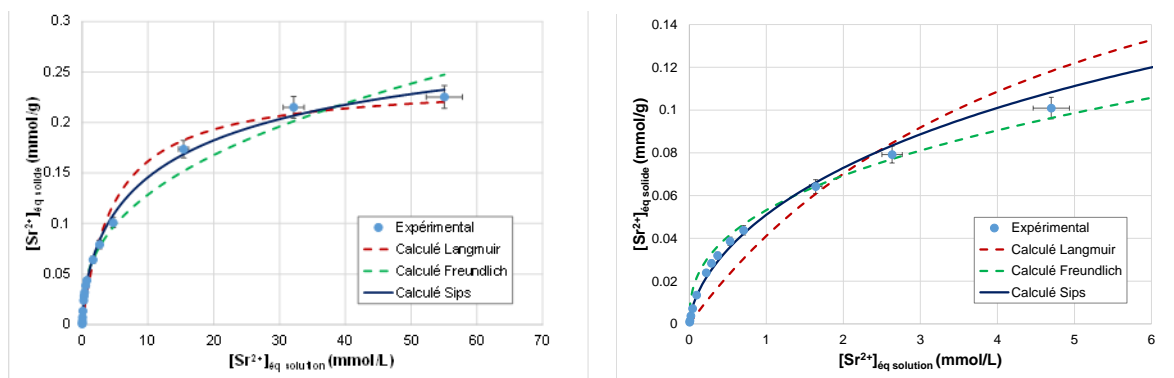


Figure 92. Etude de la sorption du strontium sur la brushite (S/L = 10 g/L) : comparaison entre les résultats expérimentaux et les différents modèles d'isothermes de sorption (gauche) ; zoom sur les faibles concentrations (droite)

Tableau 39. Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Sips testés pour décrire l'isotherme de rétention du strontium par la brushite

Modèle d'isotherme	Paramètres	Coefficient de corrélation ajusté R <sup>2</sup>
Langmuir	$q_{\max} = 0.24 \pm 0.01$ mmol/g $K_L = 0.21 \pm 0.02$ L/mmol	0.979
Freundlich	$K_f = 0.053 \pm 0.003$ $n = 2.61 \pm 0.14$	0.980
Sips (Langmuir-Freundlich)	$q_{\max} = 0.34 \pm 0.03$ mmol/g $K_{LF} = 0.066 \pm 0.010$ L/mmol $n = 0.63 \pm 0.04$	0.996

### 3.3. Influence du calcium, du magnésium et du sodium sur la rétention du strontium

Les résultats des essais de sorption ont montré que la formulation « P9M Al2.5 B0.2 » permet de maximiser la rétention du strontium. Il est donc intéressant d'étudier sa sélectivité vis-à-vis du strontium en présence d'ions compétiteurs, tels que le calcium, le magnésium ou le sodium fréquemment rencontrés dans les effluents à décontaminer (cf. Chapitre 1).

Pour ce faire, des solutions de strontium à 0.1 ppm sont préparées avec une concentration variable en ions compétiteurs (0.1, 10, 20, 50, 100 et 500 ppm) introduits sous forme de  $\text{CaN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (VWR normapur, pureté 99%), de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, pureté 99%) ou  $\text{NaNO}_3$  (Sigma Aldrich, pureté 99%). Le rapport solide/liquide est fixé de 1 g/L. Les essais sont réalisés en batch. Les suspensions sont maintenues sous agitation rotative pendant 7 jours. Les solutions sont ensuite récupérées par filtration et analysées par ICP-AES.

#### 3.3.1. Effet des cations divalents

Le coefficient de distribution  $R_d$  du strontium est tracé en fonction des concentrations de calcium (Figure 93) ou de magnésium en solution à 7 jours (Figure 94). Pour les deux tracés, l'ordonnée à

l'origine ( $[\text{Ca}]$  ou  $[\text{Mg}] = 0 \text{ mmol/L}$ ) correspond à la valeur du  $R_d$  obtenue lorsque la solution ne contient que du strontium à 0.1 ppm.

L'augmentation des concentrations initiales en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  conduit à une forte diminution du coefficient de distribution  $R_d$ . En présence d'une concentration initiale de 500 ppm de calcium en solution, le  $R_d$  s'annule, c'est-à-dire que le matériau ne piège plus de strontium. Un piégeage demeure cependant dans le cas du magnésium, avec un coefficient de partage  $R_d$  de l'ordre de 800 mL/g. A concentration moyenne ou forte, le calcium s'avère donc plus pénalisant que le magnésium. La perte de sélectivité peut s'expliquer de deux manières différentes :

- le calcium ou le magnésium entrent en compétition avec le strontium dans un mécanisme d'échange d'ions ;
- la présence de calcium stabilise la brushite ou la phase aluminophosphate de calcium amorphe au détriment de la précipitation d'une autre phase contenant du strontium.

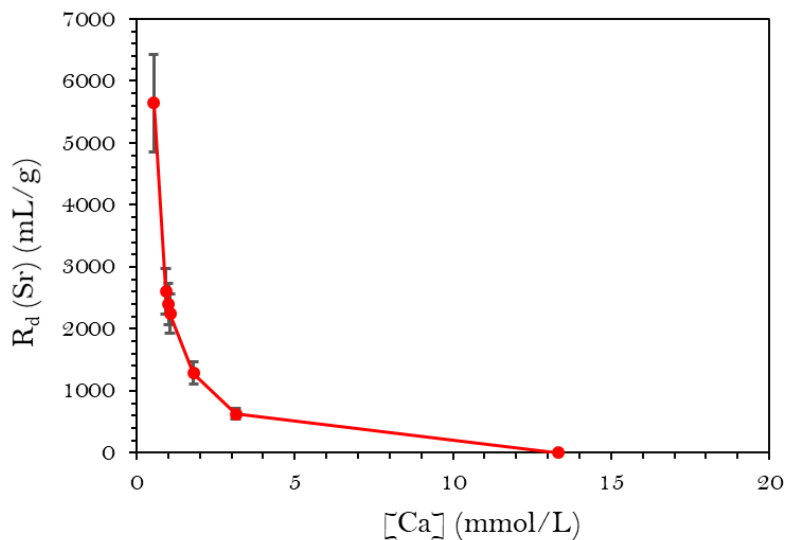


Figure 93. Evolution du coefficient de distribution du strontium en fonction de la concentration de calcium en solution après 7 jours d'équilibrage ( $S/L = 1 \text{ g/L}$ )

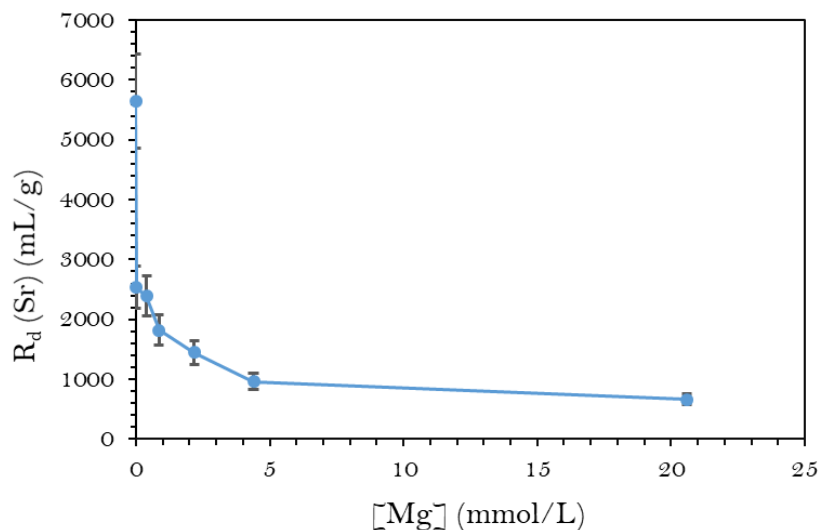


Figure 94. Evolution du coefficient de distribution du strontium en fonction de la concentration de magnésium en solution après 7 jours d'équilibrage (S/L = 1 g/L)

### 3.3.2. Effet du sodium

Le coefficient de distribution du strontium est tracé en fonction de la concentration de sodium en solution à 7 jours (Figure 95). De façon analogue au calcium et au magnésium, l'introduction de 0.1 ppm de sodium provoque une diminution du  $R_d$  du strontium d'un facteur proche de 2. En revanche, l'augmentation de la concentration initiale en sodium à des valeurs supérieures n'a pas d'effet significatif sur la valeur du  $R_d$  du strontium. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Laniesse sur le liant commercial [5].

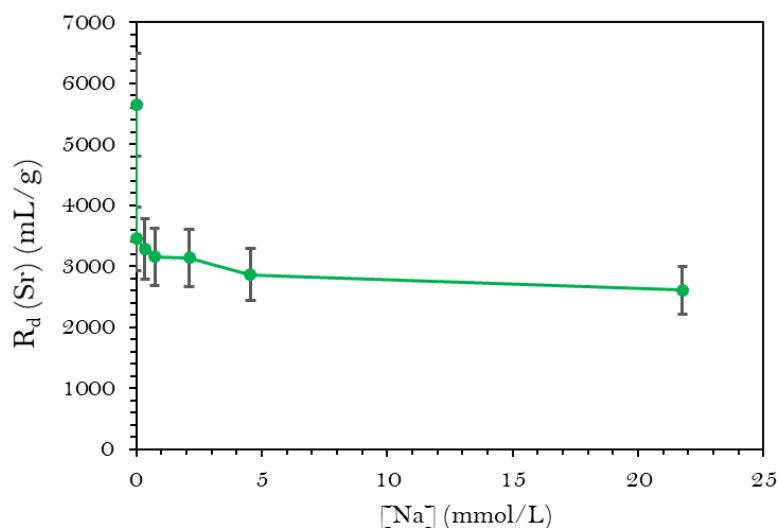


Figure 95. Evolution du coefficient de distribution du strontium en fonction de la concentration de sodium au bout de 7 jours



### 3.4. Comparaison avec d'autres sorbants minéraux du strontium

Les propriétés de sorption du strontium par la pâte de ciment optimisée « P9M Al2.5M B0.2M » peuvent être comparées à celles des sorbants minéraux du strontium les plus communément utilisés que sont la zéolithe A et le nonatitanate de sodium (cf. Chapitre 1) (Tableau 40).

Tableau 40. Comparaison des performances de piégeage du strontium par la pâte "P9M Al2.5M B0.2M", la zéolithe A et le nonatitanate de sodium

	Pâte de ciment brushitique « P9M Al2.5M B0.2M »	Zéolithe A [9]	Nonatitanate de sodium [9]
Etat du Sr et $[\text{Sr}]_{\text{initial}}$	<b>Non radioactif (<math>\text{Sr}^{2+}</math>)</b> $[\text{Sr}]_{\text{initial}} = 0.1 \text{ mg/L}$	<b>Radioactif (<math>^{90}\text{Sr}</math>)</b> $[\text{Sr}]_{\text{initial}} = 13 \text{ ng/L}$	<b>Radioactif (<math>^{90}\text{Sr}</math>)</b> $[\text{Sr}]_{\text{initial}} = 13 \text{ ng/L}$
Coefficient de distribution $R_d$ (mL/g)	$\sim 5700$ à pH $\sim 7$	$> 10000$ à pH entre 7 et 11	$> 10000$ à pH $> 5$
Avantages	Facilité d'élaboration à température ambiante Faible coût des matières premières	Matériaux communs et largement étudiés Faible coût de production Cinétique de sorption très rapide ( $\sim 6\text{h}$ )	Cinétique de sorption très rapide ( $\sim 6\text{h}$ ) et capacité d'échange d'ions élevée
Limites	Cinétique de sorption relativement lente ( $\sim 48\text{h}$ ) Faible sélectivité de piégeage du Sr en présence de cations divalents (en particulier le $\text{Ca}^{2+}$ )	Faible efficacité à pH acide ou fortement basique Faible sélectivité de piégeage du Sr en présence de $\text{Na}^+$ ou $\text{Ca}^{2+}$	Synthèse en température Faible efficacité à pH $< 4$ Faible sélectivité de piégeage du Sr en présence de $\text{Ca}^{2+}$

Il apparait que la zéolithe A et le nonatitanate de sodium présentent des cinétiques de piégeage du strontium plus rapides que la pâte de ciment broyée à 80 microns. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 6 h, contre 48 h pour la pâte de ciment brushitique. Il est important de souligner ici que la taille des particules et la surface développée par les sorbants sont des paramètres qui jouent un rôle important sur la cinétique de piégeage. La surface spécifique du nonatitanate de sodium varie d'environ 100 à 240 m<sup>2</sup>/g selon le protocole de synthèse [9], et peut atteindre jusqu'à 550 m<sup>2</sup>/g pour la zéolithe A [180], tandis que celle de la pâte de ciment broyée n'est que de 86 m<sup>2</sup>/g. Le broyage de la pâte de ciment brushitique à une granulométrie plus fine pourrait améliorer ses propriétés.

A pH neutre ou basique, les coefficients de distribution  $R_d$  obtenus sur la zéolithe A et le nonatitanate de sodium sont supérieurs à 10000 mL/g. Dans ces mêmes conditions de pH (neutre), le  $R_d$  mesuré sur la pâte de ciment brushitique est environ deux fois plus faible et est de l'ordre de 5700 mL/g pour une concentration initiale en strontium de 0.1 mg/L. Il est à noter que pour les sorbants classiques, ces valeurs de  $R_d$  ( $> 10000 \text{ mL/g}$ ) sont obtenues pour des concentrations traces de strontium radioactif

$^{90}\text{Sr}$ , de l'ordre du ng/L. Cela justifie l'obtention d'un fort  $R_d$  sur ces deux matériaux. Il serait donc pertinent de réaliser des essais de sorption en présence de traces de strontium radioactif  $^{90}\text{Sr}$  pour :

- se placer dans des conditions plus représentatives des effluents réels à décontaminer,
- et avoir accès à des méthodes analytiques plus sensibles (spectrométrie  $\beta\gamma$ ) permettant d'évaluer les valeurs de  $R_d$  maximales qui pourraient être obtenues.

En terme de sélectivité, la zeolithe A et le nonatitanate de sodium sont sélectifs du strontium-90 et du calcium vis-à-vis du sodium mais sont peu sélectifs du strontium-90 vis-à-vis du calcium. Des résultats similaires ont été obtenus en inactif sur la pâte de ciment brushitique. Cette dernière est sélective du strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ) en présence de cations monovalents ( $\text{Na}^+$ ) mais perd son efficacité en présence de cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$  et, dans une moindre mesure,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Afin que la comparaison soit pertinente, il serait intéressant de réaliser des essais avec des concentrations traces de strontium-90 radioactif pour évaluer précisément la sélectivité de ce matériau vis-à-vis des ions compétiteurs, et plus particulièrement des cations divalents.

Les atouts de la pâte de ciment brushitique demeurent son faible coût et sa facilité d'élaboration, qui pourraient autoriser l'augmentation de la masse de sorbant à mettre en œuvre pour décontaminer un effluent afin de compenser des performances de piégeage un peu inférieures à celles du nonatinate et de la zéolithe A.

Enfin, des résultats très prometteurs en terme de coefficient de distribution  $R_d$  avec un pyrophosphate de calcium synthétique, simulant le produit de dégradation de la brushite sous forte irradiation électronique (cf. Chapitre 5) ont été obtenus. Des essais préliminaires, non présentés dans ce mémoire, semblent toutefois indiquer une mauvaise sélectivité du piégeage en présence de calcium sur ce matériau.

## 4. Bilan

Ce travail a permis d'évaluer les performances des ciments brushitiques à base de wollastonite pour le piégeage du strontium. Il permet de dégager les conclusions suivantes :

- La composition de la solution de gâchage a une forte influence sur l'assemblage minéralogique de la pâte de ciment et sur ses propriétés de rétention du strontium. La présence d'aluminium dans la solution de gâchage favorise la formation d'un aluminophosphate de calcium amorphe au détriment de la brushite, ce qui a un effet positif sur le piégeage du strontium :
  - o la cinétique de piégeage est accélérée,
  - o l'affinité du strontium pour la pâte de ciment est accrue,
  - o la capacité de piégeage du strontium est augmentée.

Le bore, même s'il ne semble pas jouer de rôle important dans le piégeage, reste indispensable dans la mesure où il permet de ralentir la prise du matériau qui serait trop rapide en son absence pour une application industrielle [5].

Les résultats obtenus permettent de proposer une composition de solution de gâchage optimisée permettant d'améliorer les propriétés de rétention du strontium par rapport à la formulation commerciale développée par la société Sulitec (Tableau 41).

Tableau 41. Formulation optimisée proposée à l'issue de ce travail

Phase solide	Phase liquide	Paramètre de formulation
	$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 9 \text{ mol/L}$	
Wollastonite (Sulitec)	$[\text{Al}] = 2.5 \text{ mol/L}$ $[\text{B}] = 0.2 \text{ mol/L}$	rapport liquide/solide = 0.76 mL/g

- Les pâtes de ciment brushitique possèdent des performances de piégeage du strontium très supérieures à celles d'une pâte de ciment Portland dans les conditions expérimentales de cette étude.
- Les pâtes de ciment sont polyphasiques. Nos résultats montrent que la brushite n'est pas la seule phase impliquée dans la rétention du strontium. La sorption sur la wollastonite reste très limitée à faible concentration en strontium. En revanche, l'aluminophosphate de calcium joue un rôle important, qui pourrait être lié à la surface spécifique importante qu'il développe.
- Pour toutes les pâtes de ciment brushitique étudiées, deux mécanismes de piégeage ont pu être mis en évidence en fonction de la concentration initiale de strontium en solution : échange ionique à faible concentration en strontium, précipitation à forte concentration en strontium. En effet, la caractérisation des solides « post-sorption » a montré la formation de cristaux sous forme de plaquettes à base hexagonale contenant du strontium, du calcium et du phosphore. La nature de ce phosphate mixte de calcium et de strontium reste à élucider. Dans le cas de la brushite, l'échange d'ions est insuffisant pour expliquer la rétention du strontium à faible concentration. Un mécanisme complémentaire de coprécipitation de surface, déjà mentionné pour certains cations métalliques, ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) pourrait également intervenir.
- La sélectivité de la pâte de ciment optimisée vis-à-vis du strontium a été évaluée en présence d'ions compétiteurs en solution. La présence de calcium et de magnésium a un effet négatif sur le piégeage du strontium puisqu'elle entraîne une chute du coefficient de distribution. La présence de sodium s'avère moins pénalisante. A faible concentration en sodium (0.1 ppm), le coefficient de distribution chute d'un facteur proche de 2, en revanche, il est peu affecté par une augmentation de cette concentration à des valeurs supérieures.



## **Chapitre 4**

Etude du confinement du strontium par des  
monolithes à base de ciment brushitique



Chapitre 4 Etude du confinement du strontium par des monolithes à base de ciment brushitique

135

1. Phénomènes de lixiviation de contaminants dans un milieu poreux.....	140
2. Modélisation des phénomènes de lixiviation.....	141
2.1. Mécanismes de relargage en surface.....	141
2.2. Mécanismes de transport par diffusion.....	142
2.3. Mécanismes de dissolution de la matrice.....	143
2.4. Modélisation semi-empirique de la cinétique de lixiviation.....	143
3. Approche expérimentale.....	144
3.1. Matériaux étudiés.....	144
3.2. Protocole de l'essai de lixiviation.....	145
4. Résultats et discussion.....	147
4.1. Analyse des lixiviats.....	147
4.2. Modélisation de la cinétique de lixiviation du strontium.....	150
4.3. Comparaison des performances des pâtes de ciment brushitique à celles d'autres matrices cimentaires pour la rétention du strontium.....	153
4.4. Analyse du matériau lixivié.....	155
4.4.1. Analyses par diffraction des rayons X.....	156
4.4.2. Cartographies MEB-EDS de la zone dégradée.....	157
5. Bilan.....	160





Dans le chapitre précédent, la rétention du strontium par des pâtes WCB broyées a été étudiée dans la perspective d'une application à la décontamination d'effluents, mais également pour comprendre les mécanismes d'interaction du strontium avec les différentes phases cimentaires. Les résultats obtenus ont permis d'optimiser la composition de la solution de gâchage (solutions d'acide phosphorique ( $[P] = 9 \text{ mol/L}$ ), contenant de l'aluminium à  $2.5 \text{ mol/L}$  et du bore à  $0.2 \text{ mol/L}$ ) pour conduire à l'assemblage minéralogique le plus favorable à la rétention du strontium.

L'objectif est maintenant d'étudier le confinement du strontium dans un monolithe à base de ciment brushitique dans la perspective d'une utilisation de ce liant comme matrice de conditionnement de déchets. La lixiviation est conduite selon un protocole normalisé (ANSI/ANS-16.1) largement utilisé à l'international afin de pouvoir comparer les performances de confinement du matériau brushitique à celles d'autres matrices cimentaires répertoriées dans la littérature.

Après un rappel des différents processus mis en jeu lors de la lixiviation d'un matériau cimentaire et de leur modélisation, les matériaux soumis au test de lixiviation sont brièvement décrits, de même que le protocole d'altération utilisé. La suite du chapitre est consacrée à l'analyse des résultats obtenus à partir des caractérisations réalisées sur les lixiviats et les solides dégradés.

## 1. Phénomènes de lixiviation de contaminants dans un milieu poreux

Un matériau cimentaire consiste en plusieurs phases solides, une phase liquide (appelée solution interstitielle ou porale) et une phase gazeuse (air présent dans les pores). Initialement, les espèces chimiques présentes dans les phases solides et dans la solution interstitielle sont en général dans un état d'équilibre chimique. Lorsque la matrice cimentaire est mise en contact avec une solution lixivante, des gradients de concentration se créent dans la solution interstitielle entre la surface et le cœur du matériau. Il en résulte des phénomènes de diffusion au sein de la matrice conduisant à un échange de matière avec le milieu extérieur. La diffusion modifie également les équilibres chimiques dans la solution interstitielle [181–183]. Les différents mécanismes de transfert de matière sont schématisés sur la *Figure 96* [184] dans le cas d'une géométrie unidimensionnelle en considérant une espèce initialement présente dans la matrice sous forme mobile ( $C_{mo}$ ) dans la solution porale, ou immobile ( $C_{im}$ ) dans les phases solides.

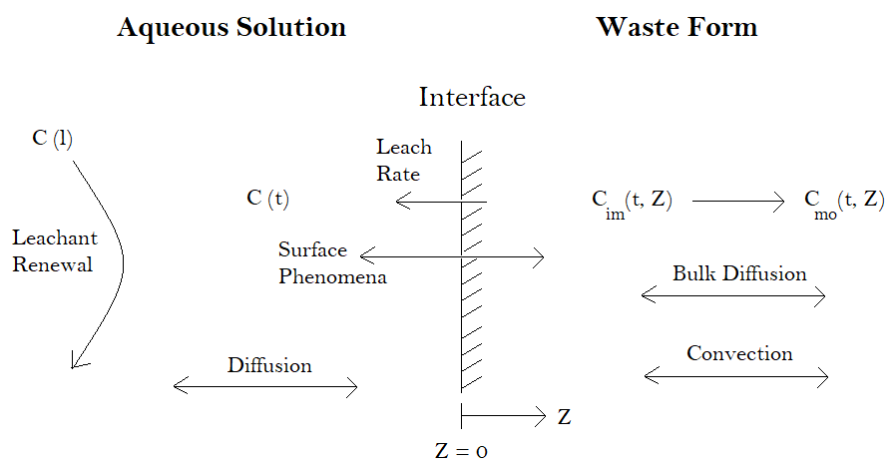


Figure 96. Représentation schématique des mécanismes de transfert de matière [184]

Le transfert de contaminants de la matrice cimentaire vers la solution lixivante fait intervenir [184]:

- des processus d'échange de surface (dissolution de matières solubles initialement présentes à la surface du matériau, échange d'ions...), en général plus rapides que la diffusion des espèces dans le réseau poreux, et qui prédominent au début de l'essai de lixiviation;
- le transport des espèces par diffusion dans le réseau poreux de la matrice;
- la dissolution ou la corrosion de la matrice cimentaire, mécanisme qui s'avère important lorsque les espèces lixiviées sont des éléments structuraux de la matrice. Ce phénomène conduit *in fine* à la perte de la cohésion mécanique du matériau.

Deux paramètres sont généralement considérés pour décrire les résultats d'un essai de lixiviation : la vitesse de lixiviation (en anglais, « *leaching rate* (LR) ») ainsi que la fraction cumulée lixiviée (FCL).

La vitesse de lixiviation LR est définie comme la quantité de l'espèce chimique qui traverse l'interface solide/solution lixivante par unité de surface et par unité de temps [184] (Eq (IV. 1)).

$$LR = \frac{\text{quantité}}{\text{surface} * \text{temps}} \quad \text{Eq (IV. 1)}$$

La fraction cumulée lixiviée (FCL) est définie par le rapport de la quantité totale relarguée  $A_n$  d'une espèce  $i$  pendant l'intervalle de temps  $n$ , sur la quantité initiale  $A_0$  de cette espèce dans l'échantillon (Eq (IV. 2)).

$$F.C.L = \frac{\sum A_n}{A_0} \quad \text{Eq (IV. 2)}$$

Finalement, la relation entre la vitesse de lixiviation LR et la FCL s'exprime selon l'équation (IV. 3) :

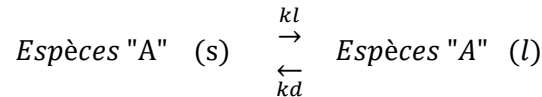
$$LR = \frac{A_0}{\text{surface}} \frac{dFCL}{dt} \quad \text{Eq (IV. 3)}$$

Plusieurs modèles mathématiques sont proposés dans la littérature pour décrire les mécanismes de relargage intervenant dans les processus de lixiviation. Ces modèles sont brièvement présentés dans la suite de ce chapitre.

## 2. Modélisation des phénomènes de lixiviation

### 2.1. Mécanismes de relargage en surface

Pescatore et Machiels (1982) [185] ont proposé un modèle permettant de décrire les mécanismes d'échange d'espèces chimiques « A » entre la surface d'un solide (s) et une solution lixiviante (l) :



Les constantes cinétiques  $k_1$  et  $k_d$  sont respectivement associées au relargage des espèces « A » de la surface du solide et à leur fixation sur cette dernière.

L'échange de surface est prédominant aux temps courts. Les auteurs proposent de décrire sa contribution à la vitesse de lixiviation LR par l'équation (IV. 4) :

$$LR(t) = e^{-(k_1 + \beta k_d)t} \quad \text{Eq (IV. 4)}$$

où la constante  $\beta$  est égale au rapport de la surface du solide au volume de la solution lixiviante.

L'intégration de l'équation (IV. 4) conduit à l'expression suivante pour la fraction cumulée lixiviée (Eq (IV. 5)) [184]:

$$FCL(t) = \frac{\sum A_n}{A_0} = k_1(1 - e^{-k_2 t}) \quad \text{Eq (IV. 5)}$$

Où  $k_2 = k_1 + \beta k_d$

Lorsque les cinétiques des phénomènes de surface sont infiniment rapides par rapport aux autres mécanismes de relargage possibles, l'équation (Eq (IV.5)) peut être simplifiée en omettant le terme en exponentielle. Le terme constant résiduel correspond à « la fraction initiale lixiviée » et le phénomène d'échange de surface est communément appelé « lessivage de surface » ou en anglais « *surface wash-off* » [184].

## 2.2. Mécanismes de transport par diffusion

Pour un matériau poreux homogène et saturé avec la solution interstitielle, le mécanisme de transport des espèces par diffusion peut généralement être décrit grâce à la seconde loi de Fick (Eq (IV. 6)) :

$$\frac{\partial C_{mo}}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_{mo}}{\partial x^2} \quad \text{Eq (IV. 6)}$$

Avec ;  $C_{mo}$  : la concentration de la forme mobile de l'espèce et  $D_a$  le coefficient de diffusion apparent (en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) où  $D_a = D_e / p$  avec  $D_e$  le coefficient de diffusion effectif et  $p$  la porosité ouverte.

Le terme de « coefficient de diffusion effectif  $D_e$  » ne se rapporte qu'à la description du transport physique des contaminants à travers la matrice. Par contre le terme de « coefficient de diffusion apparent  $D_a$  » est utilisé lorsque des interactions chimiques ou physiques avec le milieu interviennent. Ainsi, dans la suite de ce mémoire, on désignera les coefficients de diffusion déterminés expérimentalement lors de nos essais de lixiviation, (à partir de la seconde loi de Fick), sous le seul nom de coefficient de diffusion apparent  $D_a$ .

Une solution à la seconde loi de Fick a été proposée par Crank (1956), dans le cas où la concentration de l'espèce  $C$  est nulle à la surface du solide [184] (Eq (IV. 7)) :

$$LR(t) = C_T \left( \frac{D_a}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq (IV. 7)}$$

Avec  $C_T$  : la concentration initiale de l'espèce dans la matrice cimentaire.

A partir des équations (IV. 3) et (IV. 7), et après intégration, la fraction cumulée lixiviée s'exprime comme suit (Eq (IV. 8)) :

$$FCL(t) = \frac{\sum A_n}{A_0} = 2 \frac{S}{V} \left( \frac{D_a t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq (IV. 8)}$$

Avec  $S/V$  : le ratio entre la surface du solide et son volume.

Il est important de mentionner ici que le coefficient de diffusion apparent  $D_a$  peut être calculé à partir de l'équation (IV. 9) :

$$D_a = \pi \left( \frac{p V}{2 S} \right)^2 \quad \text{Eq (IV. 9)}$$

où le paramètre  $p$  est égal à la pente de courbe figurant la fraction cumulée lixiviée en fonction de la racine carrée du temps.

### 2.3. Mécanismes de dissolution de la matrice

Lorsque les espèces lixiviées sont les constituants majeurs de la matrice, une perte de la cohésion structurale du matériau se produit [184, 186]. Ce phénomène est communément appelé dissolution ou corrosion de la matrice. Il peut être décrit par une vitesse de dissolution du réseau  $U$  définie comme le volume du solide dissous par unité de temps et par unité de surface exposée. L'équation (IV. 10) a été proposée pour décrire cette grandeur [184] :

$$U(t) = U_0 \left(1 - \frac{C(t)}{C_{sat}}\right) \quad \text{Eq (IV. 10)}$$

Avec ;  $U_0$  la vitesse maximale de dissolution du réseau,  $C(t)$  la concentration de l'espèce en solution à l'instant  $t$  et  $C_{sat}$  la concentration à saturation de l'espèce dans la solution lixivante.

Dans le cas simple où  $C_{sat} \gg C(t)$ , l'équation (Eq (IV. 10)) se simplifie ( $U(t) = U_0$ ) et la fraction cumulée lixiviée s'exprime sous la forme (Eq (IV. 11)) [184] :

$$FCL(t) = \frac{\sum A_n}{A_0} = \frac{S}{V} U_0 t \quad \text{Eq (IV. 11)}$$

### 2.4. Modélisation semi-empirique de la cinétique de lixiviation

Côte et Constable [184, 186] ont proposé un modèle cinétique semi-empirique donné par l'équation (Eq (IV. 12)) qui prend en compte non seulement le transport diffusionnel des espèces, mais aussi les phénomènes d'échange de surface et les réactions chimiques de dissolution qui deviennent limitantes lorsque leur cinétique est plus lente que celle de la diffusion.

$$CFL(t) = \frac{\sum A_n}{A_0} = k_1(1 - e^{-k_2 t}) + k_3 t^{1/2} + k_4 t \quad \text{Eq (IV. 12)}$$

La fraction cumulée lixiviée apparaît comme la somme de 3 termes :

- le premier, fonction de  $k_1$  et  $k_2$ , décrit les phénomènes d'échange de surface qui peuvent être importants en début d'essai ;
- le deuxième, fonction de  $k_3$ , correspond au transport diffusionnel des espèces ;
- le troisième, fonction de  $k_4$ , se rapporte aux mécanismes de dissolution de la matrice cimentaire.

Côté et Constable ont appliqué ce modèle avec succès pour évaluer l'importance relative de chaque mécanisme dans le processus de relargage de métaux lourds (arsenic, cadmium, chrome et plomb)

contenus dans des pâtes de ciments composées [184, 186]. Nous utiliserons la même approche dans la suite pour analyser nos résultats expérimentaux sur la lixiviation du strontium de pâtes de ciment brushitique.

### 3. Approche expérimentale

#### 3.1. Matériaux étudiés

Les essais de lixiviation sont réalisés sur des monolithes de pâte de ciment brushitique, contaminés en strontium. Pour ce faire, du nitrate de strontium ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) est dissous dans la solution de gâchage à la concentration de 1 g/L. Deux formulations sont étudiées : le liant commercial ainsi que la pâte de ciment de composition optimisée déterminée dans le chapitre précédent. Les données expérimentales relatives aux formulations sont fournies dans le Tableau 42. Les pâtes de ciment sont préparées selon le protocole décrit dans le chapitre 2. Après 28 jours de conservation en sac scellé, elles sont démoulées et caractérisées par diffraction des rayons X (*Figure 97*). Comme attendu, les seules phases cristallisées identifiées sont la brushite, ainsi que la wollastonite résiduelle et du quartz (contaminant de la wollastonite). Aucun phosphate de strontium n'est observé.

Tableau 42. Formulations des monolithes contaminés en strontium

	Solution de gâchage	Sr dans la solution de gâchage (mg/L)	masse de solution de gâchage (g)	masse de wollastonite (g)
Pâte commerciale	Solution Fotimine B			
	$[\text{P}] = 9.3 \text{ mol/L}$			
	$[\text{Al}] = 1.6 \text{ mol/L}$	1000	62.5	50
	$[\text{Zn}] = 1.5 \text{ mol/L}$			
	$[\text{B}] = 0.6 \text{ mol/L}$			
Pâte optimisée	Solution de synthèse			
	$[\text{P}] = 9 \text{ mol/L}$			
	$[\text{Al}] = 2.5 \text{ mol/L}$	1000	62.5	50
	$[\text{B}] = 0.2 \text{ mol/L}$			

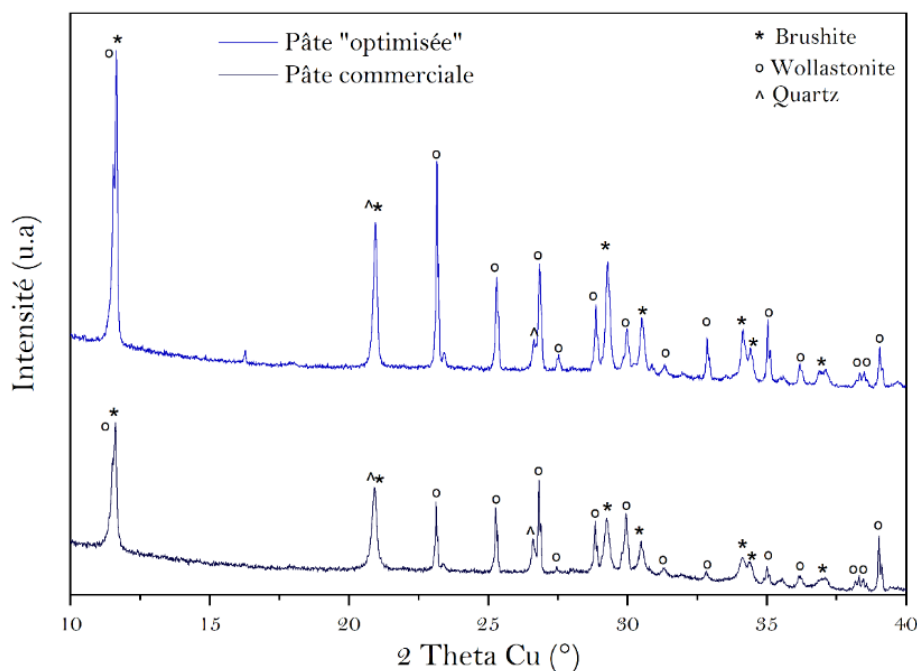


Figure 97. Diffractogrammes de rayons X des pâtes de ciment contaminées en strontium (avant l'essai de lixiviation)

La pâte de ciment commerciale possède une porosité totale à l'eau de l'ordre de 30 % [5]. Celle-ci est constituée d'une macroporosité liée à la décomposition de la calcite en milieu acide (présente en tant qu'impureté dans la wollastonite) et d'une mésoporosité qui s'affine jusqu'à l'âge de 180 j (diamètre moyen des mésopores  $\sim 80 \text{ \AA}$ ). Laniessse *et al.*, (2021) ont montré que l'aluminium influence fortement le diamètre moyen des mésopores : plus sa concentration est élevée, plus les pores sont petits. Le diamètre moyen des mésopores du liant commercial ( $\sim 107 \text{ \AA}$  à 90 jours et  $\sim 80 \text{ \AA}$  à 180 j) est largement supérieur aux valeurs mesurées pour la pâte de ciment optimisée ( $\sim 40 \text{ \AA}$  à 28 jours) [98].

### 3.2. Protocole de l'essai de lixiviation

Il existe un grand nombre de protocoles de lixiviation qui peuvent être classés en 3 familles :

- les tests de lixiviation statiques qui ont pour objectif de mesurer les concentrations des espèces relarguées en solution après la mise en contact du solide étudié avec la solution lixiviante, sans renouvellement de celle-ci ;
- les tests de lixiviation semi-dynamiques au cours desquels un renouvellement périodique de la solution lixiviante est réalisé ;
- les tests de lixiviation dynamiques : pour lesquels la solution lixiviante est continuellement renouvelée.

Dans le cadre de cette étude, le choix s'est porté sur un essai de lixiviation semi-dynamique très largement utilisé au niveau international pour évaluer les performances de rétention d'un matériau. Il s'agit du protocole normalisé ANSI/ANS-16.1 [187], qui consiste à immerger un échantillon de pâte

de ciment contaminée dans une solution lixiviante sur une durée totale de 90 jours. Le renouvellement de la solution s'effectue à différentes échéances (2h, 7h, 24h, 48h, 5j, 7j, 14j, 45j et 90j) tout au long des 3 mois pour limiter l'accumulation des espèces dissoutes en solution.

D'un point de vue pratique, les échantillons lixiviés sont placés dans des nacelles solidaires du couvercle des pots de lixiviation. A chaque renouvellement, les échantillons dans leur nacelle sont transférés dans des nouveaux pots contenant de la solution lixiviante fraîche. Les lixiviats récupérés à chaque échéance sont analysés par ICP-AES, pour doser les ions  $\text{Sr}^{2+}$  relâchés ainsi que les éléments structuraux de la matrice cimentaire (Ca, P, Si, Al et Zn). Leur pH est également mesuré (électrode pH InLab Expert de la marque Mettler Toledo, étalonnage avec tampons IUPAC 4.005, 6.865 et 9.180).

La norme préconise de travailler à un rapport V/S (volume de solution lixiviante/surface géométrique exposée de l'échantillon) de 10 cm. Un premier essai effectué à ce rapport V/S a montré que les concentrations de strontium relâchées en solution sont inférieures aux limites de détections analytiques (1 ppb) de l'ICP-AES. Pour obtenir des résultats plus exploitables, le rapport V/S a été réduit à 2 cm.

Les différents paramètres de l'essai sont résumés dans le Tableau 43.

Tableau 43. Paramètres de l'essai de lixiviation

Paramètres de l'essai	
$[\text{Sr}]_{\text{initial}}$ dans la solution de gâchage	1000 ppm
Forme du matériau	monolithe de forme cylindrique
Solution lixiviante	eau ultrapure (déionisée)
pH du lixiviant	7
Température (°C)	Ambiante
Échéances de renouvellement	2h, 7h, 24h, 48h, 5j, 7j, 14j, 45j et 90j

A la fin de l'essai, les évolutions minéralogiques et microstructurales des échantillons lixiviés sont étudiées en utilisant la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDX (appareils décrits dans le Chapitre 2).

Pour les analyses par DRX, les échantillons sont broyés manuellement à une granulométrie inférieure à 80  $\mu\text{m}$ . Les poudres sont ensuite introduites dans des tubes Lindeman (diamètre de tube = 0.7 mm)



puis analysées en utilisant la configuration Debye-Scherrer (mode transmission). Celle-ci permet non seulement de limiter les orientations préférentielles des phases cristallines (brushite et wollastonite), mais aussi d'analyser de faibles quantités de poudre. Les données sont acquises sur une plage de déplacements angulaires 2- $\Theta$  de  $5^\circ$  à  $70^\circ$ , avec un pas de  $0.013^\circ$ , pour une durée totale d'acquisition de 2 h. Les diffractogrammes obtenus sont traités avec le logiciel Eva 12.0.

L'évolution de la microstructure en fin d'essai est observée au MEB/EDS (tension d'accélération 15 kV et distance de travail 9.7 mm) sur sections polies. Pour ce faire, les échantillons lixiviés sont découpés selon une génératrice d'un cylindre de façon à pouvoir observer l'évolution du matériau depuis sa surface lixiviée jusqu'au cœur sain. Les échantillons sont d'abord imprégnés avec une résine époxy (EPO-TEK 301), puis sont polis sous éthanol avec différentes granulométries (jusqu'à  $1 \mu\text{m}$  sur pâte diamantée). Les sections polies sont ensuite métallisées au carbone. Les images MEB sont acquises grâce à un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE).

La *Figure 98* récapitule la démarche expérimentale mise en œuvre dans notre étude.

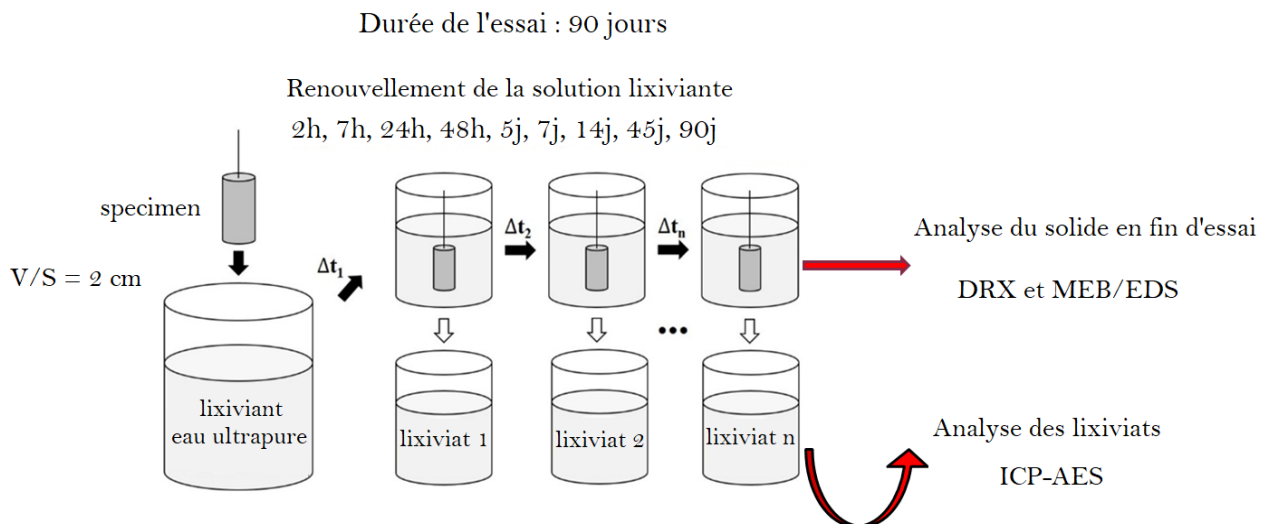


Figure 98. Démarche expérimentale de l'étude

## 4. Résultats et discussion

### 4.1. Analyse des lixiviats

Le pH des lixiviats a été mesuré après chaque renouvellement de solution (*Figure 99*). Pour les deux matériaux étudiés, le pH présente peu d'évolution sur la durée de l'étude et reste compris entre 6.2 et 7.5.

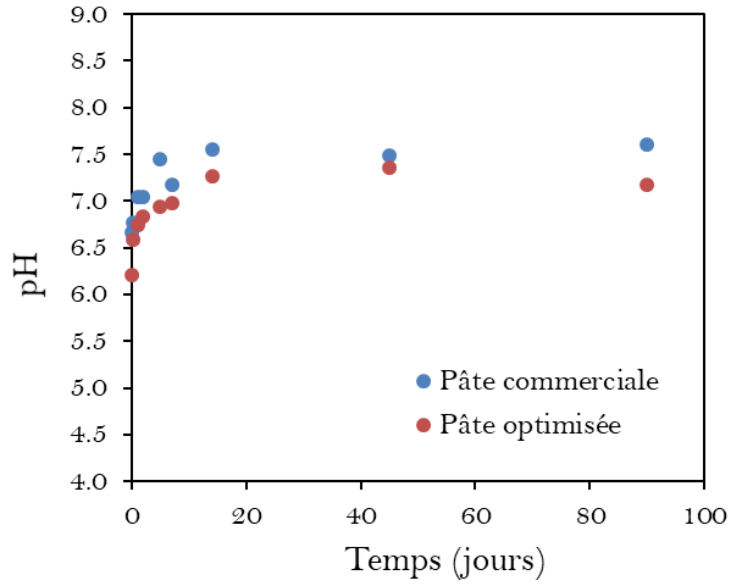


Figure 99. Evolutions du pH des lixiviats en fonction du temps - lixiviation par l'eau ultrapure

La lixiviation s'accompagne d'un relâchement d'espèces en solution (Ca, Si, P et Sr) (*Figure 100* et *Figure 101*). En revanche, les concentrations d'aluminium et de zinc (dans le cas de la pâte commerciale) restent toujours inférieures à la limite de détection de la méthode d'analyse.

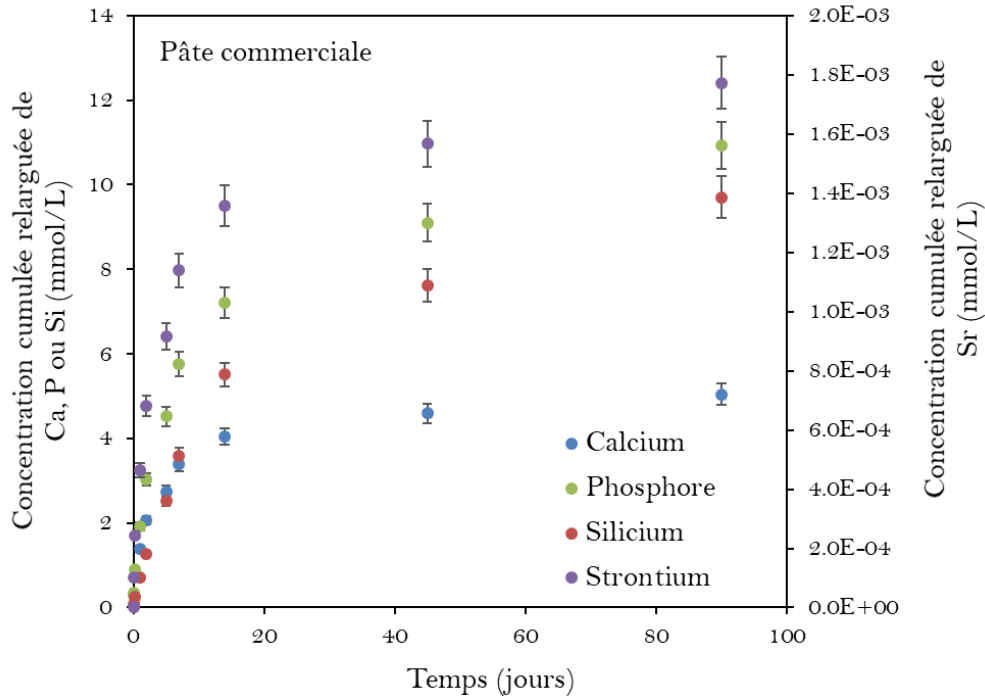


Figure 100. Evolution des concentrations cumulées relâchées en solution en Ca, P, Si et Sr en fonction du temps - Pâte commerciale

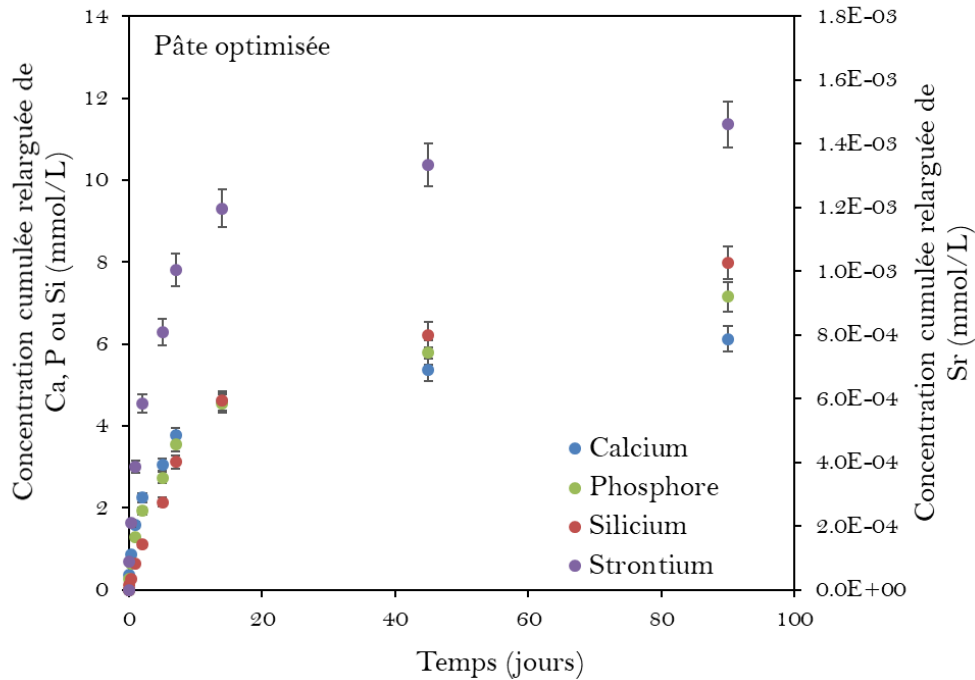


Figure 101. Evolution des concentrations cumulées relâchées en solution du Ca, P, Si et Sr en fonction du temps - Pâte optimisée

Pour toutes les espèces, le relâchement, rapide dans les premiers jours de lixiviation, ralentit ensuite. La concentration de strontium relâchée reste inférieure de plus de 3 ordres de grandeur à celles du calcium, du silicium et du phosphore. La comparaison des résultats obtenus pour les deux pâtes de ciment montre :

- des concentrations lixiviées un peu plus faibles pour la pâte optimisée,
- une différence significative concernant le relâchement du calcium et du phosphore : le rapport des concentrations relâchées  $[P]/[Ca]$  reste proche de 1 (valeur attendue dans l'hypothèse d'une dissolution congruente de la brushite) pour la pâte optimisée. Il augmente en revanche dès la deuxième échéance de caractérisation pour la pâte commerciale et atteint une valeur proche de 2 en fin d'essai.

La *Figure 102* présente les fractions cumulées lixiviées (FCL) de strontium en fonction du temps pour les deux matériaux étudiés. Les valeurs des FCL obtenues en fin d'essai sont de  $1.22 \times 10^{-3} \pm 6.09 \times 10^{-5}$  pour la pâte commerciale et de  $9.96 \times 10^{-4} \pm 4.98 \times 10^{-5}$  pour la pâte de ciment optimisée. Cette dernière conduit à une rétention légèrement améliorée par rapport à la pâte commerciale. Par ailleurs, les FCL obtenues pour les deux matériaux correspondent à moins d'1 % du strontium initialement présent dans les matrices ( $\sim 0.12$  % pour la pâte commerciale et  $\sim 0.10$  % pour la pâte optimisée). A titre de comparaison, une pâte de ciment Portland ( $E/C = 0.5$ ) présenterait dans des conditions analogues une FCL d'environ  $5 \times 10^{-2}$  ( $\sim 5$  %) selon la littérature [188].

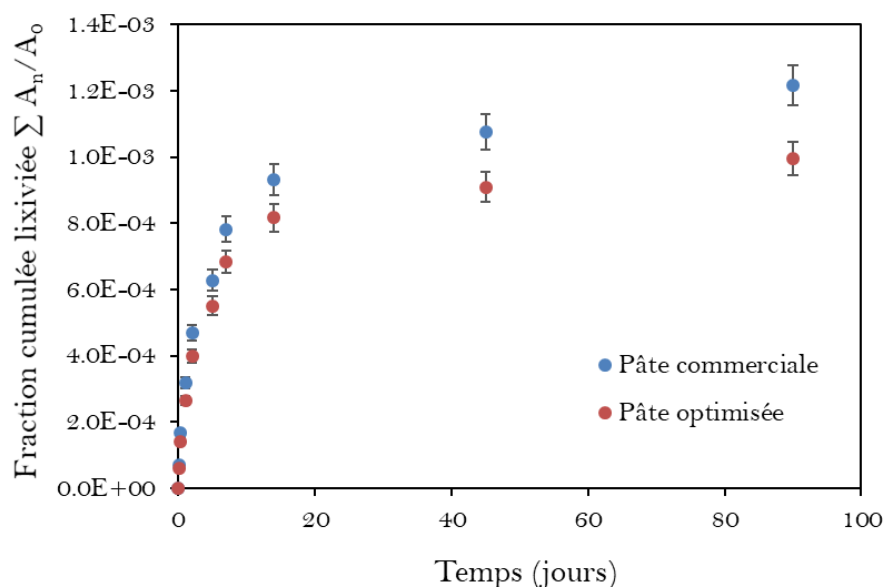


Figure 102. Evolutions des fractions cumulées lixiviées de strontium en fonction du temps - lixiviation par l'eau ultrapure

#### 4.2. Modélisation de la cinétique de lixiviation du strontium

Afin de déterminer les mécanismes qui contrôlent le processus de lixiviation du strontium, le modèle de Côté et Constable [184, 186] (Eq (IV.12)) a été appliqué. Il est important de rappeler les hypothèses qui sous-tendent ce modèle [184] :

- **le solide est semi-infini,**
- **la composition de la solution lixivante peut être considérée comme invariante au cours du temps,**
- **la concentration de strontium est nulle à la surface du solide.**

La première condition peut être considérée comme satisfaite. En effet, selon le protocole ANSI/ANS-16.1, un spécimen de géométrie finie peut être assimilé à une géométrie semi-infinie si la fraction cumulée lixiviée (FCL) est inférieure à 20 %. Dans notre étude, les FCL obtenues en fin d'essai sont inférieures à 1 % pour les deux matériaux étudiés. Les deux autres conditions ne sont pas exactement vérifiées dans la mesure où les espèces dissoutes du matériau s'accumulent dans la solution lixivante entre deux renouvellements. Néanmoins, la fréquence de renouvellement de la solution permet de limiter cette accumulation. Ainsi, l'étendue de variation du pH reste faible au cours de l'essai, et les concentrations dans les lixiviats n'excèdent pas  $\sim 10$  mmol/L (Ca, P, Si) ou  $2 \mu\text{mol/L}$  (Sr). En première approche, nous supposons donc que les hypothèses 2 et 3 peuvent être considérées comme approximativement satisfaites.

Pour rappel, l'équation du modèle de Côté et Constable est la somme de 3 termes (Eq (IV.12)) :

- le premier, fonction de  $k_1$  et  $k_2$ , correspond à la composante de relargage de surface ;
- le deuxième, fonction de  $k_3$ , correspond à la composante diffusionnelle ;

- le troisième, fonction de  $k_4$ , correspond à la composante réactionnelle (dissolution de la matrice).

Les paramètres  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$  ont été ajustés à l'aide du logiciel Origin 2021 (9.8) de façon à reproduire au mieux les courbes expérimentales décrivant l'évolution de la FCL en fonction du temps.

Les valeurs affinées des paramètres du modèle sont regroupées dans le Tableau 44 pour les deux matériaux étudiés. Les coefficients de corrélation  $r^2$  obtenus sont de 0.994 pour la pâte commerciale et 0.991 pour la pâte de ciment optimisée, ce qui témoigne de la bonne qualité des corrélations. Un test de significativité des coefficients du modèle à l'aide d'une loi de Student montre que les valeurs de la constante  $k_4$  (qui correspond à la dissolution de la matrice cimentaire) ne sont pas significativement différents de zéro avec un niveau de confiance de 95 %, ce qui veut dire que deux mécanismes régissent la cinétique de lixiviation du strontium : les phénomènes d'échange de surface et le transport diffusionnel des espèces. Le modèle a donc été simplifié en omettant le 3<sup>ème</sup> terme en  $k_4$  et les termes  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  ont été recalculés (Tableau 45).

Tableau 44. Paramètres du modèle complet - lixiviation par l'eau ultrapure

Modèle de Côté et Constable (3 termes)						
FCL = $k_1(1 - e^{-k_2t}) + k_3t^{1/2} + k_4t$						
	Mécanismes	Paramètres	Valeur	Ecart-type	$t_{\text{expérimental}}$	Significativité (Prob >  t ) (%)
Pâte commerciale  $r^2 = 0.994$	Echanges de surface	$k_1$	$4.04 \times 10^{-4}$	$1.17 \times 10^{-4}$	3.45	*
		$k_2$	$4.92 \times 10^{-1}$	$1.25 \times 10^{-1}$	3.93	**
	Diffusion	$k_3$	$1.59 \times 10^{-4}$	$4.50 \times 10^{-5}$	3.54	*
	Dissolution	$k_4$	<b><math>-7.94 \times 10^{-6}</math></b>	<b><math>3.67 \times 10^{-6}</math></b>	<b>-2.16</b>	<b>7.4</b>
Pâte optimisée  $r^2 = 0.991$	Echanges de surface	$k_1$	$3.94 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-4}$	3.61	*
		$k_2$	$4.04 \times 10^{-1}$	$0.91 \times 10^{-1}$	4.41	**
	Diffusion	$k_3$	$1.31 \times 10^{-4}$	$4.01 \times 10^{-5}$	3.27	*
	Dissolution	$k_4$	<b><math>-7.29 \times 10^{-6}</math></b>	<b><math>3.22 \times 10^{-6}</math></b>	<b>-2.26</b>	<b>6.4</b>

Probabilité : \*\*\* < 0.1%, \*\* 0.1 – 1%, \* 1-5%

Tableau 45. Paramètres du modèle simplifié - lixiviation par l'eau ultrapure

Modèle de Côté et Constable (2 termes)						
FCL = $k_1(1 - e^{-k_2t}) + k_3t^{1/2}$						
	Mécanismes	Paramètres	Valeur	Ecart-type	$t_{\text{expérimental}}$	Significativité (Prob >  t ) (%)
Pâte commerciale  $r^2 = 0.988$	Echanges de surface	$k_1$	$6.48 \times 10^{-4}$	$6.25 \times 10^{-5}$	10.37	***
		$k_2$	$4.26 \times 10^{-1}$	$0.81 \times 10^{-1}$	5.20	**
	Diffusion	$k_3$	$6.20 \times 10^{-5}$	$9.54 \times 10^{-6}$	6.50	***
Pâte optimisée  $r^2 = 0.987$	Echanges de surface	$k_1$	$6.26 \times 10^{-4}$	$6.01 \times 10^{-5}$	10.40	***
		$k_2$	$3.69 \times 10^{-1}$	$0.66 \times 10^{-1}$	5.59	***
	Diffusion	$k_3$	$4.09 \times 10^{-5}$	$8.89 \times 10^{-6}$	4.60	**

Probabilité : \*\*\* < 0.1%, \*\* 0.1 – 1%, \* 1-5%

La *Figure 103* montre le bon accord entre les valeurs de FCL expérimentales et calculées avec le modèle simplifié. Par ailleurs, à partir des valeurs de  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$ , il est possible de représenter les contributions respectives des phénomènes d'échange de surface (courbe bleue) et du transport diffusionnel (courbe en vert) au processus de lixiviation (courbe du modèle en rouge). Il apparaît que, pour les deux matériaux, les phénomènes d'échange de surface sont prédominants durant les premières 24 h. La diffusion dans le réseau poreux contrôle ensuite le processus de lixiviation du strontium.

Les coefficients de diffusion apparent  $D_a$  peuvent être calculés à partir de la constante  $k_3$  (Eq (IV. 9)). Par ailleurs, la norme ANSI/ANS-16.1 introduit un « indice de lixivabilité » LI qui permet de classer les matrices cimentaires en fonction de leur capacité de rétention des radionucléides. Cet indice s'obtient simplement à partir du coefficient de diffusion apparent  $D_a$  selon l'équation (IV. 13).

$$LI = \log\left(\frac{\beta}{D_a}\right) \quad \text{Eq (IV. 13)}$$

où  $\beta$  est une constante égale à  $1.0 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Selon la norme ANSI/ANS-16.1, un indice de lixivabilité LI supérieur à 6 est préconisé pour une matrice de confinement, celui-ci étant d'autant meilleur que la valeur du coefficient LI est élevé [187].

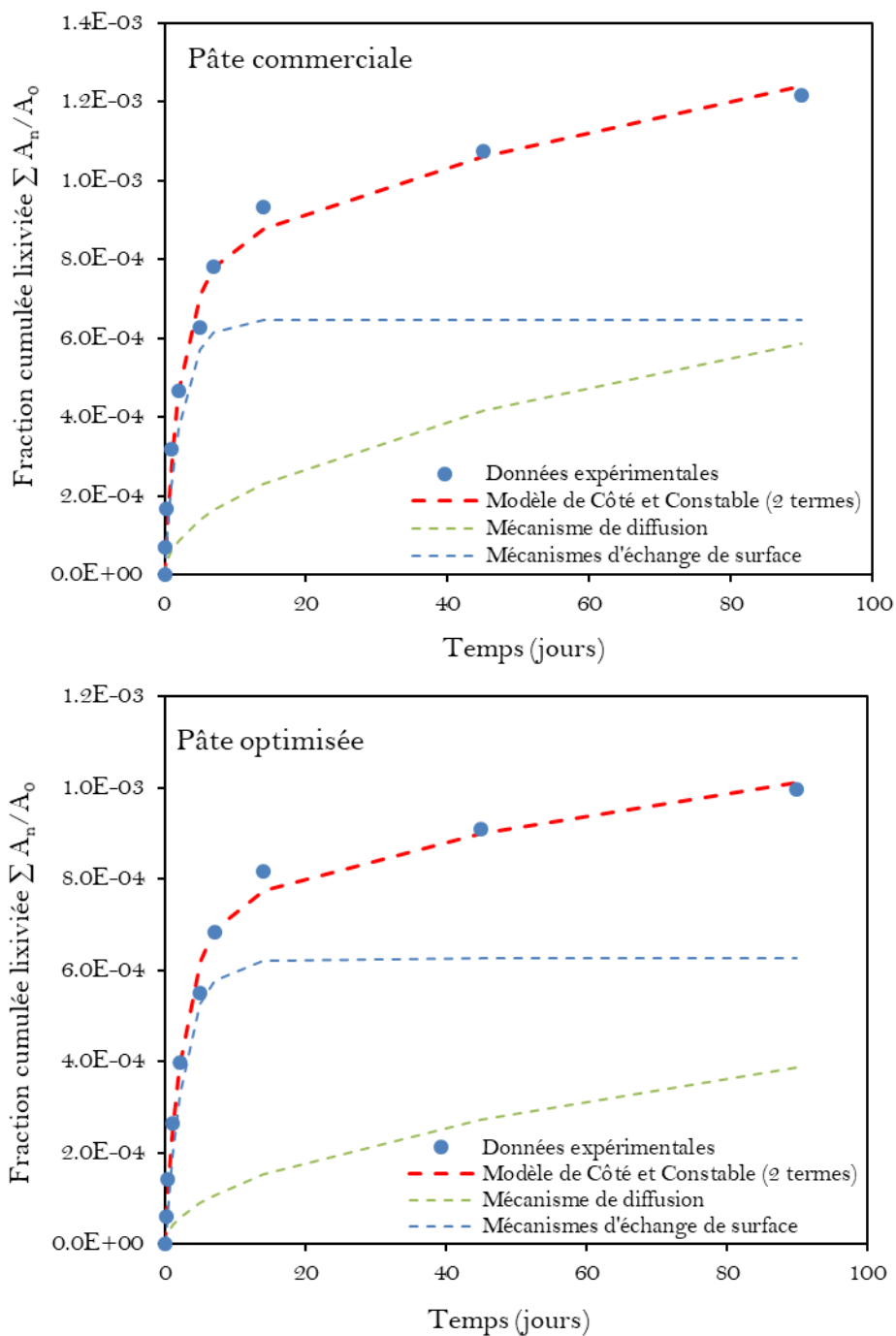


Figure 103. Corrélation des données expérimentales des FCL à l'aide du modèle simplifié de Côté et Constable (2 termes) - lixiviation par l'eau ultrapure

### 4.3. Comparaison des performances des pâtes de ciment brushitique à celles d'autres matrices cimentaires pour la rétention du strontium

Le Tableau 46 regroupe les valeurs de coefficient de diffusion  $D_a$  et d'indice de lixivabilité (LI) obtenus pour les deux matrices de ciment brushitique étudiées et celles reportées pour d'autres matrices de conditionnement. Certaines des données ont été obtenues en mettant en œuvre le protocole dit AIEA qui ne diffère que par la durée (6 mois) et les échéances de certains renouvellements.

Tableau 46. Comparaison des coefficients de diffusion apparents et des indices de lixivibilité LI de différentes pâtes de ciment

Référence	Test de lixiviation	Matrice cimentaire	$D_a$ (cm <sup>2</sup> /s)	LI
Cette étude	ANSI/ANS-16.1	Pâte commerciale CBW L/S = 1.25 (rapport massique) [Sr] <sub>initial</sub> = 1 g/L	4.8 x 10 <sup>-15</sup>	14.3
		Pâte optimisée CBW L/S = 0.76 ml/g [Sr] <sub>initial</sub> = 1 g/L	2.1 x 10 <sup>-15</sup>	14.7
(Goo <i>et al.</i> , 2021) [189]	ANSI/ANS-16.1	Pâte de ciment Portland E/C = 0.4 (rapport massique) [Sr] <sub>initial</sub> = 4.4 g/L	7.6 x 10 <sup>-11</sup>	10.5
(Jang <i>et al.</i> , 2016) [188]	ANSI/ANS-16.1	Pâte de ciment Portland E/C = 0.5 (rapport massique) [Sr] <sub>initial</sub> = 10 g/L	3.3 x 10 <sup>-10</sup>	9.8
		Pâte de ciment géopolymère L/S = 0.5 (rapport massique) [Sr] <sub>initial</sub> = 10 g/L	6.8 x 10 <sup>-15</sup>	14.4
(Pyo <i>et al.</i> , 2021) [190]	ANSI/ANS-16.1	Pâte de ciment phosphomagnésien MgO/KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> = 1.5 (ratio molaire) H <sub>2</sub> O/ KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> = 5 (ratio molaire) E/C = 0.45 (rapport massique) n(Sr) <sub>initial</sub> = 4.5 mmol	2.8 x 10 <sup>-17</sup>	15.6
El-Kamash <i>et al.</i> , 2006) [191]	IAEA	Pâte de ciment Portland E/C = 0.35 (rapport massique) [Sr] <sub>initial</sub> = 6.4 g/L	5.4 x 10 <sup>-8</sup>	7.3
		Pâte de ciment Portland + Zeolithe A [Sr] <sub>initial</sub> = 6.4 g/L	3.8 x 10 <sup>-8</sup>	7.4
(Matsuzuru <i>et Ito</i> , 1977) [192]	IAEA ( <sup>90</sup> Sr radioactif)	Pâte de ciment Portland E/C = 0.4 (rapport massique) Activité initiale : 500 µCi (18500 kBq)	1.4 – 4.5 x 10 <sup>-12</sup>	-

Le coefficient de diffusion apparent du strontium est deux fois plus élevé dans la pâte de ciment commerciale ( $4.8 \times 10^{-15} \pm 2.1 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s) que dans celle de composition optimisée ( $2.1 \times 10^{-15} \pm 1.2 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s). Ce résultat peut s'expliquer par les assemblages minéralogiques différents des deux matériaux qui conduisent à des microstructures différentes comme illustré par les clichés de Laniessé *et al.*, (2021) [98] (Figure 104). Ces auteurs ont montré que l'augmentation de la concentration initiale



d'aluminium dans la solution de gâchage de 1.6 mol/L à 2.5 mol/L permet d'obtenir une pâte plus dense avec une mésoporosité affinée [98].

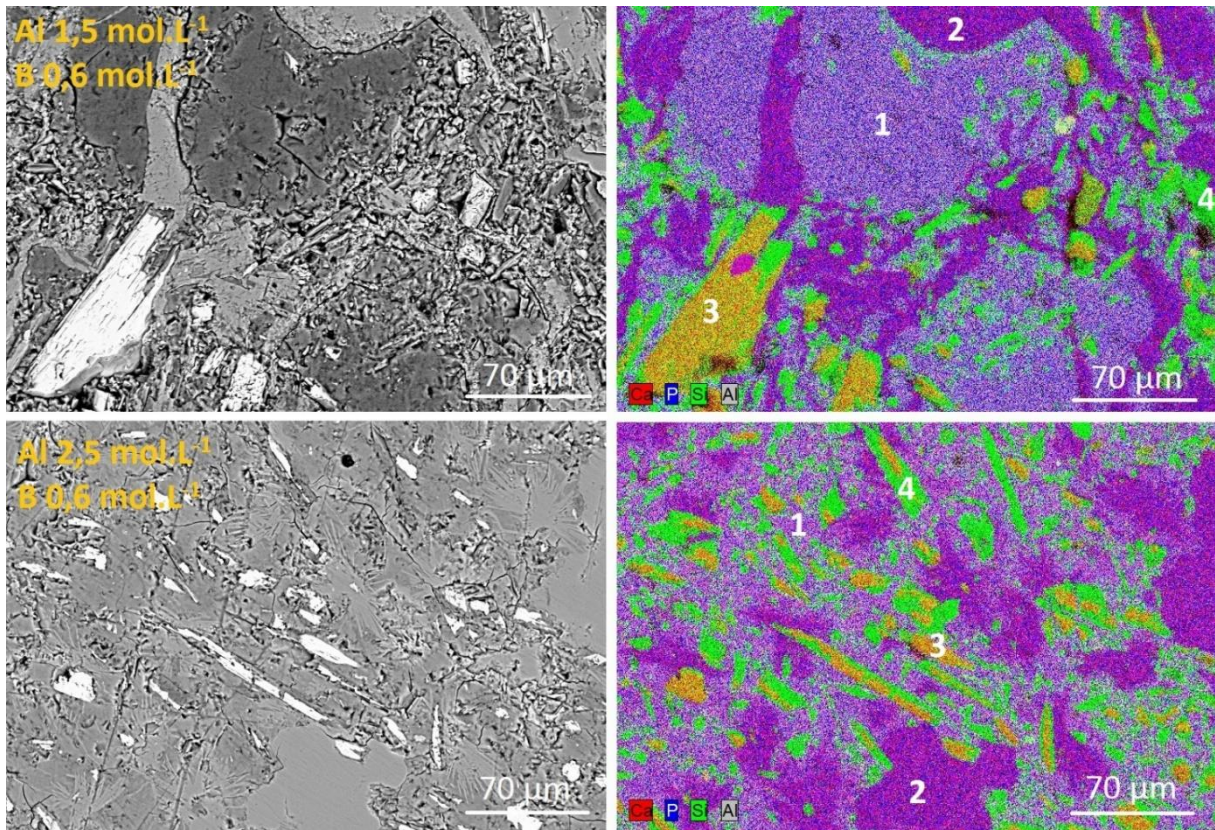


Figure 104. Microstructure de pâtes de ciment âgées de 28 jours élaborées avec des solutions de gâchage comportant 0.6 mol/L de bore et 1.5 ou 2.5 mol/L d'aluminium. Clichés MEB-EDS sur sections polies (électrons rétrodiffusés et cartographie élémentaire), 1 : aluminophosphate de calcium ; 2 : brushite ; 3 : wollastonite et 4 : silice amorphe [98]

Dans le cas d'une pâte de ciment Portland, les valeurs du coefficient de diffusion apparent  $D_a$  varient entre  $10^{-8}$  et  $10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  en fonction du rapport E/C, de la concentration initiale de Sr dans la pâte de ciment et du protocole utilisé [188, 189, 191, 192]. Elles restent supérieures d'au moins trois ordres de grandeur aux résultats obtenus avec les pâtes de ciment brushitique à base de wollastonite (WCB). Les performances d'immobilisation du strontium par les pâtes de ciment brushitique, s'avèrent comparables à celles rapportées par Jang *et al.*, 2016 [188], pour une pâte géopolymère (L/S = 0.5), mais restent inférieures à celles d'une pâte de ciment phospho-magnésien de rapport E/C = 0.45 [190]. En ce qui concerne les indices de lixivabilité LI, les valeurs obtenues pour les ciments WCB ( $14.3 \pm 0.2$  pour la pâte commerciale vs  $14.7 \pm 0.2$  pour la pâte optimisée) dépassent largement le seuil d'acceptabilité (LI=6) recommandé par l'*American Nuclear Society (ANS)*.

#### 4.4. Analyse du matériau lixivié

Une analyse minéralogique, microstructurale et chimique du solide est réalisée à l'issue de l'essai de lixiviation. Ces analyses sont couplées à l'analyse des lixiviats pour avoir une vue d'ensemble sur le

processus d'altération du matériau. Dans cette partie, seuls les résultats obtenus sur la pâte de ciment commerciale sont présentés.

#### 4.4.1. Analyses par diffraction des rayons X

La *Figure 105* présente les diffractogrammes de la pâte de ciment commerciale brute (en noir), du cœur de l'échantillon après l'essai de lixiviation (en bleu) et de sa surface exposée à la solution lixiviante (en rouge). Une diminution de la teneur en brushite est mise en évidence près de la surface alors que le cœur de l'échantillon présente le même assemblage de phases que celui de la pâte brute avant lixiviation. Un large halo diffus est également mis en évidence après 90 jours d'essai, traduisant la présence d'une ou de plusieurs phases amorphes à la surface de l'échantillon. Ces signatures pourraient correspondre à celles de la silice amorphe et de l'aluminophosphate de calcium amorphe dont les proportions auraient augmenté au niveau de la surface altérée après la dissolution partielle de la brushite. Par ailleurs, le diffractogramme de la surface exposée montre la présence de nouveaux pics de diffraction qui semblent correspondre à la formation d'hydroxyapatite déficiente en calcium (CDHA)  $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$  nanocristalline.

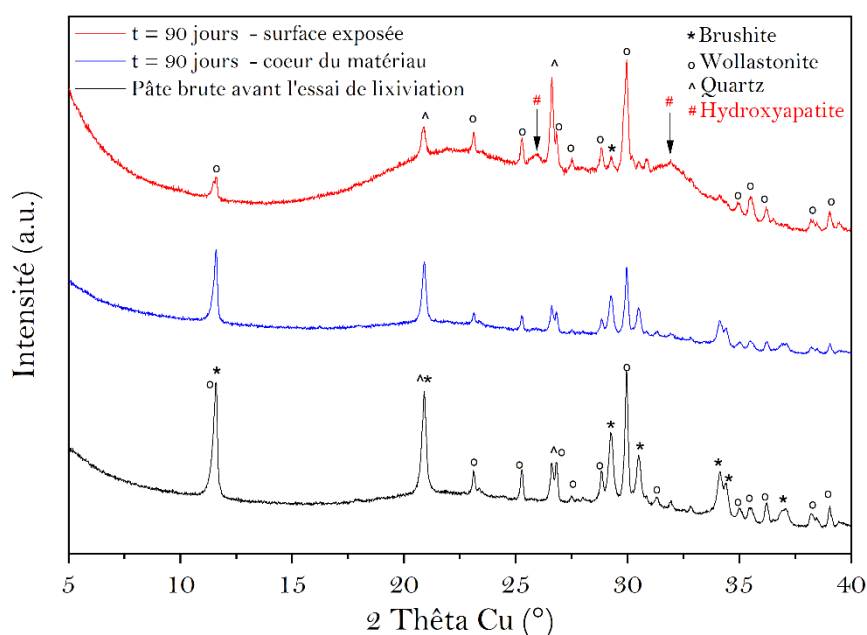


Figure 105. Caractérisation du matériau lixivié par DRX – lixiviation par l'eau ultrapure

L'analyse des lixiviats a mis en évidence le relâchement de calcium et phosphore en solution. Le rapport molaire P/Ca est proche de 1 à la première échéance de mesure, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une dissolution congruente de la brushite. En revanche, dès la deuxième échéance, ce rapport augmente progressivement pour atteindre une valeur voisine de 2 en fin d'essai. Cette évolution peut s'expliquer par la précipitation d'hydroxyapatite (CDHA), phase qui consomme plus de calcium que de phosphore pour sa formation.

*A contrario*, la précipitation d'hydroxyapatite (CDHA) n'est pas observée à la surface de la pâte de ciment optimisée caractérisée après 28 jours de lixiviation (*Figure 106*). Cette observation est cohérente avec les résultats de l'analyse des lixiviats qui ont montré un relâchement équimolaire de phosphore et de calcium à cette échéance, et qui peuvent témoigner d'une simple dissolution congruente de la brushite.

La pâte optimisée diffère de la pâte commerciale par une concentration accrue en aluminium et par l'absence de zinc dans sa solution de gâchage. Le zinc, comme l'aluminium, sont connus pour être des inhibiteurs de l'hydrolyse de la brushite en hydroxyapatite [151]. Il serait intéressant de pouvoir comparer leur concentration résiduelle dans les solutions interstitielles des deux matériaux. Une teneur accrue en inhibiteur pourrait expliquer une précipitation plus difficile de l'hydroxyapatite en surface de l'échantillon lixivié de pâte optimisée.

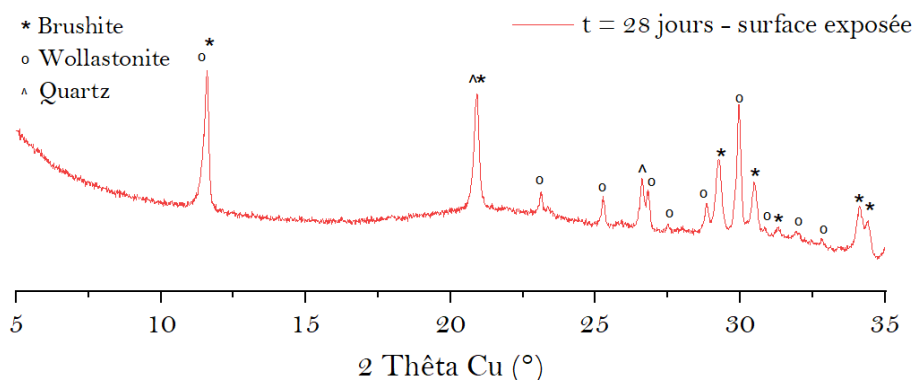


Figure 106. Diffractogramme de rayons X de la surface lixiviée à 28 jours de la pâte de ciment optimisée - Lixiviation par l'eau pure

#### 4.4.2. Cartographies MEB-EDS de la zone dégradée

Pour compléter cette étude, des analyses par MEB-EDX sont réalisées sur la section polie d'une coupe transverse de l'échantillon à l'issue du test de lixiviation. Les images réalisées à partir des électrons rétrodiffusés (*Figure 107*) révèlent une zone de plus faible densité (apparaissant en gris plus sombre sur les clichés BSE) au contact de la surface lixiviée. Son épaisseur atteint 150 à 200  $\mu\text{m}$  après les 3 mois de lixiviation.

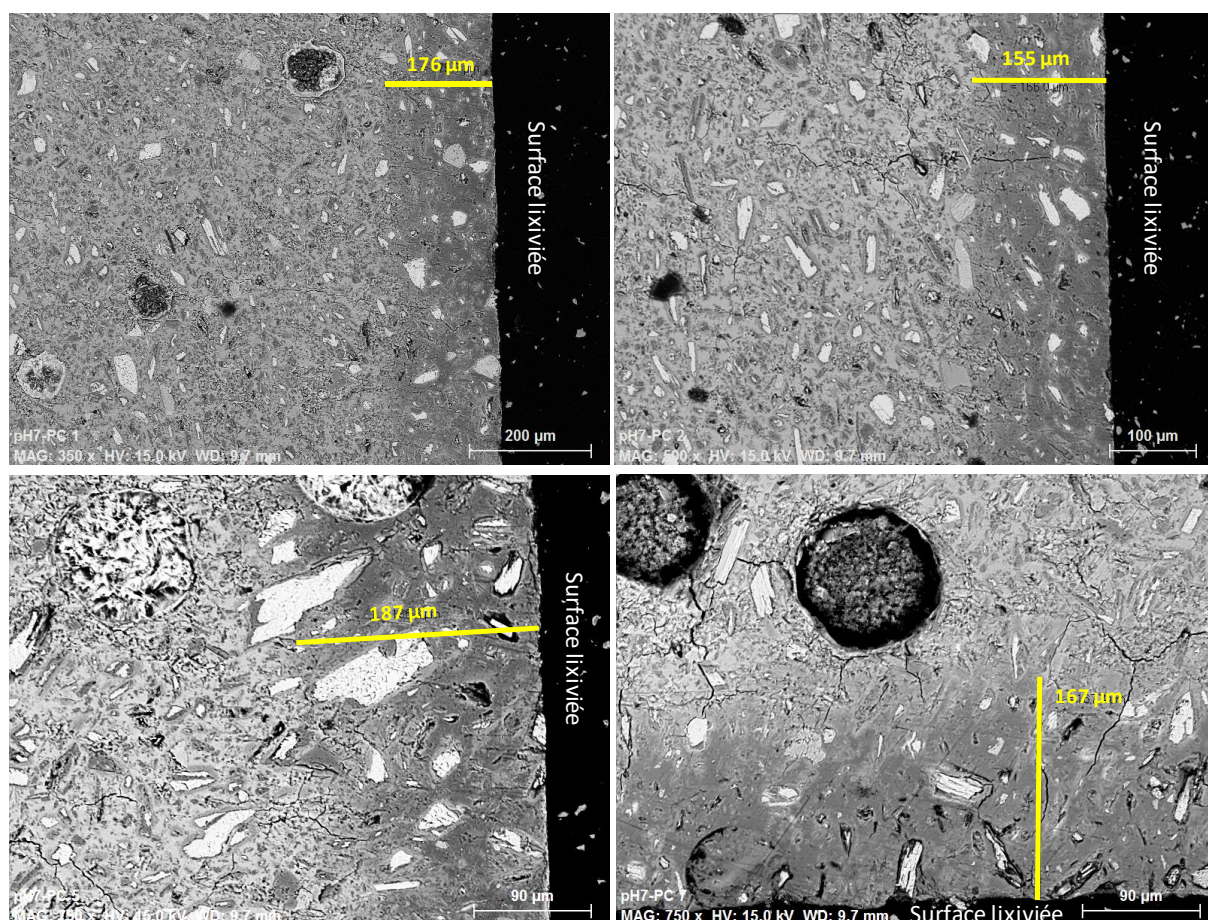


Figure 107. Observation au MEB (électrons rétrodiffusés) d'une section polie de la pâte de ciment commerciale à l'issue de 90 jours de lixiviation. Mise en évidence d'une zone altérée au contact de la surface lixiviée.

L'analyse élémentaire par spectroscopie EDX montre un appauvrissement en calcium et phosphore dans la zone altérée (*Figure 108*). Cette observation est cohérente avec les résultats de DRX indiquant une dissolution de la brushite à proximité de la surface lixiviée. L'évolution des teneurs en aluminium, silicium et zinc en fonction de la profondeur de l'échantillon semble plus limitée. Le strontium est quant à lui en quantité trop faible dans la matrice pour être détecté. Enfin, la cartographie du carbone, provenant de la résine ayant servi à imprégner l'échantillon, témoigne d'une augmentation de la porosité au voisinage de la surface lixiviée.

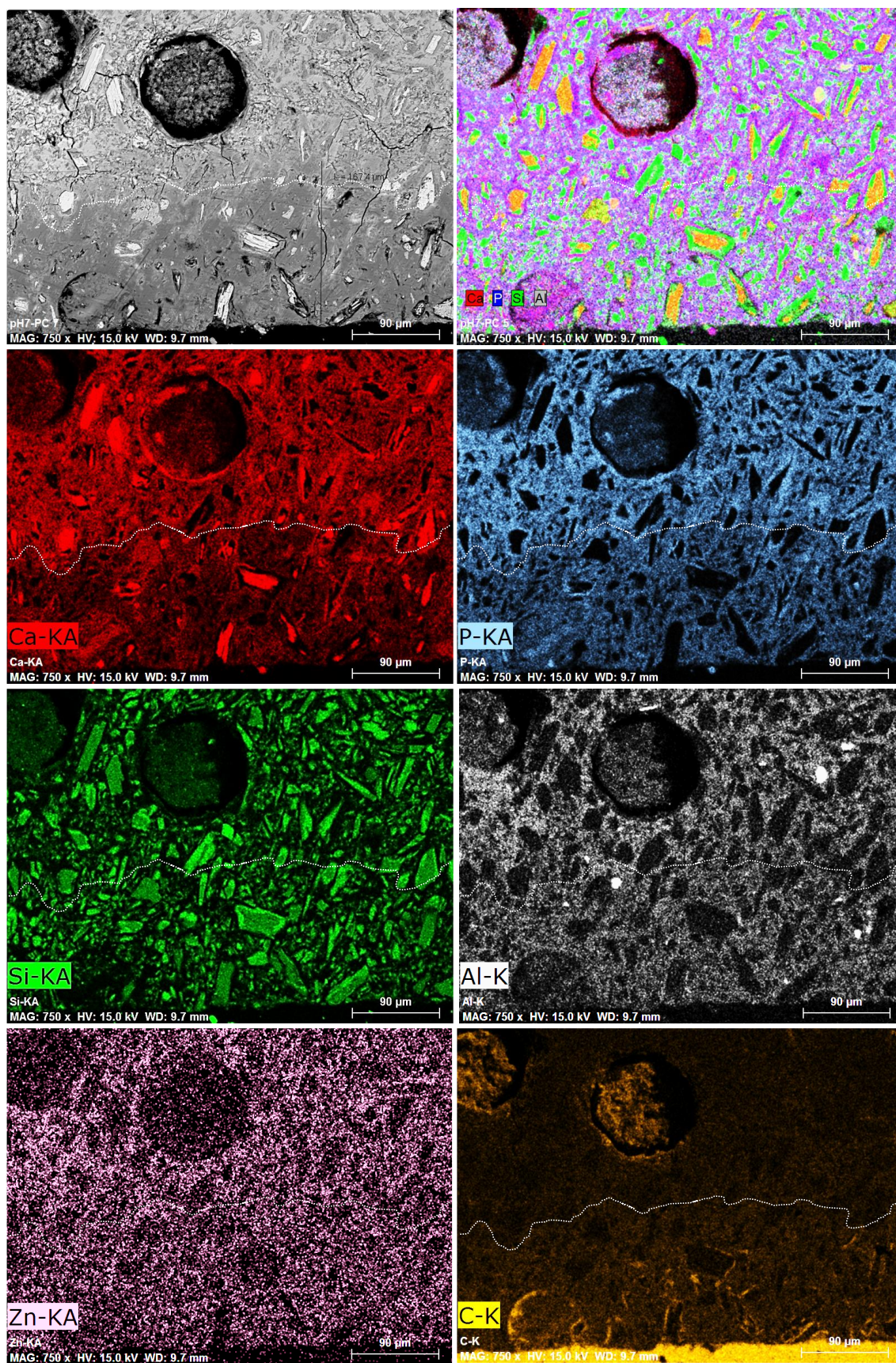


Figure 108. Images MEB-EDS (BSE; 9.7 mm ; 15 kV) et cartographies élémentaires d'une section polie d'une coupe transverse du matériau lixivié - lixiviation par l'eau ultrapure

## 5. Bilan

Ce travail a permis d'évaluer les performances de confinement du strontium par deux pâtes de ciment brushitique dans le cas d'une lixiviation par l'eau pure. Il permet de dégager les conclusions suivantes.

1. Les coefficients de diffusion apparents  $D_a$  obtenus pour les pâtes de ciment brushitique sont de l'ordre de  $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ , ce qui est au moins 3 ordres de grandeur inférieur aux valeurs typiques rapportées pour les pâtes de ciment Portland. Les pâtes de ciment brushitique apparaissent donc comme des matériaux intéressants pour le confinement du strontium.

2. La pâte de formulation « optimisée », caractérisée par une teneur accrue en aluminium et l'absence de zinc, permet une rétention du strontium légèrement supérieure à celles de la pâte commerciale, avec une fraction lixiviée en fin d'essai de  $0.10 \pm 0.01 \%$  (contre  $0.12 \pm 0.01 \%$  pour la pâte commerciale).

3. Le modèle de Côté et Constable a été appliqué pour décrire l'évolution des fractions cumulées lixiviées en fonction du temps. Pour les deux matériaux étudiés, les meilleurs ajustements des données expérimentales ont été obtenus lorsque deux mécanismes de lixiviation cinétiquement limitants sont pris en compte : les phénomènes d'échange de surface, qui prédominent le premier jour, et la diffusion des espèces dans le réseau poreux.

4. La caractérisation des échantillons après 90 j de lixiviation a montré une dissolution partielle de la brushite sur une épaisseur de 100 à 200  $\mu\text{m}$  depuis la surface lixiviée. La zone altérée conserve une bonne tenue mécanique malgré une porosité un peu augmentée. La précipitation en faible quantité d'hydroxyapatite déficiente en calcium nanocristalline à proximité de la surface a par ailleurs été mise en évidence dans le cas de la pâte commerciale, mais pas de la pâte optimisée jusqu'à 28 j de lixiviation. Cet écart de comportement reste à expliquer. Une hypothèse pourrait être la présence d'inhibiteurs de l'hydrolyse de la brushite ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) en concentrations différentes dans la solution interstitielle des deux matériaux.

5. Dans les conditions étudiées, la phase aluminophosphate amorphe possède une durabilité très supérieure à celle de la brushite.

Ce travail appellerait plusieurs compléments.

En premier lieu, il serait intéressant de poursuivre les essais de lixiviation sur une durée supérieure à 3 mois afin de déterminer si l'hydroxyapatite (CDHA) précipitée à proximité de la surface peut, à plus long terme, ralentir la lixiviation du strontium en fermant la porosité du matériau.

Dans cette étude, le protocole de lixiviation semi-dynamique de la norme ANSI/ANS-16.1 a dû être modifié en réduisant le rapport V/S du volume de solution à la surface de solide lixivié afin de pouvoir

analyser le strontium dans les lixiviats. Pour cette même raison, le strontium a été introduit à une concentration très élevée (1 g/L) dans la solution de gâchage des pâtes de ciment. Le dopage des éprouvettes cimentaires avec du strontium radioactif plus facilement analysable à très faible concentration aurait plusieurs avantages en permettant :

- de se rapprocher des concentrations en strontium réellement rencontrées dans les matrices de conditionnement,
- d'augmenter le rapport V/S lors de l'essai de lixiviation et de limiter ainsi les variations de concentration dans les lixiviats entre deux renouvellements, condition nécessaire pour l'application du modèle de Côté et Constable.

Ce travail s'est focalisé sur le relâchement du strontium. Les données acquises sur le relâchement des autres espèces constitutives de la matrice pourraient néanmoins servir de données d'entrée pour une modélisation couplée chimie – transport de son altération.

Enfin, l'influence de la composition de la solution de lixiviation reste à étudier. Le cas d'une solution alcaline sera particulièrement intéressant dans la mesure où des bétons conventionnels pourraient se trouver dans le champ proche de la matrice de conditionnement brushitique dans un site de stockage.





## **Chapitre 5**

Etude de la stabilité de la brushite et d'une pâte de ciment brushitique sous irradiation gamma ou électronique



Chapitre 5	Etude de la stabilité de la brushite et d'une pâte de ciment brushitique sous irradiation gamma ou électronique .....	163
1.	Etude de la stabilité d'une pâte de ciment brushitique sous irradiation gamma .....	169
1.1.	Généralités.....	169
1.1.1.	Interactions rayonnement gamma/matière.....	169
1.1.2.	Mécanisme général de la décomposition radiolytique de l'eau .....	171
1.1.3.	Production de gaz de radiolyse – notion de rendement radiolytique.....	172
1.2.	Caractéristiques du faisceau et conditions d'irradiation .....	173
1.3.	Méthodes de caractérisation de la phase gazeuse et de la phase solide post-irradiation .....	174
1.4.	Résultats.....	175
1.4.1.	Production de gaz de radiolyse.....	175
1.4.2.	Caractérisation du solide post-irradiation.....	179
1.5.	Bilan .....	180
2.	Etude de l'endommagement de la brushite sous irradiation électronique .....	181
2.1.	Mécanismes d'interaction des électrons avec la matière .....	181
2.1.1.	Perte d'énergie par collisions inélastiques – formule de Beth.....	182
2.1.2.	Perte d'énergie radiative : rayonnement de Bremsstrahlung.....	184
2.1.3.	Perte d'énergie par collisions élastiques.....	184
2.1.4.	Collisions balistiques – notion de déplacements par atome (dpa).....	185
2.2.	Caractéristiques du faisceau et paramètres d'irradiation .....	188
2.3.	Techniques de caractérisation post-irradiation .....	191
2.3.1.	Diffraction des rayons X .....	191
2.3.2.	Spectroscopie Raman.....	191
2.3.3.	Spectroscopie RMN.....	192
2.4.	Etudes des modifications structurales de la brushite.....	194
2.4.1.	Analyse par DRX.....	194
2.4.2.	Analyse par spectroscopie Raman.....	198
2.4.3.	Analyse par RMN du $^{31}\text{P}$ et du $^1\text{H}$ .....	203
2.5.	Discussion des résultats .....	211
2.6.	Bilan .....	214



Dans les chapitres précédents, les potentialités des ciments brushitiques pour le piégeage du strontium ont été étudiés dans la perspective d'une application à la décontamination d'effluents (cf. Chapitre 2) ou au conditionnement de déchets contaminés dans une matrice cimentaire (cf. Chapitre 3). Dans les deux cas, il est très important d'étudier la stabilité du matériau sous irradiation.

Le strontium est un émetteur  $\beta$  à 100 %. Il apparaît donc pertinent d'étudier le comportement d'une pâte de ciment brushitique ou de ses phases constitutives sous irradiation électronique. Le strontium pouvant cependant se trouver en mélange avec d'autres émetteurs  $\alpha$  ou  $\beta\gamma$  dans la solution à décontaminer ou le déchet à conditionner, l'influence de la nature du rayonnement ionisant sur la stabilité du liant cimentaire doit également être investiguée.

Les expériences d'irradiation à mener doivent être dimensionnées pour simuler la dose que pourrait intégrer le matériau au cours de sa vie. Dans un site de stockage, ce sont les rayonnements  $\beta$  et  $\gamma$  qui émettent le plus de puissance jusqu'à 150 ans (Figure 109). Ceci peut s'expliquer par la contribution des produits de fission comme le  $^{137}\text{Cs}$  ou le  $^{90}\text{Sr}$  dont les temps de demi-vie sont courts (de l'ordre de 30 ans) [193]. Ainsi, dans cette thèse le choix s'est porté sur l'étude des effets de ces deux rayonnements  $\gamma$  et  $\beta$ .

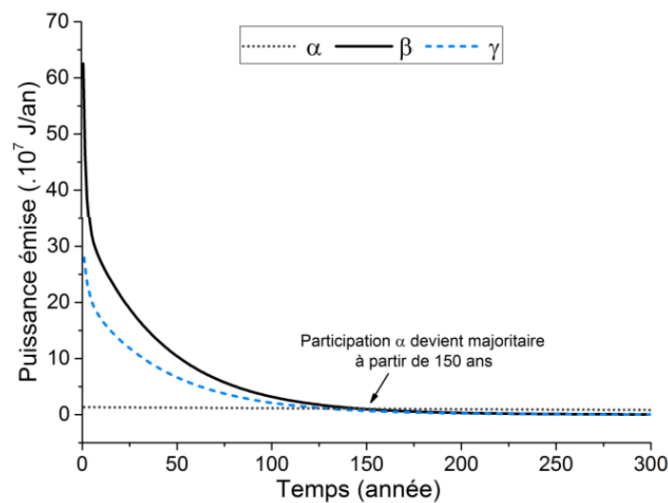


Figure 109. Estimation de la puissance émise par des colis de déchets radioactifs au cours du temps [194]

L'une des grandeurs les plus importantes à définir dans les expériences d'irradiation est la dose absorbée : il s'agit de la quantité d'énergie intégrée par unité de masse de matériau irradié. Elle s'exprime en gray (Gy) :  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$ .

Une matrice de conditionnement destinée à l'inertage de déchets de faible ou moyenne activité pourrait intégrer une dose de l'ordre de 1 MGy au cours de sa vie [195]. En revanche, pour une application en colonne d'adsorbant du strontium, les doses absorbées pourraient atteindre des valeurs de l'ordre du

GGy après 300 ans (voir Annexe 1), ce qui nécessite une investigation approfondie de la tenue sous irradiation des matériaux destinés à cet effet.

La première partie de ce chapitre s'intéresse à l'étude de l'effet des irradiations  $\gamma$  externes sur une pâte de ciment brushitique ainsi que sur le principal hydrate cristallisé de ce matériau, la brushite, jusqu'à des doses de l'ordre du MGy.

L'étude de la stabilité de la brushite sous irradiation électronique (rayonnement  $\beta$ ) jusqu'à des doses de l'ordre du GGy est ensuite abordée dans la seconde partie de ce chapitre.

Le Tableau 47 donne les principales caractéristiques des expériences d'irradiation réalisées.

Tableau 47. Principales caractéristiques des expériences d'irradiation réalisées

	Irradiation gamma	Irradiation électronique
Energie du rayonnement	$\sim 1.2$ MeV	2.5 MeV
Doses absorbées	de 100 kGy à 1 MGy	De 7 MGy à 5.5 GGy
Débit de dose	1000 Gy/h	$10^8$ Gy/h
Flux ( $e^-/\text{cm}^2.\text{s}$ )	-	$8.5 \times 10^{13}$

Le débit de dose utilisé dans les expériences d'irradiation gamma externe est représentatif du débit de dose que pourrait recevoir un colis de déchet en site de stockage (*Figure 110*). Il est important de souligner que le flux électronique utilisé dans le cadre de cette étude est plusieurs ordres de grandeur plus faible que celui utilisé pour l'irradiation de matériaux sous microscope électronique à transmission (de l'ordre de  $10^{17}$  à  $10^{22}$   $e^-/\text{cm}^2.\text{s}$  [196]).

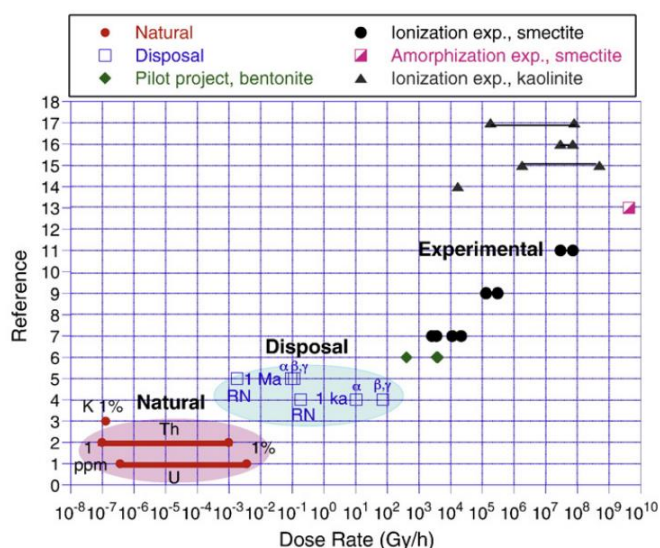


Figure 110. Débits de doses caractéristiques de la radioactivité naturelle, en site de stockage de déchets nucléaires et dans des conditions d'irradiations expérimentales des argiles [197]

## 1. Etude de la stabilité d'une pâte de ciment brushitique sous irradiation gamma

### 1.1. Généralités

#### 1.1.1. Interactions rayonnement gamma/matière

Les interactions des photons  $\gamma$  avec la matière donnent lieu à trois types d'effets qui dépendent de l'énergie des photons incidents et du numéro atomique du milieu traversé (*Figure 111*) :

- effet photoélectrique
- effet Compton
- création de paires électron-positron ( $e^+e^-$ )

Ces trois processus sont détaillés dans les paragraphes suivants.

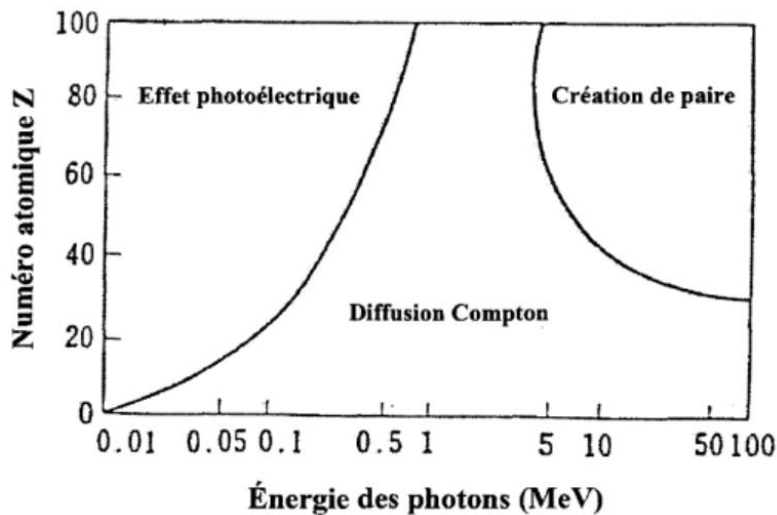


Figure 111. Probabilité de réalisation des différents effets selon le numéro atomique du milieu traversé et l'énergie des photons incidents [198]

#### Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique n'a lieu que pour des photons de faible énergie (quelques dizaines de keV) interagissant avec des milieux de numéro atomique élevé (*Figure 111*). L'effet photoélectrique résulte de l'absorption totale du photon  $\gamma$  incident. Cela conduit à l'éjection d'un électron, dit photoélectron, hors du cortège électronique lorsque l'énergie du photon est supérieure à son énergie de liaison : l'atome cible est alors ionisé. L'électron éjecté laisse une lacune qui va être comblée par un électron d'une couche plus externe. Ce phénomène s'accompagne de l'émission d'un photon de fluorescence (rayonnement X) ou de l'éjection d'un électron Auger (*Figure 112*).

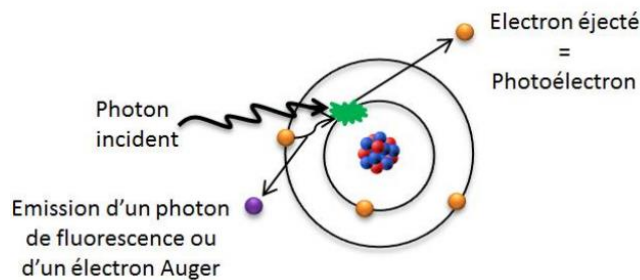


Figure 112. Effet photoélectrique [194]

### Effet Compton

L'effet Compton résulte de l'interaction entre le photon  $\gamma$  incident et un électron libre ou faiblement lié. Le photon est alors diffusé dans une direction faisant un angle  $\theta$  par rapport au rayonnement incident, et transfère une partie de son énergie à l'électron éjecté (électron Compton) (Figure 113).

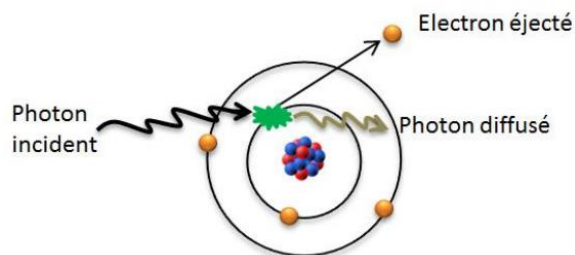


Figure 113. Effet Compton [194]

### La production de paires électron/positron

La production de paires électron/positron se produit lorsque des photons de haute énergie interagissent avec des atomes de numéro atomique élevé (Figure 111). Elle résulte de l'absorption complète du photon par un noyau atomique, conduisant à la formation d'une paire électron-positron (Figure 114).

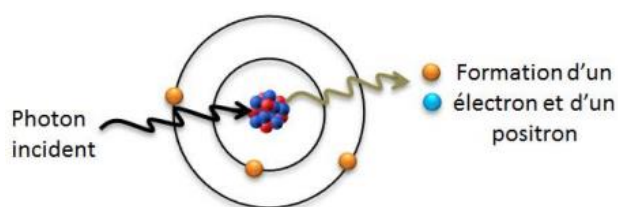


Figure 114. Effet de production de paires électron-positron [194]



L'interaction photon  $\gamma$ -matière consiste en 3 processus différents, l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la création de paires électron-positron dont les proportions relatives dépendent de l'énergie du rayonnement incident et de la nature du matériau. Ces trois phénomènes se traduisent en général par l'éjection d'un électron qui perd son énergie par ionisations et excitations avec l'émission ou non de rayonnement. Dans les conditions expérimentales de cette étude, l'effet Compton est le plus significatif (énergie du rayonnement gamma  $\sim 1.2$  MeV).

### 1.1.2. Mécanisme général de la décomposition radiolytique de l'eau

L'irradiation d'un matériau cimentaire jusqu'à des doses de l'ordre de quelques MGy s'accompagne principalement d'une radiolyse de l'eau qu'il contient [199].

Le mécanisme général de la radiolyse de l'eau peut être représenté selon la *Figure 115*.

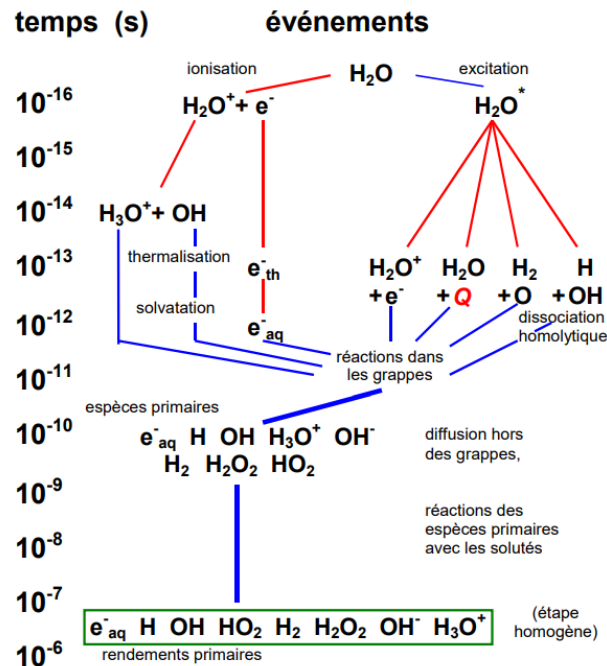


Figure 115. Schéma du mécanisme de la radiolyse de l'eau [200]

La radiolyse de l'eau est initiée comme suit [200, 201] :

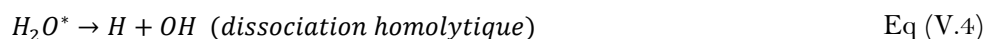
- Ionisation de la molécule d'eau induisant l'arrachement d'un électron (Eq (V.1)) :



- Excitation de la molécule d'eau si l'énergie est trop faible pour l'ioniser (Eq (V.2)) :



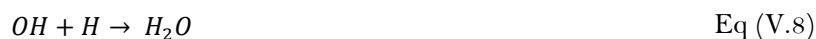
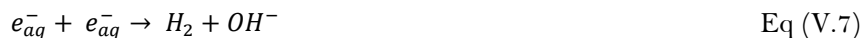
Ces deux processus (l'ionisation et l'excitation) entraînent respectivement en  $10^{-14}$  et  $10^{-13}$  seconde environ la formation de radicaux libres OH et H ((Eq (V.3) et (Eq (V.4)) :



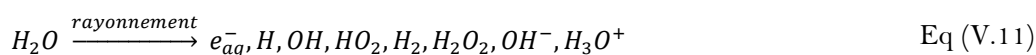
Pour ce qui est des électrons, en perdant eux-mêmes leur énergie par successions d'ionisations et d'excitations, ils se thermalisent en  $10^{-13}$  seconde environ et forment des électrons solvatés. Cette espèce radicalaire est symbolisée par  $e_{aq}^-$ .

A l'issue de cette première étape, soit jusqu'à  $10^{-12}$  seconde après le début de l'irradiation, la distribution des radicaux libres formés n'est pas homogène dans la solution. Ces derniers existent préférentiellement à l'intérieur de petites zones communément appelées grappes de radiolyse.

Les concentrations locales en radicaux libres dans les grappes de radiolyse favorisent plusieurs recombinaisons qui conduisent à la formation de nouvelles espèces ioniques ou moléculaires stables dont le dihydrogène ( $H_2$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) ((Eq (V.5), (Eq (V.6), (Eq (V.7), (Eq (V.8), (Eq (V.9) et (Eq (V.10)) :



Le bilan de la radiolyse de l'eau peut ainsi être donné selon l'équation (Eq (V.11)) [201] :



### 1.1.3. Production de gaz de radiolyse – notion de rendement radiolytique

Le rendement radiolytique, communément noté G, est le rapport entre la quantité de matière d'une espèce chimique consommée ou produite par radiolyse et la quantité d'énergie absorbée (la dose). Il s'exprime couramment en mol/J, ou en molécules/100 eV (avec 1 molécule/100 eV =  $1.036 \cdot 10^{-7}$  mol/J). Connaissant le rendement radiolytique (en mol/J) et la dose (en Gy), il est possible de calculer la quantité de produit formé en mol/kg (Eq (V.12)) :

$$X = dose * G(X) \quad \text{Eq (V.12)}$$

Inversement, en mesurant la concentration de produit formé ou détruit par radiolyse, il est possible d'en déduire le rendement radiolytique. Dans la pratique, la concentration de l'espèce est tracée en

fonction de la dose. La pente de la droite obtenue représente le rendement radiolytique de l'espèce étudiée.

### 1.2. Caractéristiques du faisceau et conditions d'irradiation

Les campagnes d'irradiation sous rayonnement gamma ont été réalisées à l'aide de l'irradiateur expérimental Gammatec « Steris, site de Marcoule, France » possédant une source au  $^{60}\text{Co}$ . La source est placée au centre de la chambre d'irradiation. La température au sein de la chambre est maintenue entre 20 et 25°C.

Deux types d'échantillons (préalablement présentés dans le chapitre 2) sont à distinguer :

- des monolithes de pâte de ciment commerciale « PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M »,
- et la brushite de synthèse (échantillons sous forme de poudres).

Après le malaxage (selon le protocole décrit dans le chapitre 2), des volumes de 10 mL de pâte de ciment sont coulés dans des tubes de 15 mL qui sont ensuite fermés, entourés de parafilm pour limiter les échanges avec l'atmosphère, et stockés à température ambiante. Les monolithes solides obtenus à 28 jours sont démoulés, pesés ( $\sim 20 \pm 2$  g) et scellés dans des ampoules d'irradiation en verre Pyrex de 100 mL sous atmosphère d'argon à une pression d'environ 900 mbar (*Figure 116*).



Figure 116. Ampoule de 100 ml après irradiation gamma

Les échantillons de brushite de synthèse qui se présentent sous forme pulvérulente suivent également le même protocole de scellement en ampoule de 100 mL (pesée d'environ  $1 \pm 0.05$  g de poudre dans chaque ampoule). Aucun séchage préalable des poudres n'est réalisé.

Les monolithes de pâte de ciment sont irradiés à des doses comprises entre 100 kGy et 1 MGy, tandis que les échantillons de brushite sont irradiés entre 250 kGy et 5 MGy.

Dans les deux cas, un débit de dose voisin de 1000 Gy/h est utilisé.

Pour chaque dose d'irradiation, trois ampoules de pâte de ciment et deux ampoules de brushite sont préparées. Il est ainsi possible d'évaluer la répétabilité de la mesure des gaz de radiolyse. Après irradiation, les ampoules sont laissées au repos à 20°C pendant 3 semaines afin que le dihydrogène produit par radiolyse puisse diffuser à travers le matériau. Des essais antérieurs à notre étude, réalisés sur pâtes de ciment Portland, ont montré que cette durée est suffisante pour atteindre une concentration d'équilibre dans le ciel gazeux de l'ampoule.

### 1.3. Méthodes de caractérisation de la phase gazeuse et de la phase solide post-irradiation

Les analyses de gaz de radiolyse sont réalisées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG). L'appareil utilisé de type Agilent 7820A, est équipé d'une colonne capillaire permettant la séparation de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, et d'un détecteur de type catharomètre (détecteur à conductibilité thermique). Le dosage de O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> permet d'estimer la quantité d'air résiduel dans l'ampoule après le scellement et de s'assurer de l'absence de fuite.

La concentration (en mol/kg) de dihydrogène produit peut-être estimée comme suit (Eq (V.13)) :

$$[H_2] = \frac{P * \%H_2 * V_a}{R * T * m_s} \quad \text{Eq (V.13)}$$

où P est la pression du gaz dans l'ampoule après irradiation (en Pa),

% H<sub>2</sub> la fraction volumique de dihydrogène donnée par CPG,

V<sub>a</sub> le volume de l'ampoule (en m<sup>3</sup>) ;

R la constante universelle des gaz parfaits (en J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>),

T la température de l'échantillon (en K),

et m<sub>s</sub> la masse de l'échantillon irradié (en kg).

La pente à l'origine de la courbe représentant la production de H<sub>2</sub> en fonction de la dose absorbée (en Gy) permet de calculer le rendement radiolytique de production de H<sub>2</sub> en mol/J (Eq (V.14)).

$$G(H_2)_{\text{matériau}} = \frac{[H_2]}{D} \quad \text{Eq (V.14)}$$

L'incertitude sur les valeurs de G(H<sub>2</sub>) est estimée à 10 % lorsque le résultat est supérieur ou égal à 10<sup>-9</sup> mol/J, et à 50 % lorsque le résultat est inférieur à 10<sup>-9</sup> mol/J.

Dans la pratique, il est d'usage de normaliser le rendement radiolytique G(H<sub>2</sub>)<sub>matériau</sub> par rapport à la teneur en eau (en % massique) du matériau étudié. Cette grandeur de G(H<sub>2</sub>)<sub>eau</sub> (Eq (V.15)) permet de comparer les matériaux en tenant compte de la proportion d'eau engagée dans chaque composé.

$$G(H_2)_{\text{eau}} = \frac{G(H_2)_{\text{matériau}}}{\text{fraction massique en eau}} \quad \text{Eq (V.15)}$$

Dans le cas de la brushite, la fraction massique d'eau (déterminée par ATG) est de l'ordre de 26 %. Dans le cas de la pâte de ciment, elle est d'environ 23 %.

Après irradiation gamma, afin d'étudier les éventuelles transformations structurales des matériaux, la diffraction des rayons X a été mise en œuvre. La brushite et la pâte de ciment ont été caractérisées en suivant le protocole décrit dans le chapitre 2, en appliquant les cas n°1 et n°2 respectivement. Pour les

échantillons de brushite le pas angulaire a été réduit à  $0.007^\circ$  et le temps de comptage à 1 s par pas. Les poudres ont été déposées par l'avant sur des rondelles de wafer de silicium (support « zéro bruit de fond »).

## 1.4. Résultats

### 1.4.1. Production de gaz de radiolyse

La Figure 117 représente, en fonction de la dose, l'évolution de la concentration en dihydrogène émis par la pâte de ciment brushitique (en rouge) et par la brushite (en bleu), normalisée par rapport à la masse de matériau. Jusqu'à 500 kGy, la concentration en  $H_2$  évolue linéairement avec la dose pour les deux matériaux étudiés. Les rendements radiolytiques  $G(H_2)_{\text{matériau}}$ , donnés par les pentes de ces droites, et les rendements normalisés par rapport à la masse d'eau des échantillon  $G(H_2)_{\text{eau}}$ , obtenus pour les deux matériaux sont donnés dans le Tableau 48.

Tableau 48. Valeurs de  $G(H_2)_{\text{matériau}}$  et de  $G(H_2)_{\text{eau}}$  obtenus pour les deux matériaux étudiés

	$G(H_2)_{\text{matériau}}$ (mol/J)	$G(H_2)_{\text{eau}}$ (mol/J)
Pâte de ciment brushitique	$(0.25 \pm 0.02) \times 10^{-7}$	$(1.10 \pm 0.11) \times 10^{-7}$
Brushite	$(0.070 \pm 0.007) \times 10^{-7}$	$(0.26 \pm 0.02) \times 10^{-7}$

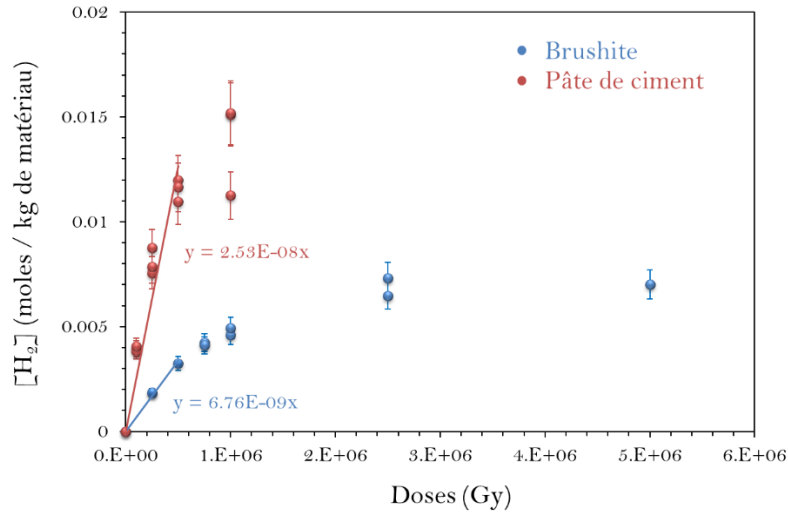


Figure 117. Evolution de la concentration en  $H_2$  émis en fonction de la dose par la pâte de ciment brushitique et par la brushite

Les valeurs de  $G(H_2)$  obtenus pour la pâte de ciment sont mises en regard des résultats obtenus pour d'autres matrices cimentaires (Tableau 49) et les résultats obtenus pour la brushite sont comparés à ceux d'autres hydrates cimentaires (Tableau 50).

La brushite ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) présente des rendements radiolytiques de production d' $H_2$  légèrement plus importants que ceux obtenus pour la portlandite, la brucite, la gibbsite et la katoite, mais du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour le monocarboaluminate de calcium. Ceci pourrait s'expliquer

par le fait que la brushite et le monocarboaluminate possèdent, à la différence des autres hydrates, de l'eau moléculaire qui serait plus radiolysable que les groupements hydroxyle (*Figure 118*).

Tableau 49. Comparaison des rendements radiolytiques de production de dihydrogène  $G(H_2)$  de différentes pâtes cimentaires

Type de ciment	Fraction massique d'eau (%)	Doses d'irradiation et conditions de préparation	$G(H_2)_{matériau}$ x 10 <sup>-7</sup> (mol/J)	$G(H_2)_{eau}$ x 10 <sup>-7</sup> (mol/J)	Référence
De 100 kGy à 1 MGy					
Pâte de ciment brushitique	23.0	Aucun séchage préalable	0.25 ± 0.02	1.10 ± 0.11	Cette étude
Pâtes de ciment :					
Géopolymère au sodium	33.0	100 et 250 kGy	0.13 ± 0.10	0.4 ± 0.04	Chupin (2015) [195]
Géopolymère au potassium	33.9	Aucun séchage préalable	0.25 ± 0.02	0.75 ± 0.07	
Géopolymère au césium	26.8		0.48 ± 0.04	1.80 ± 0.18	
Pâte de ciment Portland de E/C variant de 0.2 à 0.6		1 MGy Aucun séchage préalable	0.13 ± 0.10 à 0.33 ± 0.03		Möckel et Köster (1982) [202]
	16.7		0.05 ± 0.01	0.31 ± 0.03	
Pâte de ciment Portland (CEM I 52.5 N SR0 CE PM-CP2 NF, Vicat)	23.1	500 kGy	0.07 ± 0.01	0.30 ± 0.04	Chartier <i>et al.</i> (2018) [203]
	28.6	Aucun séchage préalable	0.10 ± 0.01	0.32 ± 0.03	
	33.3		0.11 ± 0.01	0.32 ± 0.03	
	37.5		0.11 ± 0.01	0.30 ± 0.03	
Pâte de ciment sulfo-alumineux (85% Alpenat CK + 15% CaSO <sub>4</sub> )	28.6	100 et 200 kGy Aucun séchage préalable	0.10 ± 0.01	0.37 ± 0.01	Chartier <i>et al.</i> (2018) [203]
	16.6	500 kGy	0.009 ± 0.005	0.055 ± 0.005	
Pâte de ciment alumineux	23.0	Séchage des matériaux à 50°C pendant 1 semaine	0.018 ± 0.002	0.078 ± 0.008	Acher <i>et al.</i> (2021) [204]
	28.4		0.032 ± 0.003	0.11 ± 0.01	
	33.1	150 et 300 kGy	0.057 ± 0.006	0.17 ± 0.01	
	37.3	Séchage des matériaux à 50°C pendant 1 semaine	0.083 ± 0.008	0.22 ± 0.02	
Pâte de ciment phospho-magnésien stoechiométrique (MgO/KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> =1 (mol/mol) ; H <sub>2</sub> O/MgO=5 (mol/mol))	40.5	150 et 300 kGy Aucun séchage préalable	0.084 ± 0.010	0.21 ± 0.03	Chartier <i>et al.</i> (2020) [205]
Eau (pH 13)			0.44 ± 0.04		

Tableau 50. Comparaison des rendements de production radiolytique de dihydrogène  $G(H_2)$  de différents hydrates cimentaires

Phase cimentaire	Doses d'irradiation et conditions de préparation	$G(H_2)_{\text{matériau}}$ x 10 <sup>-7</sup> (mol/J)	$G(H_2)_{\text{eau}}$ x 10 <sup>-7</sup> (mol/J)	Référence
Brushite (CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	de 250 kGy à 5 MGy Aucun séchage ou lyophilisation préalable	0.070 ± 0.007	0.26 ± 0.02	Cette étude
Gibbsite (Al(OH) <sub>3</sub> )	200 kGy Echantillon chauffé à 150°C pendant 48h	0.009 ± 0.005	0.027 ± 0.003	
Katoite (Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> )	200 kGy Echantillon chauffé à 150°C pendant 48h	0.003 ± 0.002	0.011 ± 0.001	Acher <i>et al.</i> (2021) [204]
Monocarboaluminate de calcium (Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>12</sub> ·5H <sub>2</sub> O)	200 kGy Echantillon lyophilisé pendant 48h	0.12 ± 0.01	0.38 ± 0.04	
Portlandite Ca(OH) <sub>2</sub>	200 kGy Echantillon chauffé à 150°C pendant 48h	0.042 ± 0.004	0.19 ± 0.03	Acher (2017) [194]
Brucite Mg(OH) <sub>2</sub>	200 kGy Echantillon chauffé à 150°C pendant 48h	0.055 ± 0.006	0.18 ± 0.03	
C-S-H de rapport CaO/SiO <sub>2</sub> :	100 et 200 kGy			
0.80	Echantillons lyophilisés pendant 4j et stockés dans un dessiccateur sous N <sub>2</sub> à 60 % d'humidité relative à température ambiante pendant 4 semaines	0.61 ± 0.06	3.23 ± 0.32	
0.97		0.58 ± 0.06	3.11 ± 0.31	Yin <i>et al.</i> (2019) [206]
1.14		0.49 ± 0.05	2.85 ± 0.29	
1.30		0.42 ± 0.04	2.44 ± 0.24	
1.40		0.36 ± 0.04	2.13 ± 0.21	
Eau (pH 13)		0.44 ± 0.04		

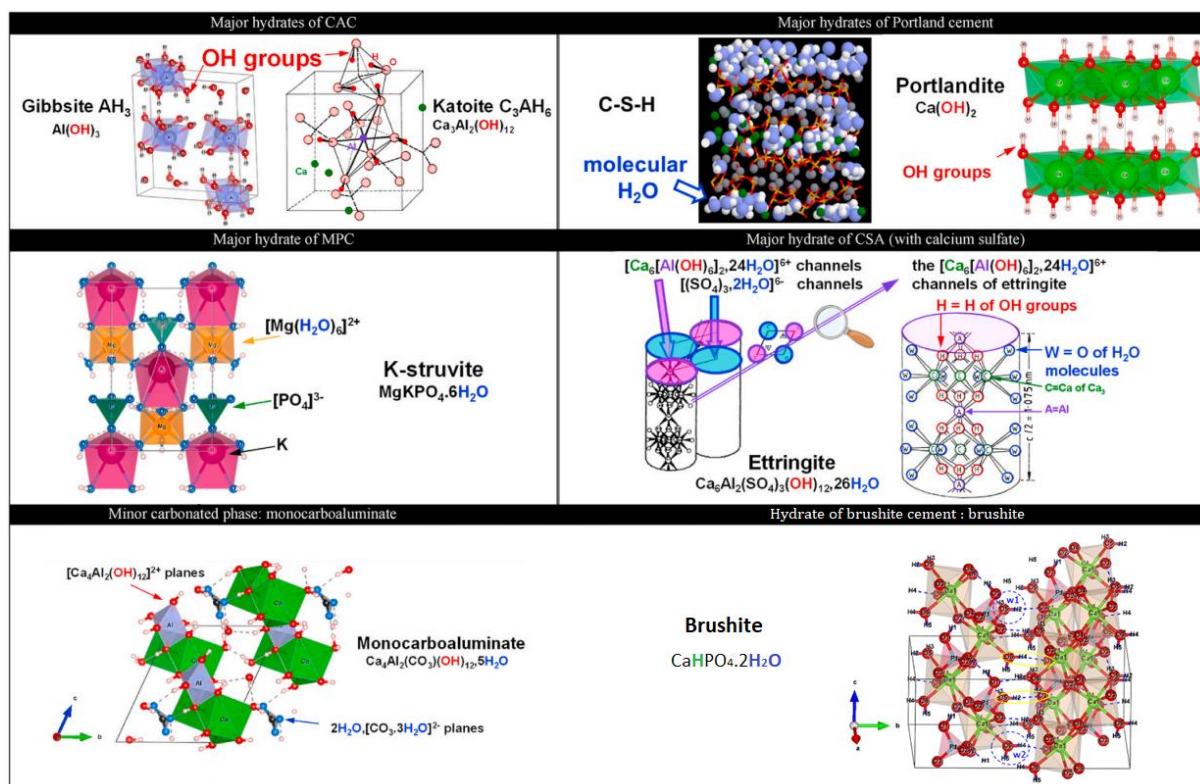


Figure 118. Structures cristallines de certaines phases cimentaires [204]

Les rendements radiolytiques de production de  $H_2$  de la pâte de ciment brushitique sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour des pâtes de géopolymères [195], de ciment Portland [202] ou sulfo-alumineux [203]. Les pâtes de ciment alumineux et phospho-magnésien se distinguent par des rendements  $G(H_2)$  significativement inférieurs et présentent un intérêt notable par rapport aux autres matériaux quant à la production de dihydrogène.

Il est important de noter que la valeur de  $G(H_2)_{eau}$  normalisée par rapport à la teneur en eau du ciment brushitique ( $1.10 \pm 0.11 \times 10^{-7} \text{ mol/J}$ ) est supérieure à celle de l'eau libre ( $0.44 \pm 0.04 \times 10^{-7} \text{ mol/J}$ ). Cela pourrait être lié à la composition de la solution interstitielle ou à un effet de confinement de l'eau dans la structure de l'aluminophosphate de calcium amorphe qui favoriserait les phénomènes de recombinaisons des espèces radicalaires. Le même phénomène a été observé dans l'étude de Chipin [195] sur les géopolymères, et est également reporté dans le cas des C-S-H [206].

Il serait intéressant de procéder à une extraction de la solution interstitielle et de réaliser des essais d'irradiation sur celle-ci dans les mêmes conditions que pour la pâte de ciment durcie. Il pourrait également être pertinent de faire varier la composition de la pâte de ciment brushitique, en jouant sur la celle de la solution de gâchage (cf. Chapitre 2) et d'en déterminer l'influence sur la production de dihydrogène de radiolyse.



### 1.4.2. Caractérisation du solide post-irradiation

La *Figure 119* présente les diffractogrammes de rayons X obtenus sur deux pâtes de ciment respectivement non irradiée et irradiée à 1 MGy. Les deux matériaux comportent de la brushite, de la wollastonite résiduelle et du quartz. Aucune nouvelle phase cristalline n'est observée. De même, les pics de diffraction ne présentent aucun élargissement qui pourrait témoigner d'un processus d'amorphisation. Il apparaît donc que la pâte de ciment ne présente pas d'endommagement structural sous irradiation gamma jusqu'à 1 MGy.

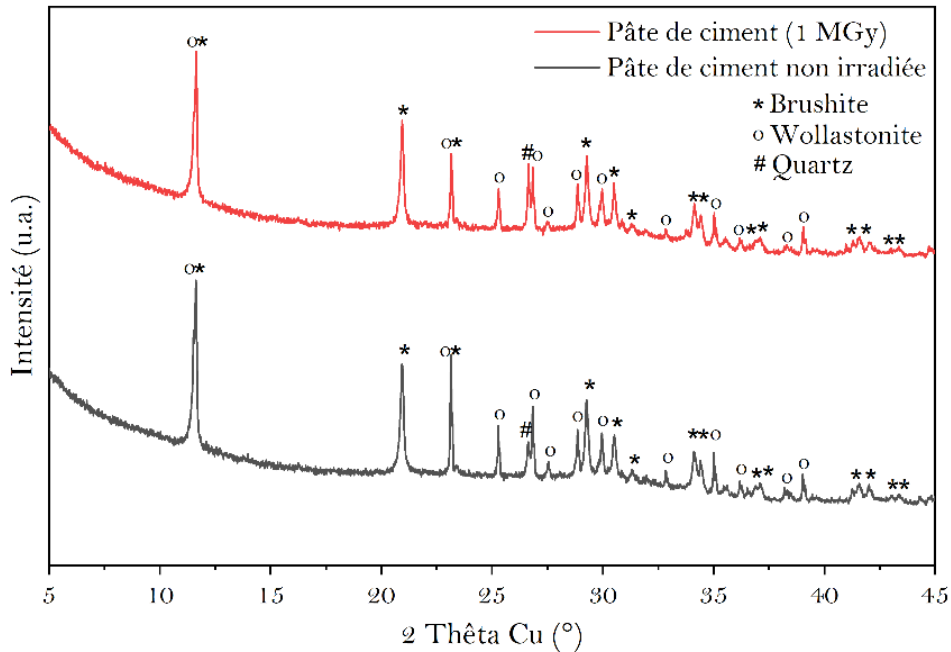


Figure 119. Comparaison des diffractogrammes de rayons X obtenus de la pâte de ciment non irradiée et de celle irradiée à 1 MGy sous rayonnement gamma

La *Figure 120* présente l'évolution des diffractogrammes de rayons X de la brushite en fonction de la dose d'irradiation. De la même façon, la brushite semble conserver sa structure sous irradiation gamma jusqu'à 5 MGy. Aucun élargissement de raies n'est observé ni de formation d'une nouvelle phase sous irradiation.

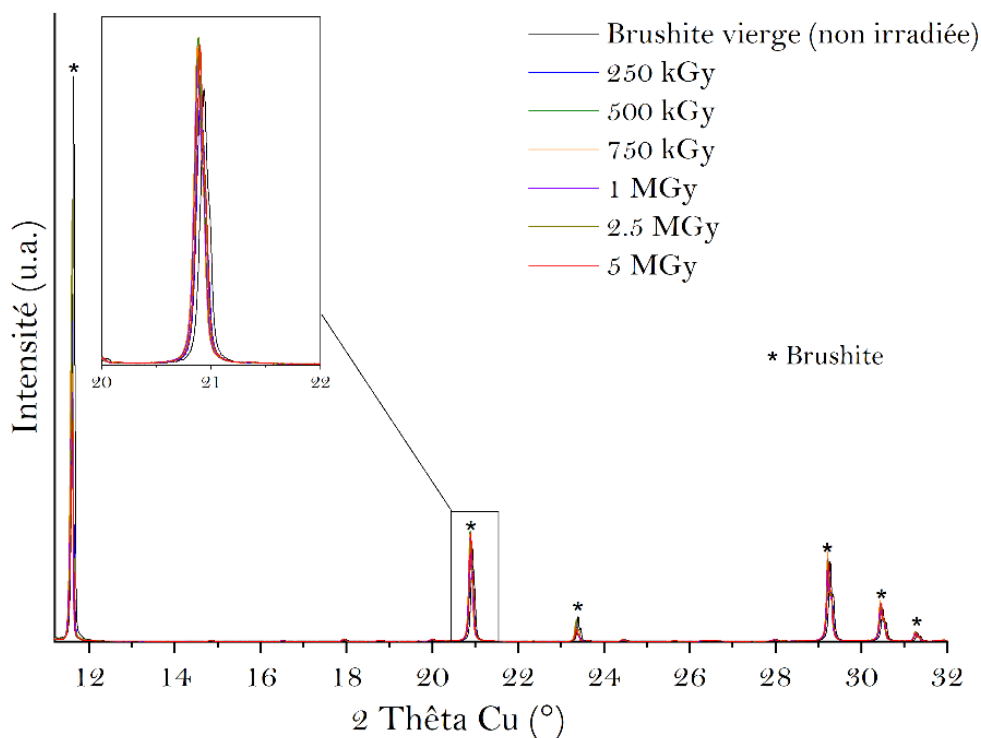


Figure 120. Evolution des diffractogrammes de rayons X de la brushite en fonction de la dose d'irradiation gamma

### 1.5. Bilan

Cette étude exploratoire sur l'effet de l'irradiation gamma externe sur une pâte de ciment brushitique ainsi que sur le principal hydrate cristallisé de ce matériau, la brushite, a montré que :

- le seul effet notable de l'irradiation est une radiolyse de l'eau conduisant à un dégagement de dihydrogène pour les deux matériaux étudiés. Dans le cas de la pâte de ciment, la valeur de  $G(H_2)$  normalisée par rapport à la teneur en eau du matériau est plus importante que celle de l'eau libre. Ce résultat pourrait être dû à la composition de la solution porale du matériau, dont la composition diffère de celle de l'eau pure, ou à un effet de confinement de l'eau dans la structure du matériau.
- les deux matériaux étudiés présentent une bonne tenue sous irradiation gamma, et ne présentent aucune évolution structurale.

## 2. Etude de l'endommagement de la brushite sous irradiation électronique

Cette deuxième partie du chapitre présente dans un premier temps les mécanismes d'interaction électrons/matière ainsi que le calcul de quelques grandeurs nécessaires à l'interprétation des résultats. Les conditions d'irradiation sous le faisceau d'électrons sont ensuite abordées. Pour finir, les modifications structurales de la brushite induites par l'irradiation sont étudiées par diffraction des rayons X et spectroscopies Raman et RMN.

### 2.1. Mécanismes d'interaction des électrons avec la matière

Lorsqu'un électron pénètre dans un milieu matériel, il interagit avec les atomes qui composent ce milieu, ce qui entraîne la perte progressive de son énergie. Trois processus sont à l'origine de ces transferts d'énergie [207] :

- les collisions balistiques (dites aussi élastiques ou nucléaires) entre le projectile (l'électron incident) et les noyaux atomiques cibles,
- les collisions inélastiques qui traduisent l'ensemble des phénomènes d'ionisation ou d'excitation du cortège électronique des atomes cibles,
- les rayonnements de freinage (de Bremsstrahlung) qui contribuent au ralentissement des électrons de haute énergie (supérieure au MeV).

Le pouvoir d'arrêt du projectile est défini comme l'énergie moyenne cédée « dE » par unité de longueur « dx » parcourue dans la cible, et s'exprime comme suit (Eq (V.16)) [207]:

$$-\frac{dE}{dx} = N \int_0^{T_m} T \cdot d\sigma(T, E_p) \quad \text{Eq (V.16)}$$

Où N est le nombre d'atomes cibles par unité de volume,  $T_m$  la quantité d'énergie maximale transférée par un projectile d'énergie  $E_p$ , et  $d\sigma(T, E_p)$  la probabilité pour un atome cible de recevoir l'énergie T à partir d'un projectile d'énergie  $E_p$ .

Dans la littérature, le transfert d'énergie linéique (TEL) est assimilé au pouvoir d'arrêt du projectile, et s'exprime en fonction de trois composantes, respectivement représentatives des pertes d'énergie élastique, inélastique et radiative (Eq (V.17)) :

$$\text{TEL} = -\frac{dE}{dx} = -\left(\left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{élastique}}\right) + \left(-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{inélastique}}\right) + \left(-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{radiatif}}\right) \quad \text{Eq (V.17)}$$

Avant d'aller plus loin, il est important de définir quelques grandeurs nécessaires à la description les interactions électrons/matière :

- le flux : représente le nombre d'électrons incidents bombardant la cible par unité de temps et par unité de surface de l'échantillon irradié. Le flux s'exprime en ( $e^-/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ).

- la fluence : est le flux intégré sur la durée  $t$  de l'irradiation. Il s'agit du nombre d'électrons incidents par unité de surface du matériau (en  $e^-/\text{cm}^2$ ).
- la dose absorbée (ou intégrée) : correspond à l'énergie totale déposée par le faisceau incident par unité de masse de l'échantillon irradié. Son unité est le Gray ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$ ).
- le débit de dose : est défini comme la dose absorbée par unité de temps (en  $\text{Gy/h}$  ou en  $\text{Gy/s}$ ).

### 2.1.1. Perte d'énergie par collisions inélastiques – formule de Beth

Il s'agit de calculer le transfert d'énergie entre l'électron projectile et le nuage électronique de l'atome cible. Selon la quantité d'énergie qui est cédée à l'atome, il est possible de l'ioniser en éjectant un ou plusieurs électrons périphériques, ou de l'exciter en entraînant des transitions entre les différents niveaux d'énergies électroniques.

La perte d'énergie du projectile par collisions inélastiques est estimée en fonction du rapport  $v_p/v_e$  où  $v_p$  et  $v_e$  représentent respectivement la vitesse de l'électron projectile et la vitesse des électrons de l'atome cible qui s'écrivent comme suit (Eq (V.18) et (V.19))

$$v_p = \sqrt{2E_p/m_p} \quad \text{Eq (V.18)}$$

$$v_e = Z_p^{2/3} e^2 / \hbar \quad \text{Eq (V.19)}$$

Avec :  $E_p$ ,  $m_p$  et  $Z_p$ , l'énergie, la masse et la charge du projectile respectivement,  $e$  la charge élémentaire et  $\hbar$  la constante de Planck réduite ( $\hbar = h/2\pi$ ),

Dans le domaine des faibles énergies ( $v_p \ll v_e$ ), la perte d'énergie est proportionnelle à la vitesse du projectile (Eq (V.20)) :

$$-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{inélastique}} \propto \sqrt{E_p} \quad \text{Eq (V.20)}$$

Dans le domaine des hautes énergies ( $v_p > v_e$ ), la formule de Bethe (Eq (V.21)) permet d'estimer la contribution des interactions inélastiques au transfert d'énergie linéique (TEL) [207] :

$$-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{inélastique}} = \frac{2\pi e^4}{m_e v_p} NZ_c \left[ \ln \left( \frac{m_e v_p^2 E_p}{2I^2(1-\beta^2)} \right) - (2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + \frac{1}{8} (1 - \sqrt{1-\beta^2})^2 \right] \quad \text{Eq (V.21)}$$

Avec :  $m_e$  la masse de l'électron,  $NZ_c$  : le nombre d'atomes de la cible de numéro atomique  $Z_c$  par unité de volume,  $I$  le potentiel d'ionisation moyen du milieu et  $\beta = v_p/c$  où  $c$  représente la vitesse de la lumière ( $3.10^8 \text{ m/s}$ ).

Le potentiel d'ionisation moyen  $I$  est une grandeur qui dépend de la cible. Bethe en donne une expression à partir du calcul de l'énergie de polarisation du milieu, induite par le passage de l'ion (Eq (V.22)) [207]:

$$\ln I = \sum_n f_{n0} \ln h\nu_{n0} \quad \text{Eq (V.22)}$$

Où  $f_{n0}$  correspond à la force d'oscillateur de la transition  $0 \rightarrow n$ , de pulsation  $\omega_{n0}$ .

Dans le cadre de cette étude, la perte d'énergie par collisions inélastiques est estimée à partir de la formule de Bethe (Eq (V.21)) et calculée à l'aide du logiciel ESTAR (Stopping-power and Range Tables for Electrons) [208].

Le premier paramètre important est l'énergie des électrons incidents car celle-ci détermine les proportions relatives des contributions élastiques, inélastiques et radiatives de la perte d'énergie des électrons comme l'illustre la *Figure 121* pour la brushite. Les courbes présentées dans cette figure résultent d'une simulation effectuée à partir du logiciel ESTAR, qui néglige totalement les interactions élastiques (collisions balistiques) pour les irradiations électroniques en raison de la faible masse de l'électron. Il apparaît ainsi qu'à l'énergie de 2.5 MeV utilisée dans la suite de cette étude, la contribution radiative est négligeable devant la contribution inélastique (ionisation, excitation). Elle deviendrait prépondérante seulement pour des énergies supérieures à 50 MeV.

La valeur de la perte d'énergie inélastique  $-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{inélastique}}$  calculée par ESTAR pour des électrons de 2.5 MeV et le parcours moyen des électrons R (en mm) au sein de la brushite sont reportés dans le Tableau 51.

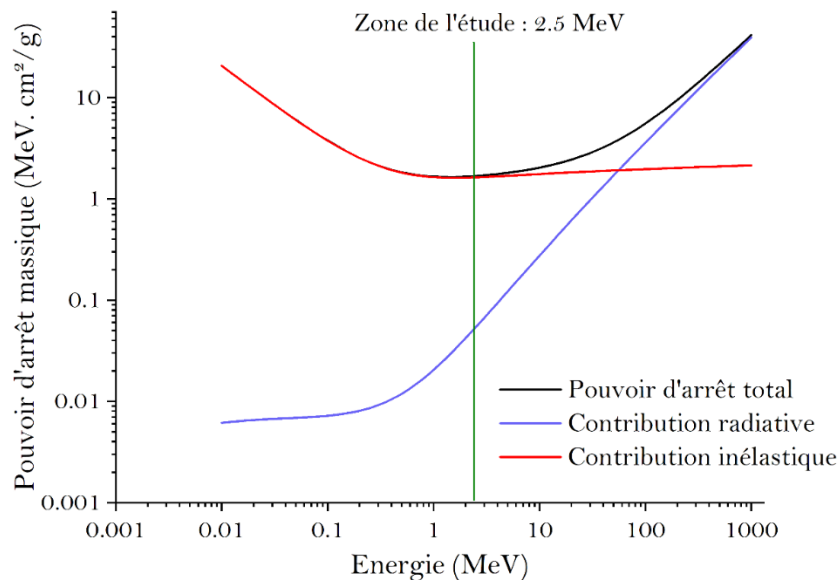


Figure 121. Pouvoir d'arrêt massique calculé à l'aide du logiciel ESTAR pour un échantillon de brushite selon l'énergie du faisceau électronique incident. Le pouvoir d'arrêt massique est égal au pouvoir d'arrêt, divisé par la densité du matériau cible.

Tableau 51. Valeurs de la densité, du potentiel d'ionisation I, de la perte d'énergie totale (élastique et radiative) et du parcours moyen R des électrons, calculés à l'aide du logiciel ESTAR pour des électrons de 2.5 MeV

Densité de la brushite (g/cm <sup>3</sup> )	I (eV)	$-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{inélastique}}$ (MeV. cm <sup>2</sup> /g)	$-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{inélastique}}$ (MeV/cm)	Parcours moyen des électrons R (mm)
2.32	78.3	1.63 (5.4 x 10 <sup>-2</sup> )	4.3	5.6

Le pouvoir d'arrêt massique exprimé en MeV. cm<sup>2</sup>/g est égal au pouvoir d'arrêt divisé par la densité du matériau irradié. La contribution des transferts d'énergie radiatifs au pouvoir d'arrêt total à 2.5 MeV est indiquée entre parenthèses en colonne 3.

### 2.1.2. Perte d'énergie radiative : rayonnement de Bremsstrahlung

Ce processus a lieu lorsque le projectile passe à proximité de l'atome cible et est soumis au potentiel électrique créé par le noyau. L'électron incident est alors dévié de sa trajectoire, mais aussi fortement ralenti. Dans ce cas, le transfert d'énergie se traduit par l'émission d'un photon de freinage, communément appelé rayonnement de Bremsstrahlung. Comme le montrent la *Figure 121* et le Tableau 51 (entre parenthèses dans la 3<sup>ème</sup> colonne du tableau), sa contribution est négligeable par rapport aux collisions inélastiques.

### 2.1.3. Perte d'énergie par collisions élastiques

Les chocs élastiques s'effectuent entre l'électron incident et le noyau de l'atome cible. L'énergie cinétique du projectile est directement transférée à l'atome cible qui peut sortir de sa position originelle pour créer un défaut. L'énergie maximale transférée  $T_m$  (en eV) par le projectile à l'atome cible lors d'une collision frontale est donnée par l'équation (Eq (V.23) [207]) :

$$T_m = 2 \frac{E_p (E_p + 2 m_e c^2)}{m_c c^2} \quad \text{Eq (V.23)}$$

Où  $m_c$  est la masse de l'atome cible.

Le Tableau 52 donne les valeurs des énergies maximales transférables aux atomes cibles (Ca, H, P et O) lors d'une collision frontale de 100, 200 keV ou 2.5 MeV.

Tableau 52. Valeurs de l'énergie maximale transférable (en eV) aux atomes cibles (Ca, P, O et H) de la brushite lors d'une collision frontale de 100, 200 keV et 2.5 MeV

	$T_m$ (en eV)			
	H	O	P	Ca
100 keV	241	15.1	7.8	6.0
200 keV	524	32.5	16.9	13.1
2.5 MeV	18910	1182	610	472

Il apparaît que  $T_m$  est d'autant plus élevée que l'énergie des électrons incidents est grande et que les atomes cibles sont légers. L'énergie transférable à l'hydrogène est bien supérieure à celle transférable aux autres éléments. En cas de déplacement atomique, l'hydrogène devrait donc être le plus mobile.

Il est généralement admis que lors d'une irradiation aux électrons, on ne crée pas de défauts par cascades de déplacements mais plutôt des défauts ponctuels isolés (comme la création d'une paire lacune-interstitiel) [207] (*Figure 122*). Pour entraîner des cascades de déplacement, il faudrait qu'une énergie suffisante soit transférée aux atomes de la cible, ce qui n'est pas le cas dans les conditions de l'étude (Tableau 52).

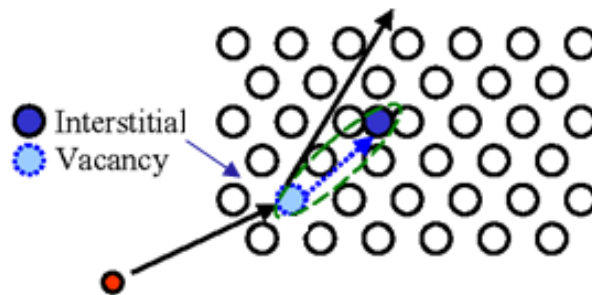


Figure 122. Représentation schématique de la création d'un défaut ponctuel (paire lacune-interstitiel)

#### 2.1.4. Collisions balistiques – notion de déplacements par atome (dpa)

La notion de dpa, représentant le nombre de déplacements par atome induits par le faisceau incident, est la plus utilisée pour quantifier les endommagements structuraux, induits par les collisions élastiques.

#### Section efficace totale de déplacement $\sigma_d$

La détermination du nombre de dpa requiert celle de la section efficace totale de déplacement  $\sigma_d$  qui représente la probabilité de déplacer un atome ayant reçu l'énergie nécessaire à son déplacement. Elle s'exprime en barn ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ).

Dans le cadre de cette étude le calcul des sections efficaces de déplacement en fonction de l'énergie du faisceau incident, a été effectué pour l'oxygène, le calcium et le phosphore. Pour ce faire, le logiciel SMOTT/POLY, dont l'algorithme est basé sur le modèle de Lesueur [209], a été utilisé. Ce dernier, permet d'estimer le nombre de dpa induits dans les systèmes polyatomiques en prenant en compte les éventuelles cascades de déplacement. Toutefois, le pouvoir d'arrêt électronique est négligé et la structure du matériau irradié est considérée comme amorphe [209]. Les résultats du calcul sont présentés dans la suite de ce mémoire.

### Energie seuil de déplacement $E_d$

Les sections efficaces de déplacement  $\sigma_d$  des éléments constitutifs du matériau (ici la brushite) reposent sur leurs valeurs d'énergie seuil de déplacement  $E_d$ . Cette dernière correspond à l'énergie nécessaire pour casser les liaisons de l'atome à déplacer de son site initial. Cependant, ces valeurs ne sont pas connues pour la brushite dans la littérature. Les valeurs de  $E_d$  présentées dans le Tableau 53 pour l'anion  $O^{2-}$  et certains cations métalliques, déterminées pour quelques oxydes, donnent un ordre de grandeur.

Il apparait que les énergies seuil de déplacement  $E_d$  peuvent varier, pour un même élément (tel que l'oxygène), en fonction du matériau considéré mais sont en général de l'ordre de quelques dizaines d'eV.

Tableau 53. Valeurs des énergies seuil de déplacement pour certains oxydes simples

Matériau	$E_d$ (cation) (eV)	$E_d$ (anion) (eV)	Référence
MgO	52	55	[210]
ZnO	70	55	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	79	
UO <sub>2</sub>	40	20	[211]
CaO	50	50	

### Calcul du nombre de déplacements par atome

Le nombre de déplacements par atome (dpa) est calculé à partir de l'équation suivante (Eq (V.24)) :

$$dpa = \sigma_d \phi \quad \text{Eq (V.24)}$$

avec  $\phi$  la fluence.

Les sections efficaces de déplacement  $\sigma_d$  des éléments constitutifs de la brushite (ions calcium, phosphore et oxygène) ont été déterminées par le logiciel SMOTT/POLY en considérant arbitrairement trois valeurs d'énergie seuil de déplacement (60, 120 et 180 eV), sachant que nous ne disposons d'aucune information expérimentale permettant de choisir l'une ou l'autre de ces valeurs.



Les évolutions de ces sections efficaces sont représentées sur la *Figure 123* en fonction de l'énergie incidente des électrons et de l'énergie seuil de déplacement de l'ion considéré. Le calcul du nombre de déplacement par atome (dpa) a été effectué en prenant en compte la valeur maximale prise par  $\sigma_d$  à 2.5 MeV pour chacun des trois éléments étudiés (Tableau 54). Ces valeurs de  $\sigma_d$  sont obtenues par simple lecture sur la *Figure 123*. Il apparaît qu'elles sont de l'ordre de 20 barn (12 barn pour l'oxygène, 22 barn pour le calcium et de 19 barn pour le phosphore) pour une énergie seuil de déplacement de 60 eV.

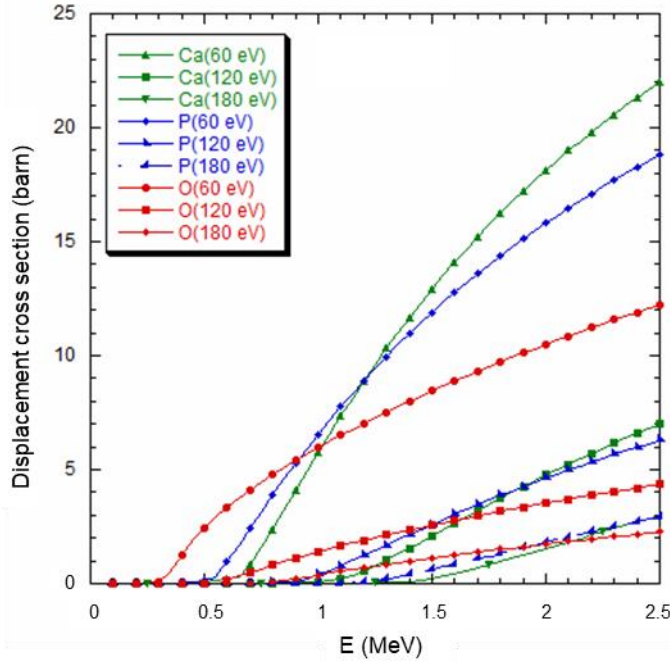


Figure 123. Sections efficaces de déplacement calculées à partir du logiciel SMOTT/POLY pour des collisions élastiques

Tableau 54. Valeurs du nombre de déplacements par atome calculées pour le calcium, le phosphore et l'oxygène en fonction de la fluence utilisée

Fluence ( $e^-/\text{cm}^2$ ) $\times 10^{18}$	0.0023	0.0047	0.2346	0.4693	0.9386	1.643	3.285	4.697	6.101	18.77
dpa (O)	$2.8 \times 10^{-8}$	$5.6 \times 10^{-8}$	$2.8 \times 10^{-6}$	$5.6 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$3.9 \times 10^{-5}$	$5.6 \times 10^{-5}$	$7.3 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-4}$
dpa (Ca)	$5.1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-7}$	$5.2 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-5}$	$3.6 \times 10^{-5}$	$7.2 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^{-4}$
dpa (P)	$4.4 \times 10^{-8}$	$8.9 \times 10^{-8}$	$4.5 \times 10^{-6}$	$8.9 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-5}$	$3.1 \times 10^{-5}$	$6.2 \times 10^{-5}$	$8.9 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-4}$

Le Tableau 54 montre que le nombre de déplacements par atome est au maximum de l'ordre de  $10^{-4}$  dpa. Cette valeur est très faible par rapport aux déplacements atomiques observés dans des matériaux céramiques soumis à des irradiations aux ions lourds [212] ou sous faisceau électronique d'un microscope électronique à transmission [213]. A titre de comparaison, une gaine de combustible d'un réacteur rapide ayant une durée d'utilisation de 2 ans est soumise à 100 dpa. Cela veut dire qu'en moyenne, chaque atome est déplacé une centaine de fois pendant la durée de vie du matériau [214].

L'estimation de l'effet des collisions balistiques par le nombre de dpa est tout de même à nuancer car elle se fonde sur des valeurs d'énergies seuil de déplacement  $E_d$  hypothétiques. Dans cette étude, l'énergie  $E_d$  a été prise égale à 60 eV (valeur donnant les valeurs maximales des sections efficaces de déplacement  $\sigma_d$ ) de façon arbitraire. Cette approche par calcul de dpa, bien qu'imparfaite, reste néanmoins utilisée dans la majorité des études portant sur les effets d'irradiation dans les matrices de conditionnement de déchets nucléaires, pour lesquelles les énergies de déplacement  $E_d$  ne sont pas connues.

En résumé, le ralentissement des électrons dans la matière peut être dû : aux collisions élastiques, aux collisions inélastiques ou au rayonnement de freinage de Bremsstrahlung. Cependant, il est généralement admis que lors d'une irradiation aux électrons, la perte d'énergie est principalement due aux collisions inélastiques [193]. Dans la littérature, il existe néanmoins des cas où cette affirmation semble discutable, comme c'est le cas dans l'étude d'Aubin-Chevaldonnet [215] réalisée sur la hollandite où un déplacement des ions baryum par collisions élastiques est observé. En conséquence, il serait pertinent d'estimer la contribution des chocs élastiques, quantifiée par les dpa, pour l'étude la brushite.

## 2.2. Caractéristiques du faisceau et paramètres d'irradiation

Les expériences d'irradiation sur la brushite ont été réalisées au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) à l'aide de l'accélérateur d'électrons de la plateforme SIRIUS de l'Ecole Polytechnique. Ce dernier, de type Pelletron, est fourni par la société NEC (*National Electrostatics Corp.*) (Figure 124). Cet accélérateur produit des électrons d'énergie comprise entre 150 keV et 2.5 MeV avec un débit de dose important de l'ordre de  $10^8$  Gy/h ( $\sim 25$  kGy/s) permettant d'intégrer une dose élevée en très peu de temps. Dans le cadre de cette étude, l'énergie du faisceau a été fixée à 2.5 MeV.

Les irradiations ont été réalisées sur des échantillons de brushite commerciale dont les propriétés physico-chimiques sont présentées dans le chapitre 2.

Le Tableau 55 présente l'ensemble des paramètres d'irradiation, à savoir : le courant du faisceau électronique  $I$ , le flux d'électrons, la fluence  $\Phi$ , la dose absorbée ainsi que la durée de chacune des expériences. Il est important de rappeler que le flux d'électrons utilisé dans cette étude (de l'ordre de  $10^{13}$  e-/cm<sup>2</sup>.s) est très faible par rapport à celui utilisé pour l'irradiation de matériaux sous microscope électronique à transmission (de  $10^{17}$  à  $10^{22}$  e-/cm<sup>2</sup>.s) [196]. Les échantillons ont été irradiés avec une fluence comprise entre  $0.23 \times 10^{16}$  e-/cm<sup>2</sup> et  $1.9 \times 10^{19}$  e-/cm<sup>2</sup>. Quant aux doses absorbées, elles varient entre 7 MGy et 5.5 GGy. Les irradiations sont réalisées sous hélium afin d'éviter les réactions d'oxydation et pour limiter l'échauffement du matériau.



Figure 124. Accélérateur d'électrons de la plateforme SIRIUS

Tableau 55. Paramètres d'irradiation de la brushite

Energie (MeV)	2.5									
Courant ( $\mu\text{A}$ )	$18 \pm 2$									
Flux ( $\text{e}^-/\text{cm}^2.\text{s}$ )	$\sim 8.5 \times 10^{15}$									
Fluence ( $\text{e}^-/\text{cm}^2$ ) $\times 10^{18}$	0.0023	0.0047	0.2346	0.4693	0.9386	1.643	3.285	4.697	6.101	18.77
Dose (GGy)	0.007	0.014	0.07	0.14	0.27	0.47	0.96	1.4	1.78	5.5
Durée d'irradiation	4mn	8mn	44mn	1h34mn	3h04mn	5h16mn	10h40mn	16h20mn	19h33mn	59h51mn

Un suivi de la température de l'échantillon a été effectué pour vérifier que celle-ci ne dépasse pas  $\sim 45^\circ$  (Figure 125). Dans le cas contraire, les modifications structurales pourraient en effet être liées à l'irradiation, mais également d'origine thermique.

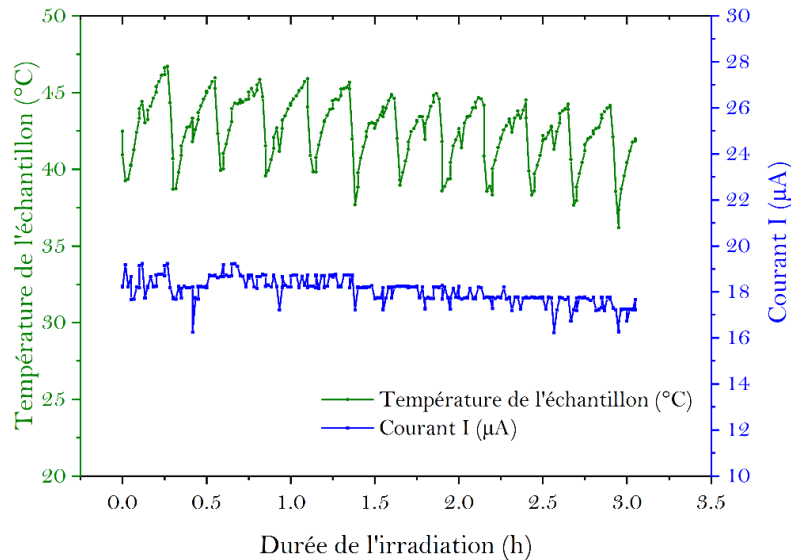


Figure 125. Suivi en température de l'échantillon irradié à 0.27 GGy pendant une durée de 3h

Les échantillons se présentent sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur (surface irradiée  $\sim 1.33 \text{ cm}^2$ ) (Figure 126). L'épaisseur des pastilles ( $\sim 1 \text{ mm}$ ) a été choisie inférieure au parcours moyen R des électrons incidents ( $\sim 5.6 \text{ mm}$ , Tableau 51) calculé à l'aide du logiciel ESTAR

(Stopping-power and Range Tables for Electrons) [208] pour que les électrons traversent l'échantillon et éviter tout problème de charge du matériau isolant.

L'échantillon de brushite de référence (non irradié), appelé brushite vierge, a suivi le même protocole de pastillage. La comparaison des données de diffraction de rayons X de la brushite vierge avant et après pastillage n'a révélé qu'un léger élargissement des raies (*Figure 127*).



Figure 126. Pastille de brushite pour l'irradiation

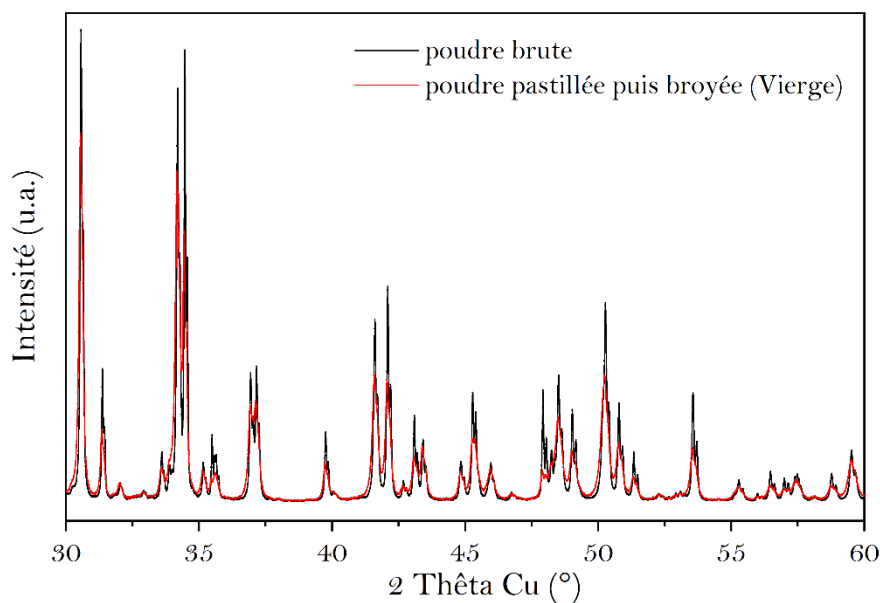


Figure 127. Effet du pastillage sur la poudre de brushite

Après irradiation, les pastilles sont re-broyées manuellement puis analysées par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman ou RMN.

## 2.3. Techniques de caractérisation post-irradiation

### 2.3.1. Diffraction des rayons X

Afin d'étudier l'évolution de l'état cristallin de la brushite suite à l'irradiation, la diffraction des rayons X est mise en œuvre en suivant le protocole du cas n°1 décrit dans le chapitre 2. Le pas angulaire est réduit à  $0.007^\circ$  et le temps de comptage à 1 s par pas. Les poudres sont déposées par l'avant sur les porte-échantillons « zéro bruit de fond » de Bruker. Afin d'augmenter le rapport signal/bruit, chaque scan est triplé.

L'affinement des diffractogrammes par l'analyse Rietveld est réalisé selon la méthode décrite dans le chapitre 2, à l'exception de l'ajout d'une fonction pseudo-Voigt pour décrire un pic large et diffus vers  $2\theta = 29.4^\circ$  apparu aux doses supérieures à 0.47 GGy.

### 2.3.2. Spectroscopie Raman

Les mesures de spectroscopie Raman sont effectuées à l'aide du micro-spectromètre LabRAMHR800 HORIBA JobinYvon, en géométrie confocale avec une source d'excitation laser de longueur d'onde égale à **405 nm** (lumière bleue).

La puissance du laser représente un paramètre important pour l'analyse. L'intensité du spectre Raman est en effet proportionnelle à la puissance du laser. Toutefois, lorsque cette dernière est trop élevée, un échauffement de l'échantillon se produit, pouvant conduire à sa dégradation. Cette détérioration peut ne pas être visible à l'œil, mais se traduire par des changements structuraux au sein de la matière. A l'issue des essais préliminaires, il a été constaté que la puissance optimale était d'environ **0.12 mW** en travaillant à 405 nm.

Le choix d'un objectif de grandissement x100 résulte d'un compromis entre ouverture numérique et profondeur de champ. En microscopie, les objectifs sont définis par leur aptitude à collecter les rayons émanant de l'échantillon. Plus le grossissement est grand, plus l'angle de capture de la lumière diffusée augmente et plus l'ouverture numérique est importante. Cette dernière s'exprime comme suit (Eq (V.25)) :

$$\text{Ouverture numérique} = n \cdot \sin(\alpha) \quad \text{Eq (V.25)}$$

Avec  $n$  l'indice de réfraction du milieu et  $\alpha$  : l'angle que forme l'axe optique de l'objectif et les rayons diffusés les plus écartés de l'axe optique.

En revanche, la profondeur de champ diminue lorsque le grossissement augmente.

Les mesures sont réalisées sur une gamme spectrale allant de **150  $\text{cm}^{-1}$  à 1200  $\text{cm}^{-1}$**  avec une résolution de **2  $\text{cm}^{-1}$** . La durée de l'acquisition est ajustée en fonction de l'échantillon afin d'éviter la saturation du

détecteur du spectromètre. Elle est fixée à 120 s/scan pour les échantillons irradiés entre 0.007 GGy et 1.4 GGy, et à **20 s/scan** pour ceux irradiés à 1.8 GGy et 5.5 GGy.

### 2.3.3. Spectroscopie RMN

Dans le cadre de cette étude, les modifications structurales induites par irradiation électronique de la brushite ont été étudiées par spectroscopie RMN – MAS du phosphore  $^{31}\text{P}$ , du proton  $^1\text{H}$  ainsi qu'en polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  (excitation des protons et transfert de leur aimantation aux noyaux phosphore).

Les essais sont réalisés à l'aide d'un spectromètre Varian 600 MHz, opérant à un champ magnétique  $B_0$  de 14 T. Les solides post-irradiation sont broyés finement avant d'être disposés dans un rotor en  $\text{ZrO}_2$  de 3.2 mm de diamètre tournant à l'angle magique à 20 kHz.

#### RMN-MAS du $^{31}\text{P}$ : séquence One Pulse (OP)

Dans les conditions expérimentales utilisées, la fréquence de résonance du  $^{31}\text{P}$  est de 242.81 MHz. Les déplacements chimiques du  $^{31}\text{P}$  sont calibrés avec une référence secondaire de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  à 4.1 ppm (la référence primaire étant  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 % à 0 ppm). Les spectres sont acquis en effectuant une pré-saturation, suivie par une impulsion simple de  $3 \mu\text{s}$  à  $90^\circ$  et un temps de recyclage de 512 s pour la brushite vierge (non irradiée) ou de 128 s pour les échantillons irradiés (*Figure 128*). Ces temps de recyclage (512 s ou 128 s) permettent de respecter le temps de relaxation  $T_1$  de 64 s qui a été mesuré sur les différents échantillons étudiés. 16 scans sont réalisés pour obtenir les spectres finaux et un découplage proton est programmé pendant l'acquisition afin d'obtenir des raies plus fines sur le spectre du phosphore.

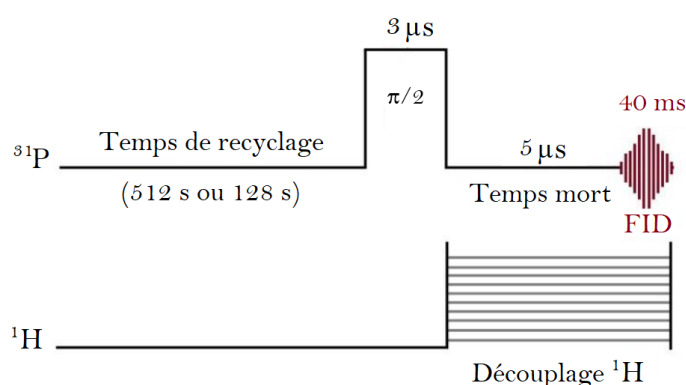


Figure 128. Représentation schématique de la séquence One Pulse  $^{31}\text{P}$

#### RMN du $^1\text{H}$ : séquence DEPTH

Dans les conditions expérimentales utilisées, la fréquence de résonance du  $^1\text{H}$  est de 599.81 MHz. Les déplacements chimiques du  $^1\text{H}$  sont référencés par rapport à la raie de l'adamantane ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) à 1.8 ppm.

La séquence DEPTH est utilisée pour étudier l'environnement des protons  $^1\text{H}$  de l'échantillon. Cette dernière consiste à enchaîner un pulse à  $90^\circ$  ( $2.5 \mu\text{s}$ ), suivi de 2 pulses à  $180^\circ$  ( $5 \mu\text{s}$ ) pour la suppression du signal  $^1\text{H}$  de la sonde (Figure 129) [126, 127]. Le temps de recyclage est de 30 s pour la brushite vierge ou de 10 s pour les échantillons irradiés. 32 scans sont réalisés pour obtenir les spectres finaux.

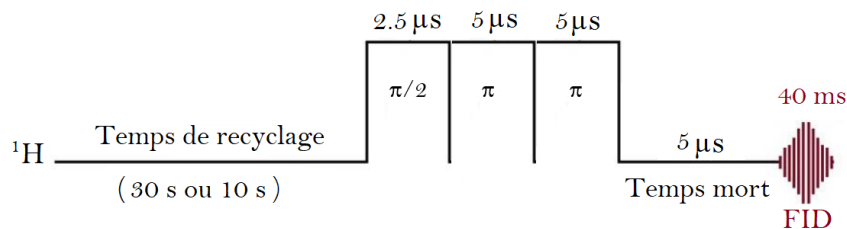


Figure 129. Représentation schématique de la séquence DEPTH  $^1\text{H}$

### Polarisation croisée $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ : séquence CP-MAS $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$

L'objectif de la méthode de la polarisation croisée  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  est d'exciter les protons pour qu'ils transmettent leur aimantation aux noyaux phosphore. La séquence de polarisation croisée est composée d'une impulsion de  $3 \mu\text{s}$  à  $90^\circ$  sur  $^1\text{H}$  (Figure 130). Le temps de contact représente le temps de transfert de l'aimantation (1 ms). Un découplage sur le proton est réalisé durant l'acquisition. Le temps de recyclage est de 30 s pour la brushite vierge ou de 10 s pour les échantillons irradiés. Ce dernier est lié au temps de relaxation du proton et non à celui du phosphore. Cette technique permet donc d'obtenir des spectres  $^1\text{D} ^{31}\text{P}$  plus rapidement qu'en One Pulse  $^{31}\text{P}$ .

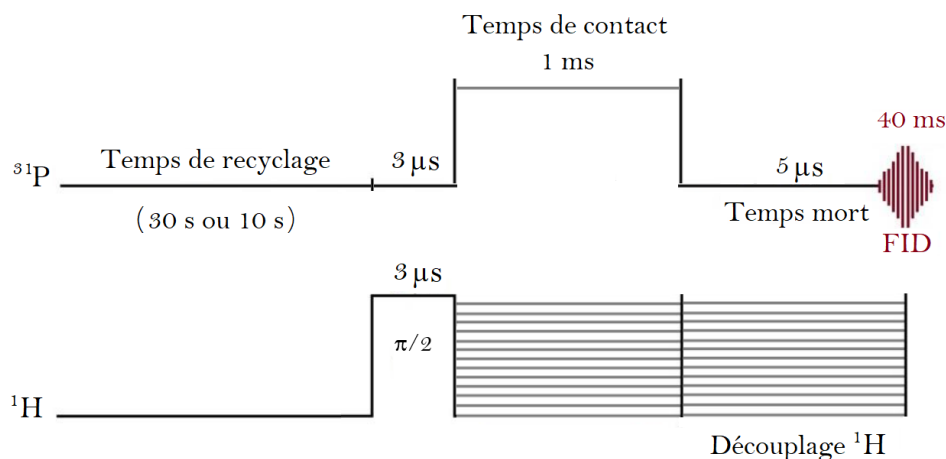
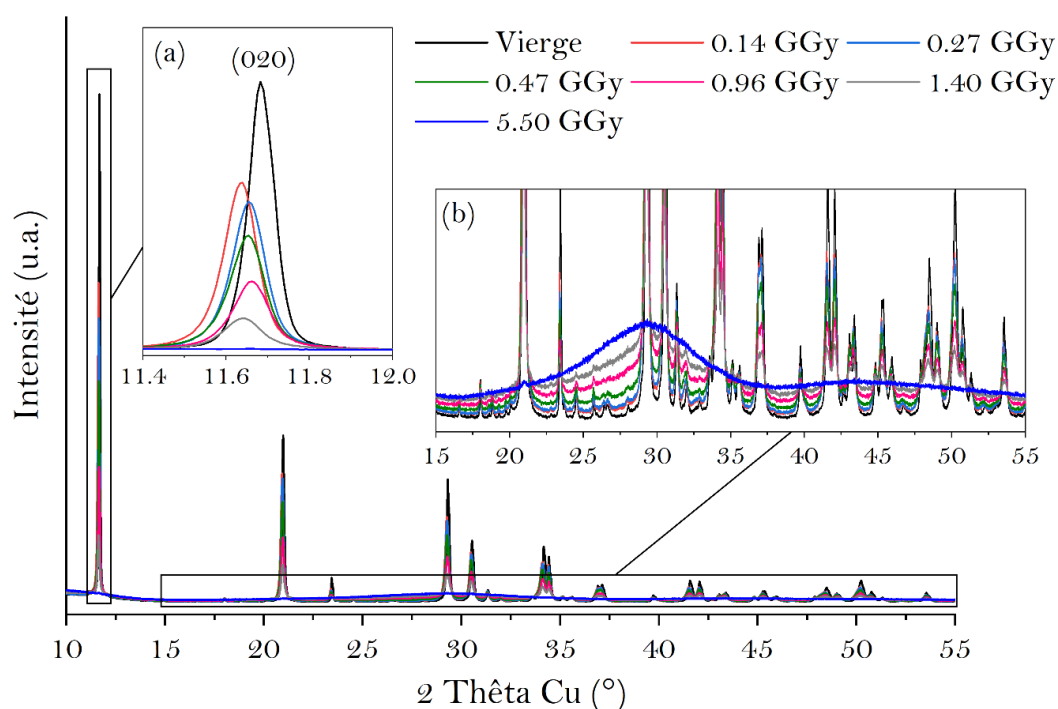


Figure 130. Représentation schématique de la séquence de polarisation croisée  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$

## 2.4. Etudes des modifications structurales de la brushite

### 2.4.1. Analyse par DRX

La *Figure 131* présente les diffractogrammes obtenus en fonction de la dose. Les intensités des pics de la brushite diminuent lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente de 0.14 GGy à 5.5 GGy (*Figure 131*). Un élargissement progressif est également noté, ainsi qu'un décalage vers les bas angles. Par ailleurs, un halo large diffus, centré à  $2\theta = 29.4^\circ$  et caractéristique d'une phase amorphe, apparaît dans le domaine angulaire  $15-55^\circ$  (*Figure 131* (b)). Son intensité augmente avec la dose intégrée.



Il pourrait s'agir d'un pyrophosphate hydraté, mis en évidence dans la thèse de Gras [216] qui s'est intéressé aux pyrophosphates de calcium présents dans les calcifications pathologiques à l'origine de l'arthrose. Pour cela, quatre phases ont été synthétisées selon un protocole bien défini :

- une phase amorphe notée (a-CPP),
- une phase tétrahydratée de symétrie monoclinique, notée (m-CPPT  $\beta$ ),
- une phase dihydratée de symétrie monoclinique notée (m-CPPD),
- et une phase dihydratée de symétrie triclinique notée (t-CPPD).

Les diffractogrammes de rayons X obtenus pour ces différentes phases sont présentés sur la *Figure 132*. Les trois premiers diagrammes présentent les pics caractéristiques de l'état cristallin des pyrophosphates triclinique et monoclinique, tandis que le dernier diagramme du pyrophosphate de



calcium amorphe (a-CPP) se caractérise par un halo centré à  $2\theta = 29^\circ$  et témoignant du désordre dans la matière [216].

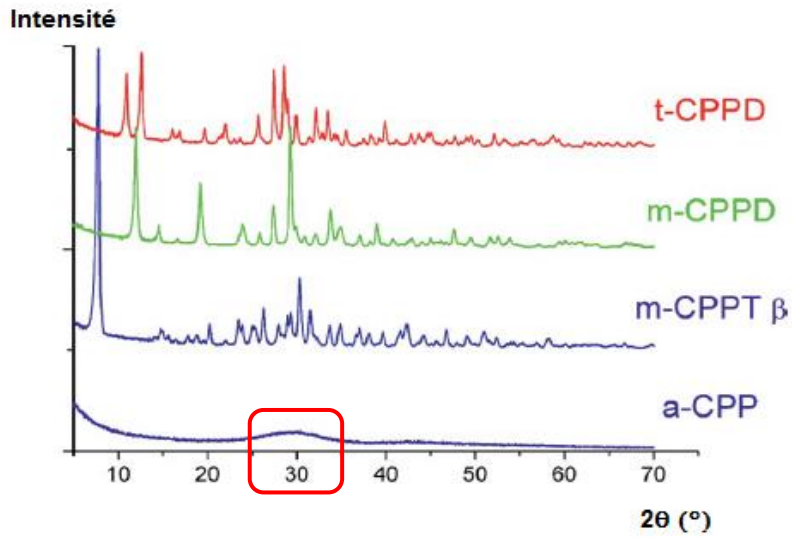


Figure 132. Diffractogrammes de RX de phases pyrophosphate [216]

Le pyrophosphate de calcium de synthèse dont les propriétés sont présentées dans le 2<sup>ème</sup> chapitre est également caractérisé par la même signature centrée à  $2\theta = 29^\circ$  en DRX (Figure 133). Ce résultat fournit une première indication quant à la nature de la phase formée par irradiation.

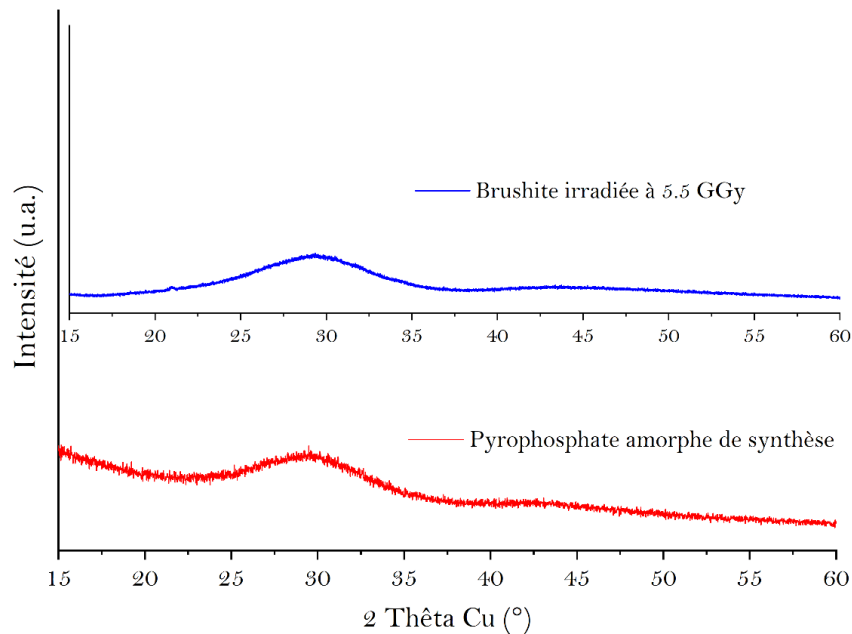


Figure 133. Comparaison des diffractogrammes du pyrophosphate de calcium amorphe de synthèse et de l'échantillon de brushite irradié à 5.5 GGy

Dans notre étude, le phénomène d'amorphisation est progressif puisque les pics de Bragg de la brushite sont encore présents à 1.4 GGy (*Figure 131*). En d'autres termes, il semble que, pour des doses comprises entre 0.14 et 1.4 GGy, il y ait coexistence dans les échantillons de la brushite et du nouveau composé amorphe.

La *Figure 134* présente les évolutions des largeurs à mi-hauteur de trois pics de diffraction de la brushite en fonction de la dose d'irradiation. Il est intéressant de noter qu'un élargissement des raies 121, 12-1 et 020 est observable même à partir de la dose d'irradiation la plus faible : 0.007 GGy. L'allure de ces courbes montre également qu'à partir de 0.27 GGy, les pics de diffraction ne s'élargissent plus, laissant apparaître une sorte de « plateau » traduisant l'atteinte d'une densité maximale de défauts au sein de la structure.

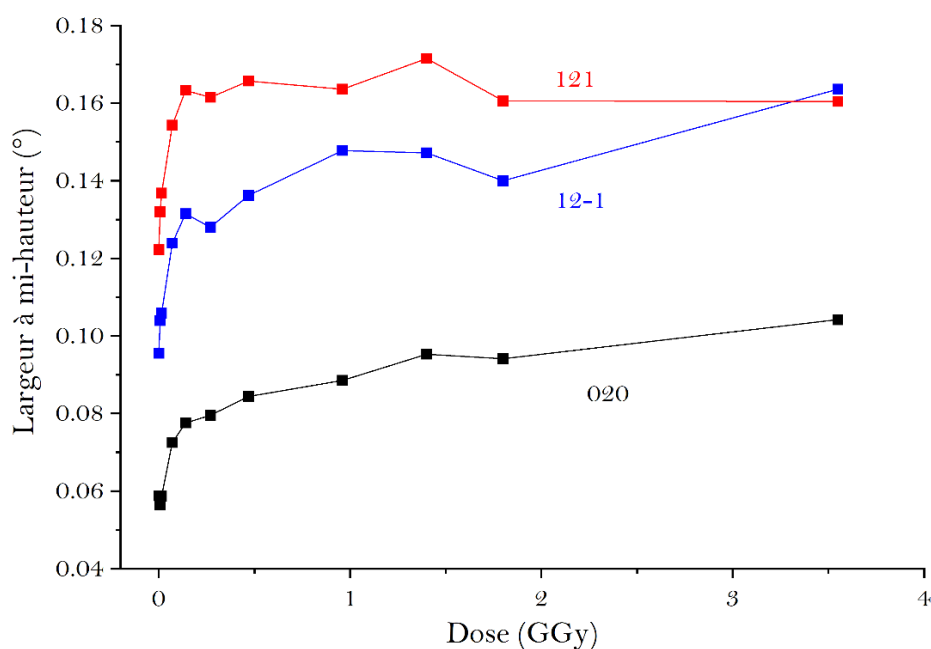


Figure 134. Evolutions des largeurs à mi-hauteur de trois pics représentatifs de la brushite en fonction de la dose absorbée

Par ailleurs, le volume de la maille augmente jusqu'à 0.27 GGy avant de diminuer progressivement pour atteindre sa valeur initiale ( $V = 496.667 \text{ \AA}^3$ ) à 1.8 GGy (*Figure 135*). Les paramètres de maille a, b et c ainsi que le volume augmentent respectivement de :  $\Delta a = + 0.0004 \text{ \AA}$ ,  $\Delta b = + 0.0125 \text{ \AA}$ ,  $\Delta c = + 0.0102 \text{ \AA}$  et  $\Delta V = +1.2248 \text{ \AA}^3$ .

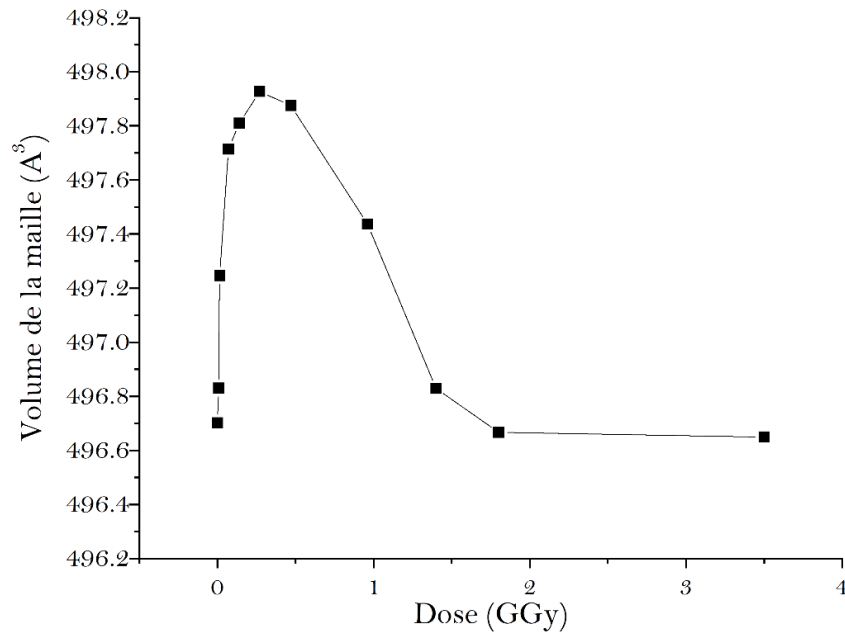


Figure 135. Evolution du volume de la maille en fonction de la dose absorbée

L'augmentation de volume  $\Delta V/V$  de 0.246% observée dans l'échantillon irradié à 0.27 GGy est négligeable en comparaison de l'expansion maximale de 2.25% atteinte à l'issue d'un traitement thermique de la brushite jusqu'à 400 K [89]. L'expansion maximale (0.246 %) obtenue sous irradiation électronique correspondrait à celle générée par une augmentation de la température de l'échantillon de 25 K au-dessus de la température ambiante [89].

La brushite présente donc des évolutions différentes selon qu'elle subit un traitement thermique ou une irradiation électronique. Les différences portent sur les niveaux d'expansion atteints par la maille cristalline mais aussi sur les transformations minéralogiques induites par chacun des deux processus. Au-delà de 400 K, la décomposition thermique de la brushite conduit à la perte des molécules d'eau de cristallisation et à la formation de la monétite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) tandis que l'irradiation électronique entraîne la formation d'un composé amorphe, qui pourrait être un pyrophosphate de calcium.

Il est important de noter que dans les conditions expérimentales de cette étude, la formation de monétite sous irradiation électronique n'est pas observée en diffraction des rayons X. Dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, nous avons vu que la brushite vierge contient des traces de monétite (~ 2 % en masse). Or, les pics caractéristiques de cette phase ne sont plus détectés à partir de 0.96 GGy (Figure 136).

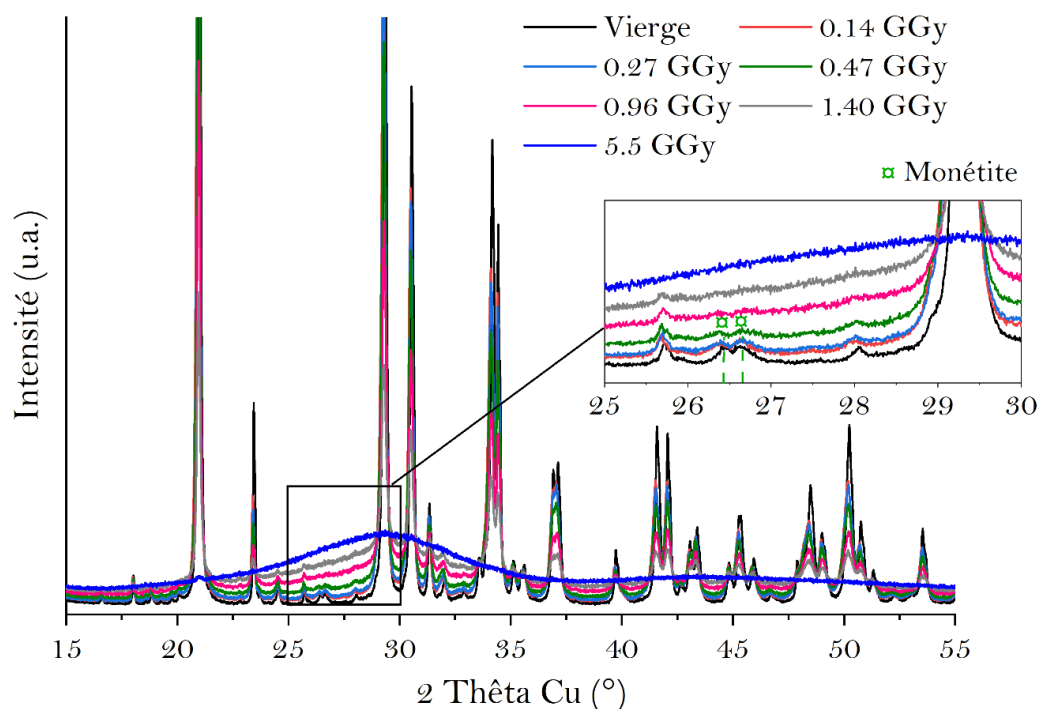


Figure 136. Evolution des diffractogrammes en fonction de la dose absorbée

Afin de sonder les changements minéralogiques ayant lieu sous irradiation électronique de la brushite, et mieux caractériser la composante amorphe, les techniques spectroscopiques Raman et RMN ont été utilisées.

#### 2.4.2. Analyse par spectroscopie Raman

Afin de faciliter l'analyse et l'interprétation des spectres Raman, la gamme spectrale a été scindée en deux fenêtres :

- Fenêtre 1 (F1) : de  $300\text{ cm}^{-1}$  à  $650\text{ cm}^{-1}$ , qui renferme les modes de vibration de déformation des entités phosphate
- Fenêtre 2 (F2) : de  $650\text{ cm}^{-1}$  à  $1200\text{ cm}^{-1}$ , qui contient les modes de vibration d'élongation des unités phosphate.

La *Figure 137* et *Figure 138* présentent l'évolution des spectres bruts en fonction de la dose pour les fenêtres spectrales F1 et F2 respectivement. Les lignes de base ont été corrigées grâce au logiciel Orange/Quasar [217, 218] et la normalisation des spectres a été effectuée par rapport à l'unique bande commune entre tous les spectres, se situant à  $585\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre de la brushite vierge (en noir) est comparable aux spectres obtenus par d'autres auteurs [219–223], ce qui confirme que la brushite étudiée est bien identifiée par spectroscopie Raman.

L'évolution des spectres bruts en fonction de la dose montre très clairement la diminution de l'intensité des bandes de la brushite (indiquées en traits discontinus bleus) au profit de nouvelles composantes caractéristiques du nouveau composé formé (indiquées en traits discontinus rouges).

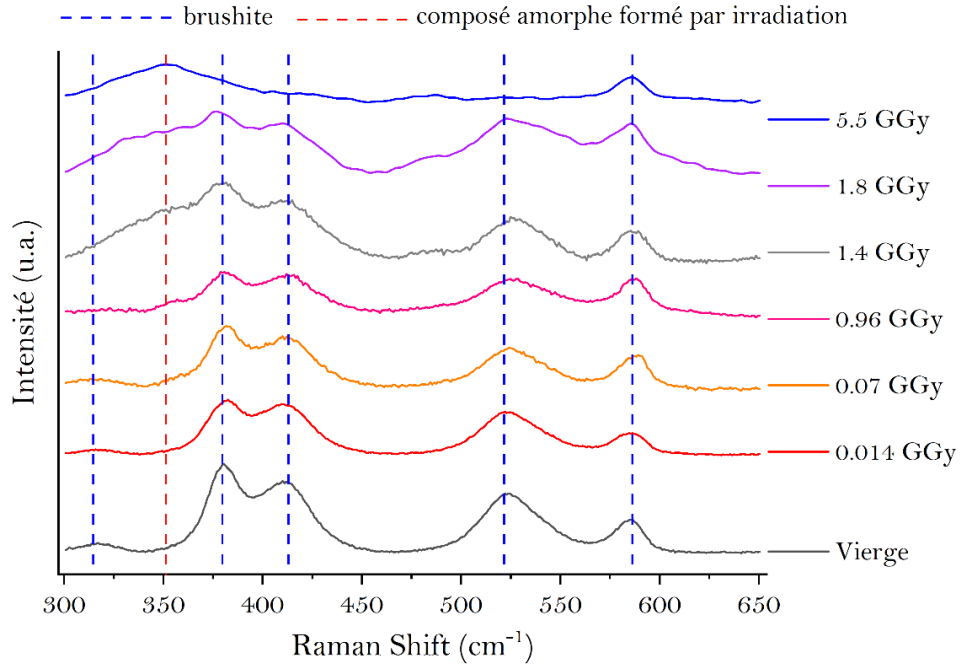


Figure 137. Evolution des spectres bruts de la brushite en fonction de la dose absorbée - Fenêtre F1

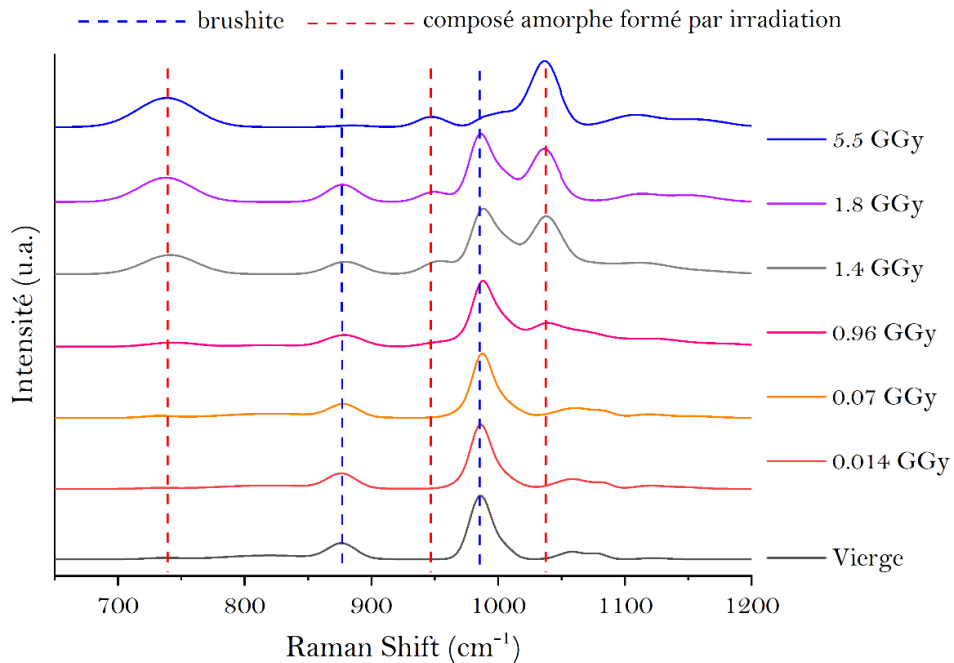


Figure 138. Evolution des spectres bruts de la brushite en fonction de la dose absorbée - Fenêtre F2

Le spectre de la brushite vierge est sensiblement différent de celui de la brushite irradiée à 5.5 GGy. Cela témoigne d'un changement chimique et structural majeur produit par irradiation. La comparaison

du spectre obtenu à la dose maximale (5.5 GGy) avec les spectres de phosphates de calcium présentés dans la littérature confirme que la phase formée est bien un pyrophosphate de calcium amorphe [224, 225].

Les spectres ont été modélisés pour suivre l'évolution des différentes bandes de vibration observées en fonction de la dose d'irradiation. Les fonctions employées pour décomposer les spectres sont des gaussiennes. Des fonctions lorentziennes ont également été testées mais ont conduit à des ajustements de qualité inférieure.

Une attention particulière est portée dans la suite à l'échantillon vierge, à l'échantillon irradié à la dose la plus élevée (5.5 GGy), ainsi qu'à l'échantillon irradié à 1.4 GGy, qui représente un état intermédiaire de transformation de la brushite (*Figure 139* pour F1 et *Figure 140* pour F2).

- Analyse et interprétation des données de la fenêtre spectrale F1 : modes de vibration de déformation

Dans la fenêtre spectrale F1 (*Figure 139*), on observe quatre principales bandes présentes dans la brushite vierge, correspondant à celles des modes de déformation des liaisons O-P-O des ions phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  à 316  $\text{cm}^{-1}$ , 379  $\text{cm}^{-1}$ , 410  $\text{cm}^{-1}$  et 585  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les formes protonées  $\text{HPO}_4^{2-}$ , la bande de déformation des liaisons O-P-OH apparaît à 521  $\text{cm}^{-1}$  [221].

Le spectre de l'échantillon irradié à 5.5 GGy montre de manière très claire la diminution de l'intensité des bandes de la brushite, en particulier celles correspondant aux entités  $\text{HPO}_4^{2-}$  au profit de nouvelles composantes à 351  $\text{cm}^{-1}$  et 484  $\text{cm}^{-1}$ .

Selon la littérature, la bande à 351  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode de déformation des liaisons P-O-P connectant les deux tétraèdres de l'ion pyrophosphate  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  [157, 224]. Selon les mêmes auteurs, le pic à 484  $\text{cm}^{-1}$  correspond au mode de déformation des liaisons O-P-O des tétraèdres formant l'anion pyrophosphate [157, 224].

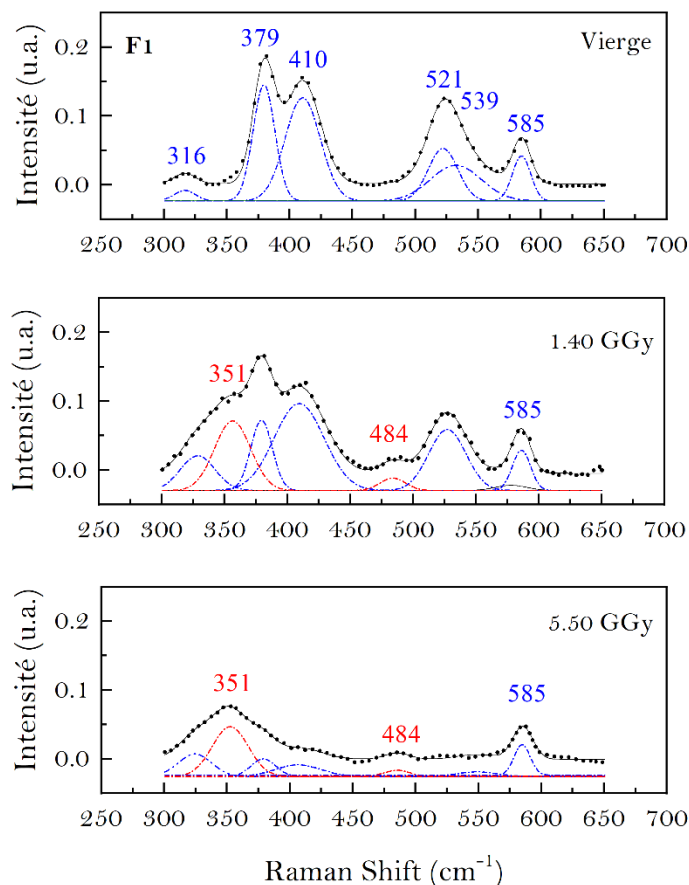


Figure 139. Spectres Raman obtenus à 0 GGy, 1.4 GGy et 5.5 GGy dans la fenêtre F1

- Analyse et interprétation des données de la fenêtre spectrale F2 : modes de vibration d'élongation

Dans la fenêtre spectrale F2 (*Figure 140*), la bande la plus intense et la plus fine de la brushite vierge (0 GGy) est enregistrée à 985 cm<sup>-1</sup> et est caractéristique des vibrations d'élongation symétrique des liaisons P-O des groupements HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [219, 223]. D'autres pics d'intensité plus faible sont situés à 1057 cm<sup>-1</sup> et 1079 cm<sup>-1</sup> et assignés aux modes d'élongation asymétrique des liaisons P-O des ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Deux autres pics sont observables à 876 cm<sup>-1</sup> et à 1118 cm<sup>-1</sup> et sont attribués respectivement aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des unités P-OH des ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

A la dose d'irradiation maximale (5.5 GGy), de nouvelles contributions apparaissent principalement à 739, 948 et 1038 cm<sup>-1</sup> au détriment des bandes de la brushite initialement intenses à 0 GGy, en particulier celles correspondant aux signatures des groupements phosphate portant le proton acide HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

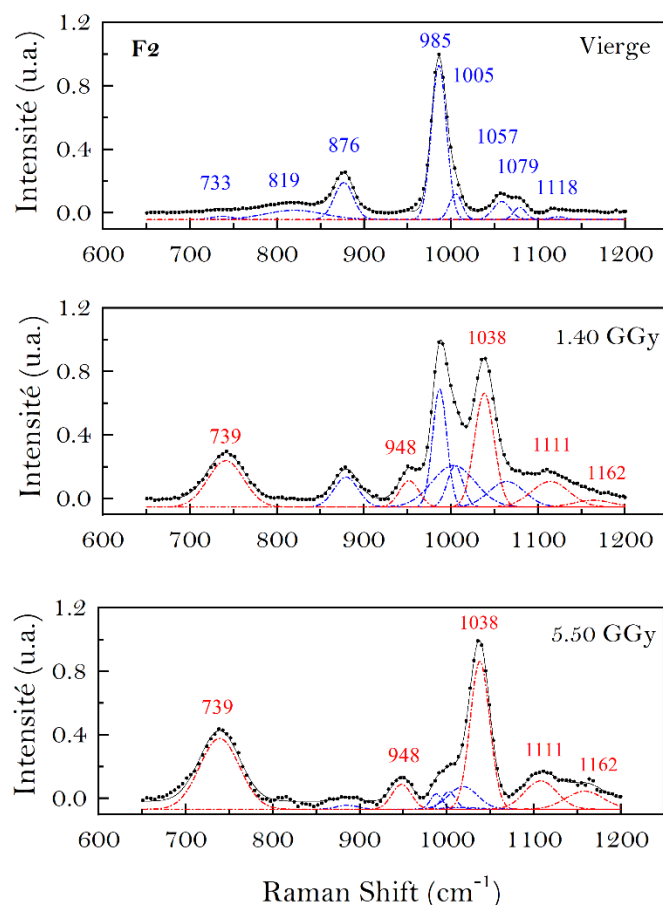


Figure 140. Spectres Raman obtenus à 0 GGy, 1.4 GGy et 5.5 GGy dans la fenêtre F2

Le pic à  $739\text{ cm}^{-1}$  correspond selon la littérature au mode d'élongation symétrique des ponts P-O-P caractéristiques des ions pyrophosphate  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  [224]. La bande à  $948\text{ cm}^{-1}$  pourrait être attribuée au mode d'élongation asymétrique des unités P-O-P. Le pic d'intensité maximale situé à  $1038\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons P-O des tétraèdres formant l'ion pyrophosphate. La position de cet oscillateur est différente de celle de la bande principale de la brushite située à  $985\text{ cm}^{-1}$ , ce qui indique clairement la présence d'une nouvelle phase dans les échantillons irradiés correspondant vraisemblablement au pyrophosphate de calcium amorphe [157, 224]. Les pics situés à  $1111\text{ cm}^{-1}$  et  $1162\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes d'élongation asymétrique des liaisons P-O des tétraèdres de l'ion pyrophosphate.

Le pyrophosphate de calcium de synthèse présenté dans le 2<sup>ème</sup> chapitre présente les mêmes caractéristiques spectrales que la phase amorphe formée à 5.5 GGy par irradiation (Figure 141), ce qui confirme à nouveau sa nature.



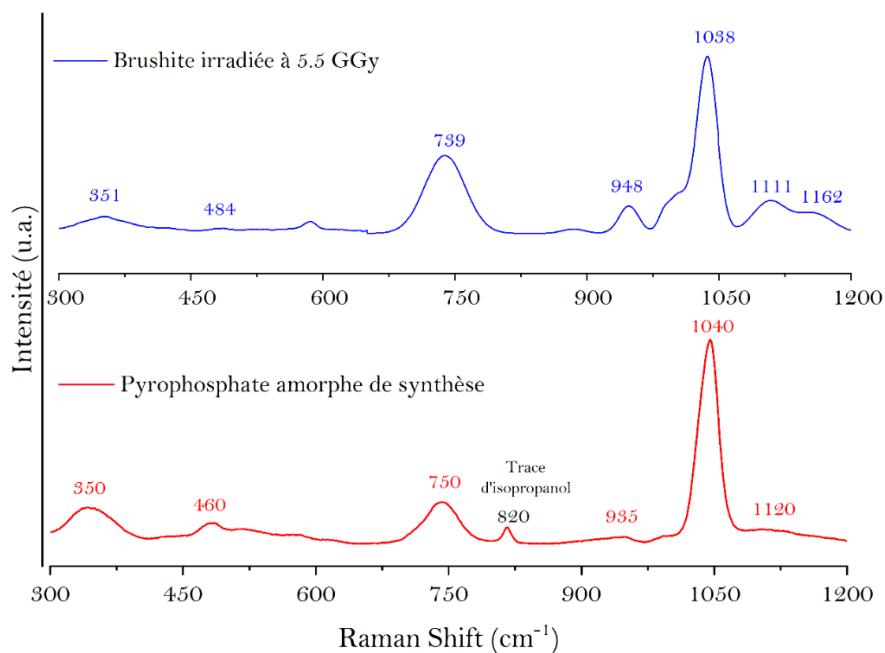


Figure 141. Comparaison des spectres Raman du pyrophosphate de calcium amorphe de synthèse et de l'échantillon de brushite irradié à 5.5 GGy

Les composantes spectrales mises en évidence sur le spectre de l'échantillon irradié à 1.4 GGy suggèrent la coexistence de la brushite avec le pyrophosphate amorphe dans l'échantillon. Il est important de mentionner qu'aucune signature spectrale correspondant à un éventuel composé formé de façon intermédiaire lors de la conversion de la brushite n'a été constatée. Le processus de décomposition de la brushite en pyrophosphate de calcium amorphe est donc direct et progressif au fur et à mesure que la dose d'irradiation augmente.

Les analyses menées par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman ont permis de révéler la transformation progressive de la brushite en pyrophosphate de calcium amorphe. Ce processus de conversion est vraisemblablement direct et n'entraîne pas la formation d'une phase intermédiaire. Par ailleurs, la décomposition de la brushite sous irradiation électronique diffère de son processus de décomposition thermique qui consiste en une déshydratation conduisant à la formation de monétite.

### 2.4.3. Analyse par RMN du $^{31}\text{P}$ et du $^1\text{H}$

#### Analyse par RMN-MAS du $^{31}\text{P}$

La Figure 142 présente les spectres expérimentaux des échantillons de brushite en fonction de leur dose d'irradiation. Un élargissement progressif du pic de la brushite est constaté lorsque la dose augmente, de même que l'apparition d'une nouvelle composante, beaucoup plus large, centrée autour de -7 ppm, et dont l'amplitude croît avec la dose absorbée. Selon la littérature, ce déplacement chimique correspond à celui d'un pyrophosphate de calcium amorphe  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [114, 226]. Trois gammes

de déplacements chimiques peuvent ainsi être distinguées sur la *Figure 142*, correspondant à la présence de trois différents types d'unités phosphate (*Figure 143*) [156]:

- région I, entre 8 et -1 ppm : espèces orthophosphate (espèces  $Q^0$  ne comportant pas d'oxygène pontant),
- région II, entre -2 et -15 ppm : unités pyrophosphate (espèces  $Q^1$  comportant un oxygène pontant faisant le pont P-O-P),
- région III, entre -15 ppm et -30 ppm : unités polyphosphate (espèces  $Q^2$  comportant deux oxygènes pontants) qui apparaissent à la dose d'irradiation maximale (5.5 GGy).

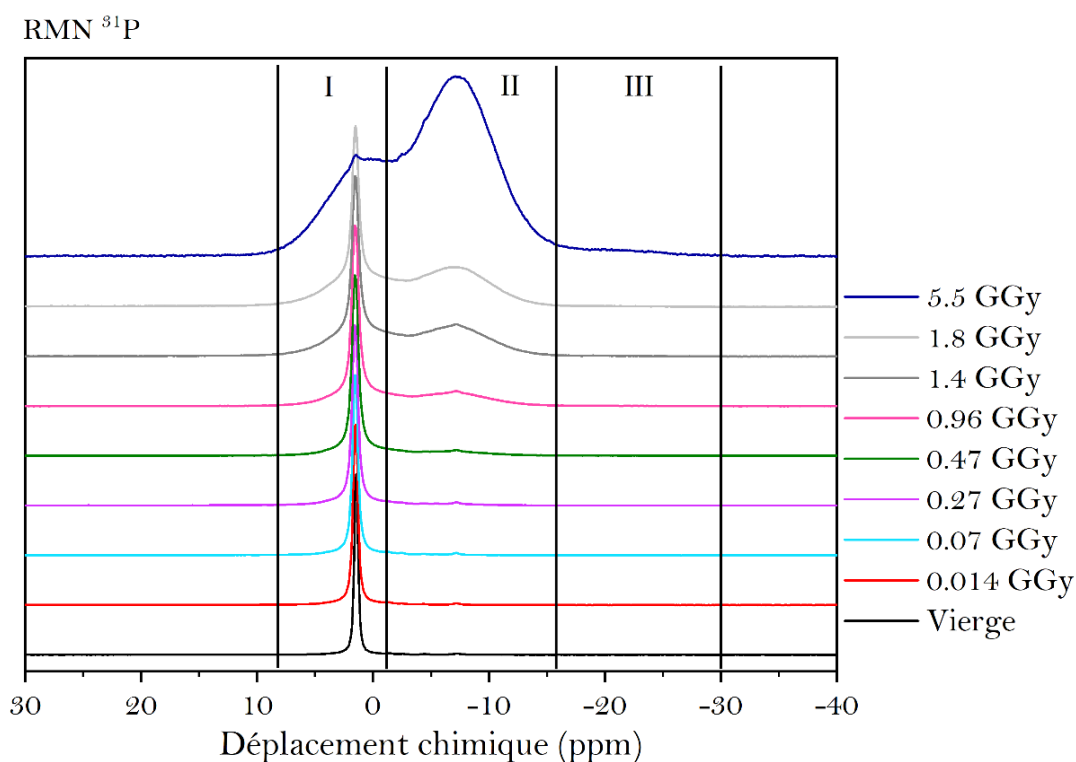


Figure 142. Evolution des spectres RMN  $^{31}P$  des échantillons de brushite irradiée

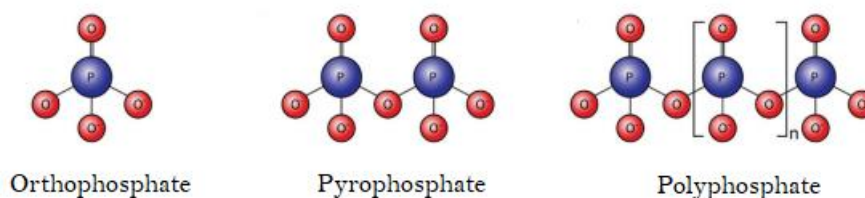


Figure 143. Représentation schématique des entités ortho, pyro et polyphosphate [227]

La *Figure 144* compare les spectres RMN  $^{31}P$  du pyrophosphate de calcium de synthèse présenté dans le 2<sup>ème</sup> chapitre et de l'échantillon de brushite irradié à 5.5 GGy. Les deux matériaux présentent la

même signature centrée autour de  $\sim -7$  ppm. Ce résultat confirme à nouveau que l'irradiation de la brushite conduit à la formation d'un pyrophosphate de calcium amorphe.

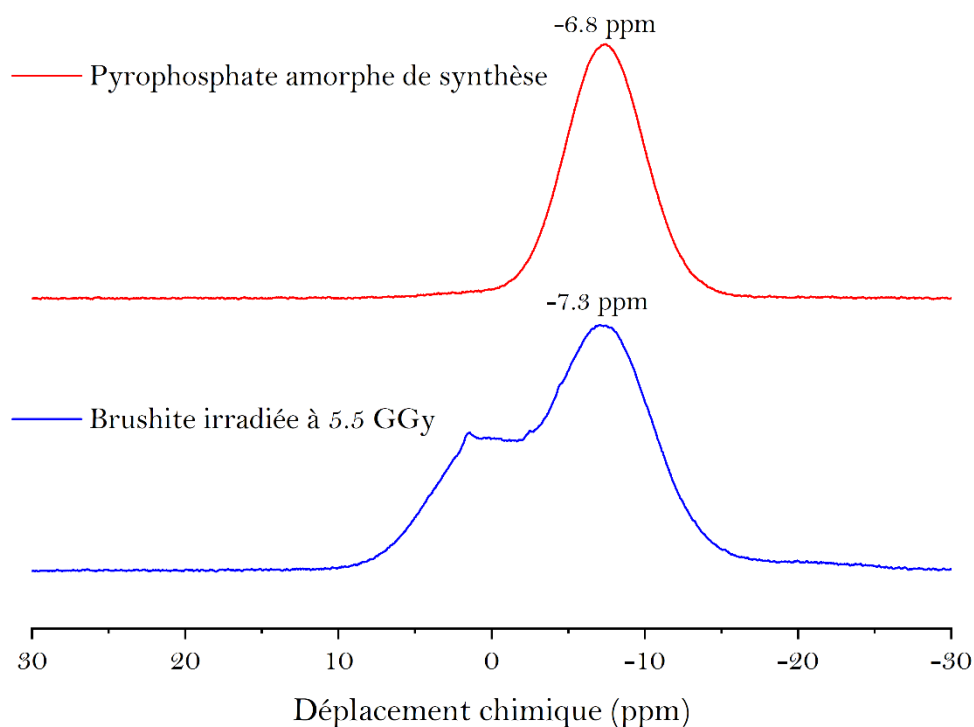


Figure 144. Comparaison des spectres RMN  $^{31}\text{P}$  du pyrophosphate de calcium amorphe de synthèse et de l'échantillon de brushite irradié à 5.5 GGy

Les spectres des échantillons de brushite irradiée ont été modélisés, en gardant approximativement constants (variations au maximum de 0.5 ppm) les déplacements chimiques des différentes composantes. La *Figure 145* et *Figure 146* montrent deux exemples de décomposition pour la dose intégrée maximale de 5.5 GGy, ainsi que pour la dose de 1.4 GGy correspondant à un état intermédiaire de transformation de la brushite. Les paramètres de l'ensemble des spectres modélisés sont récapitulés en annexe 5.

L'irradiation provoque une augmentation de la largeur du pic de la brushite, indiquant l'apparition d'un désordre structural et d'une distribution d'environnements pour le noyau phosphore. Cet élargissement se traduit, sur les spectres modélisés, par :

- une augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic de la brushite à 1.5 ppm,
- la nécessité d'introduction de 2 composantes supplémentaires à 3.3 ppm et -0.55 ppm à la base du pic de la brushite.

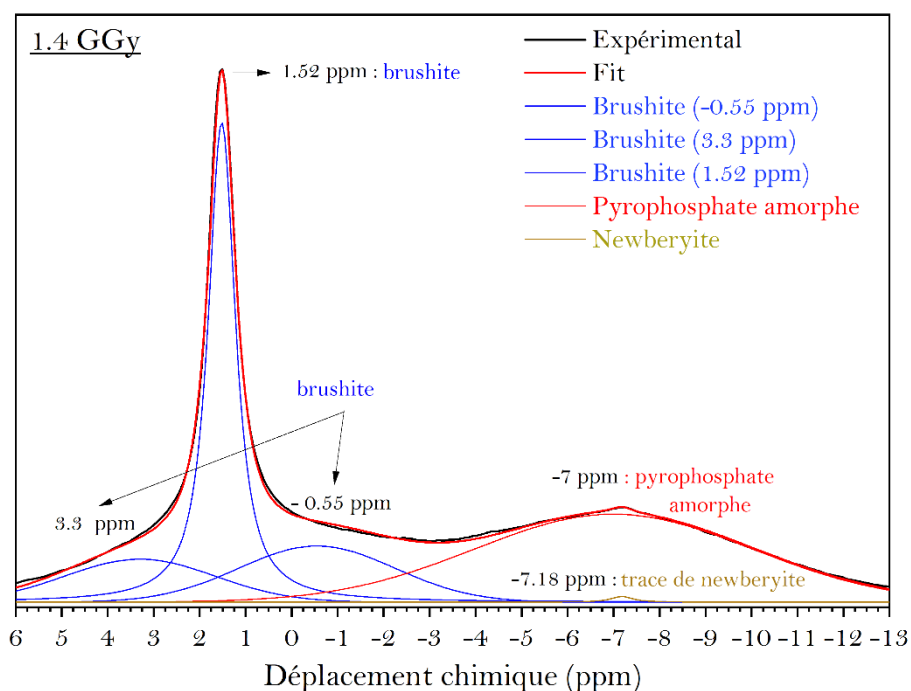


Figure 145. Résultat de la modélisation du spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  de la brushite irradiée à 1.4 GGy

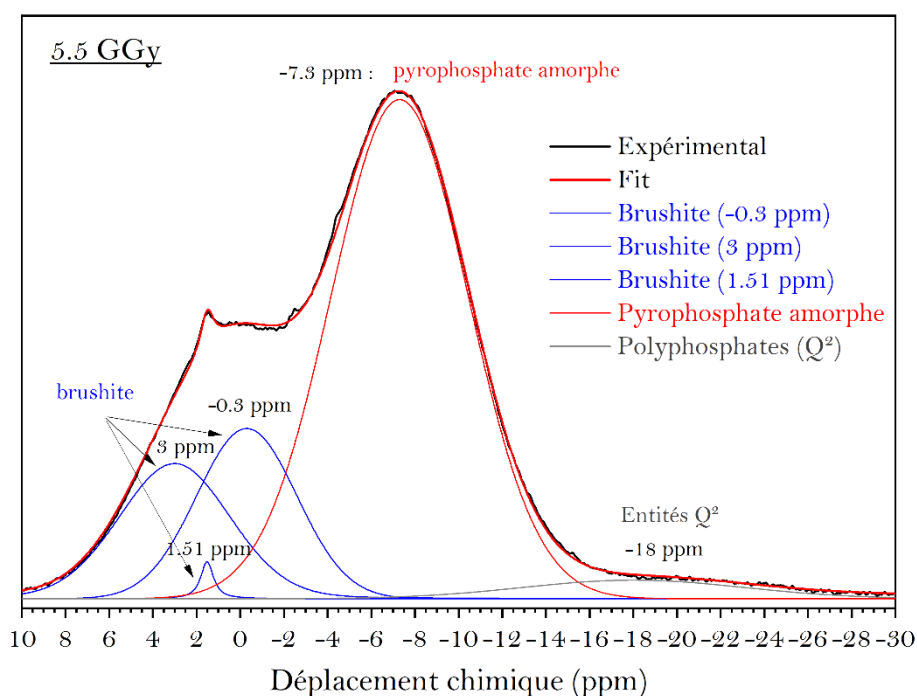


Figure 146. Résultat de la modélisation du spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  de la brushite irradiée à 5.5 GGy

La Figure 147 présente l'évolution des fractions molaires de sites phosphore correspondant à la brushite ( $\text{Q}^0$ ), au pyrophosphate de calcium amorphe ( $\text{Q}^1$ ) ainsi que celle des sites ( $\text{Q}^2$ ). Il apparaît que la teneur de pyrophosphate augmente de façon non linéaire avec la dose absorbée entre 0 et 5.5 GGy. Un ralentissement dans la formation de ce composé est en effet observé à partir de 1.4 GGy, indiquant

un changement dans la cinétique de décomposition de la brushite. La même tendance est observée sur la courbe représentant l'évolution du pourcentage massique du pyrophosphate amorphe formé en fonction de la dose d'irradiation (*Figure 148*) qui a été estimé par DRX grâce à la méthode du « single peak » décrite en annexe 3. En outre, à la dose la plus élevée (5.5 GGy), un début de polymérisation du phosphore sous la forme d'entités  $Q^2$  (3.9 %) est mis en évidence.

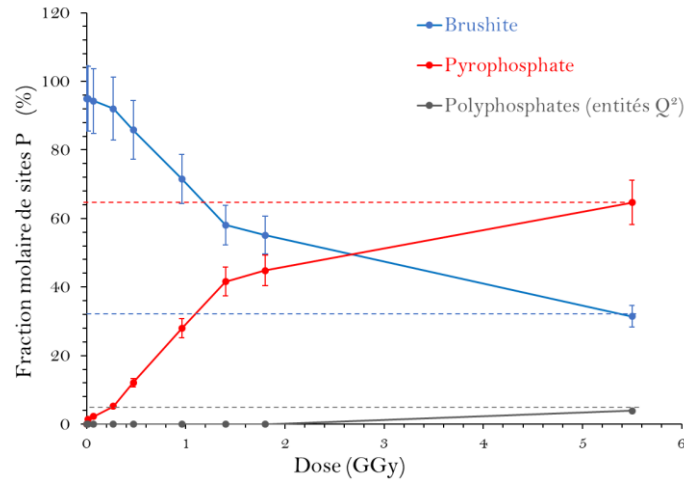


Figure 147. Evolution des fractions molaires de sites phosphore de type  $Q^0$  (brushite),  $Q^1$  (pyrophosphate) et  $Q^2$  en fonction de la dose

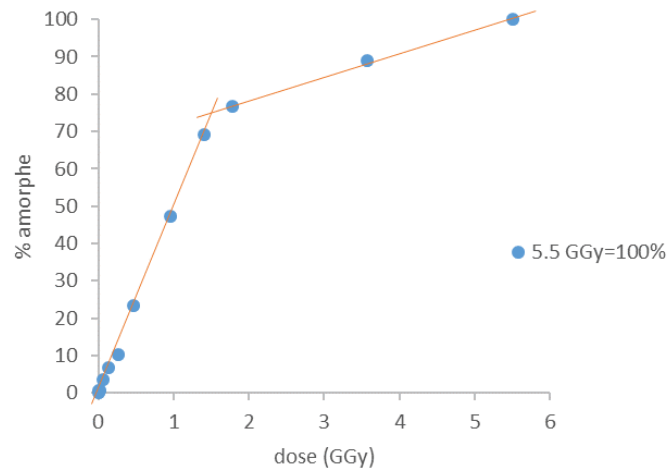


Figure 148. Evolution du pourcentage massique de pyrophosphate de calcium amorphe en fonction de la dose

La *Figure 149* montre que les fractions molaires des sites phosphore associés aux différentes impuretés dans la brushite vierge (cf. Chapitre 2) n'évoluent pas significativement en fonction de la dose. Ces dernières restent inférieures au pourcent. Pour des doses supérieures à 0.47 GGy, elles ne sont plus détectables, à l'exception de la newberyite observée jusqu'à 1.4 GGy, ce qui peut s'expliquer par leur déstabilisation, mais aussi par un recouvrement de leurs pics par ceux de la brushite et du pyrophosphate.

Il est également important de souligner que la teneur en monétite n'augmente pas significativement lorsque la dose croît de 0 à 0.47 GGy. Ce résultat vient conforter les observations effectuées par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman : le mécanisme de décomposition de la brushite sous irradiation électronique n'implique pas la formation de monétite et se distingue donc du processus de décomposition thermique.

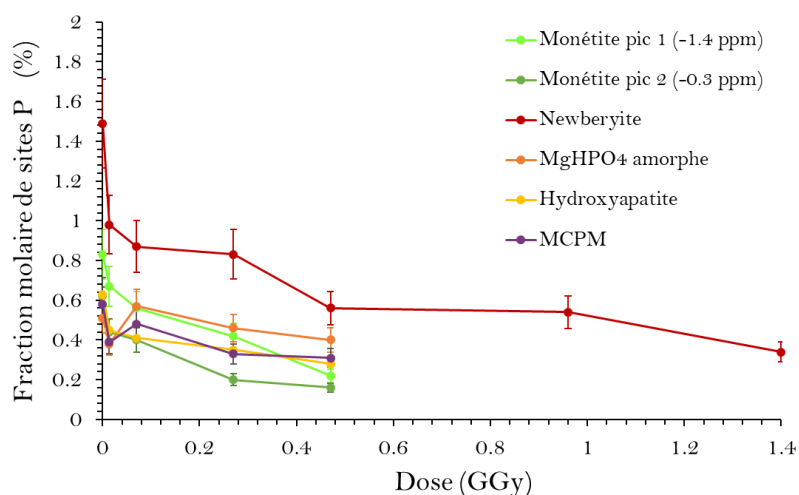


Figure 149. Evolutions des fractions molaires de sites P pour les impuretés identifiées en fonction de la dose

Pour résumer, l'analyse des spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  montre que l'irradiation électronique de la brushite provoque :

- la création de défauts dans la structure de la brushite, se traduisant par un élargissement progressif du pic caractéristique de cette phase, lorsque la dose augmente entre 0 et 0.96 GGy,
- la formation d'un pyrophosphate de calcium amorphe dont la teneur augmente de façon non linéaire avec la dose adsorbée entre 0 et 5.5 GGy (un ralentissement étant observé pour les doses supérieures à 1.4 GGy),
- un début de polymérisation (présence d'espèces  $\text{Q}^2 - 2$  atomes d'oxygène pontant par tétraèdre  $\text{PO}_4$ ) à la dose d'irradiation la plus élevée (5.5 GGy).

Aucune formation significative de monétite n'est mise en évidence. Le mécanisme de décomposition de la brushite sous irradiation électronique se distingue donc de celui induit par une augmentation de température (qui provoque une déshydratation de la brushite en monétite).

### Analyse par RMN-MAS du $^1\text{H}$

L'analyse du spectre de la brushite vierge (dans le 2<sup>ème</sup> chapitre) a mis en évidence la difficulté de la quantification en RMN du  $^1\text{H}$ . Dans la suite, on se limitera à l'étude qualitative des résultats.

La Figure 150 présente l'évolution des spectres expérimentaux en fonction de la dose absorbée. Lorsque celle-ci augmente de 0 à 5.5 GGy, le pic caractéristique du proton acide diminue considérablement et disparaît quasiment à la dose d'irradiation la plus élevée. En revanche, le pic large associé à l'eau de cristallisation (entre 3 et 6.5 ppm) est observé quelle que soit la dose considérée. Ce résultat indique que de l'eau de cristallisation est présente dans la brushite, mais également dans son produit de dégradation. En outre, on peut noter, à partir de 0.27 GGy, l'apparition d'un pic situé à ~4 ppm dont l'intensité augmente avec la dose. La finesse de ce pic est caractéristique d'une contribution d'eau « libre » [228], pouvant correspondre à de l'eau adsorbée en surface du solide.

Par ailleurs, l'intensité du pic correspondant à la monétite, qui est présente en tant qu'impureté dans la brushite, ne semble pas augmenter significativement avec l'augmentation de la dose, ce qui rejoint les résultats obtenus en RMN du  $^{31}\text{P}$  : l'irradiation électronique ne conduit pas à la formation de quantités significatives de monétite.

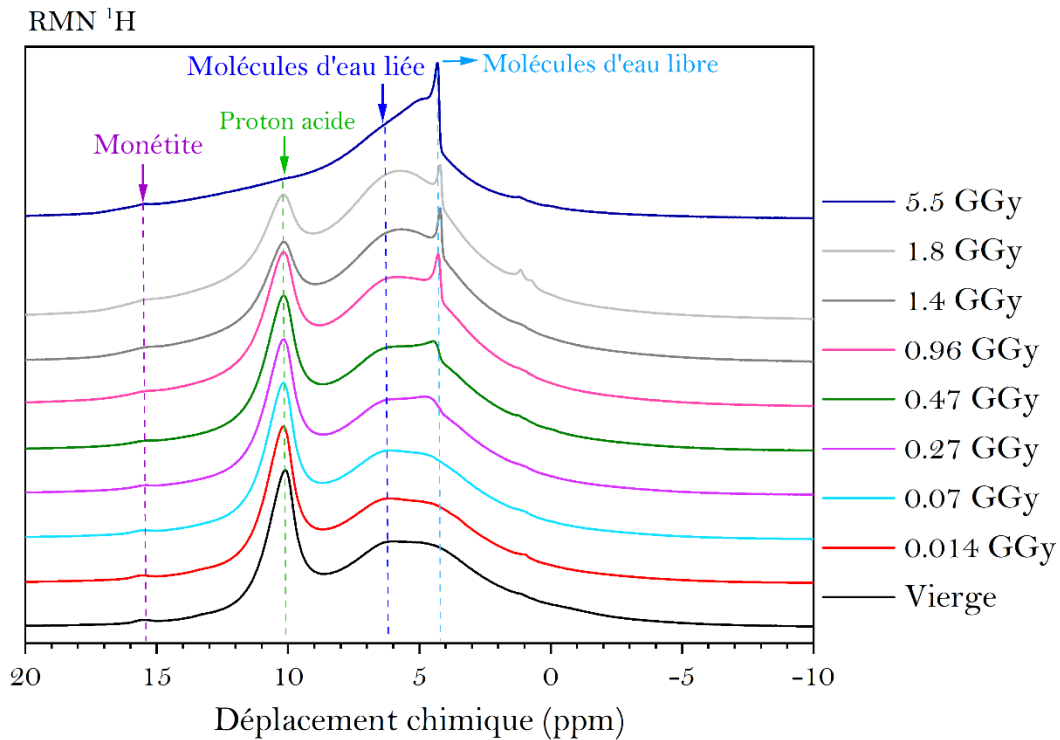


Figure 150. Evolution des spectres bruts de RMN  $^1\text{H}$  en fonction de la dose absorbée

Les résultats obtenus par RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  suggèrent que la conversion de la brushite aurait lieu par déprotonation et dimérisation des tétraèdres  $\text{HPO}_4$  de la brushite, conduisant à la formation de ponts P-O-P caractéristiques de la structure des ions pyrophosphate.

L'irradiation électronique entrainerait donc la décomposition de la brushite pour former un pyrophosphate de calcium amorphe, avec **libération d'eau** selon le mécanisme proposé ci-dessous (Eq (V.26)):



En résumé, l'analyse des spectres RMN  $^1\text{H}$  est compliquée par l'existence d'un fort couplage dipolaire  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  pour l'eau de cristallisation, se traduisant par un élargissement des pics qui rend difficile la décomposition des spectres. Leur analyse qualitative montre néanmoins que l'irradiation provoque :

- des transformations au sein de la brushite, avec la disparition progressive du proton acide lorsque la dose absorbée augmente,
- le relâchement, pour des doses supérieures ou égales à 0.27 GGy, d'une faible fraction d'eau « libre » (caractérisée par un pic RMN très fin) vraisemblablement adsorbée à la surface du solide.

Il apparaît également que le pyrophosphate de calcium formé contient de l'eau de cristallisation.

### Analyse par CP-MAS $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$

La *Figure 152* présente les spectres obtenus en polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ . Cette technique consiste à exciter les protons  $^1\text{H}$  et à transférer leur aimantation aux noyaux  $^{31}\text{P}$ . Les spectres obtenus sont similaires à ceux obtenus avec une séquence One Pulse  $^{31}\text{P}$  (*Figure 151*), ce qui indique que tous les noyaux phosphore présentent une proximité spatiale avec des protons.

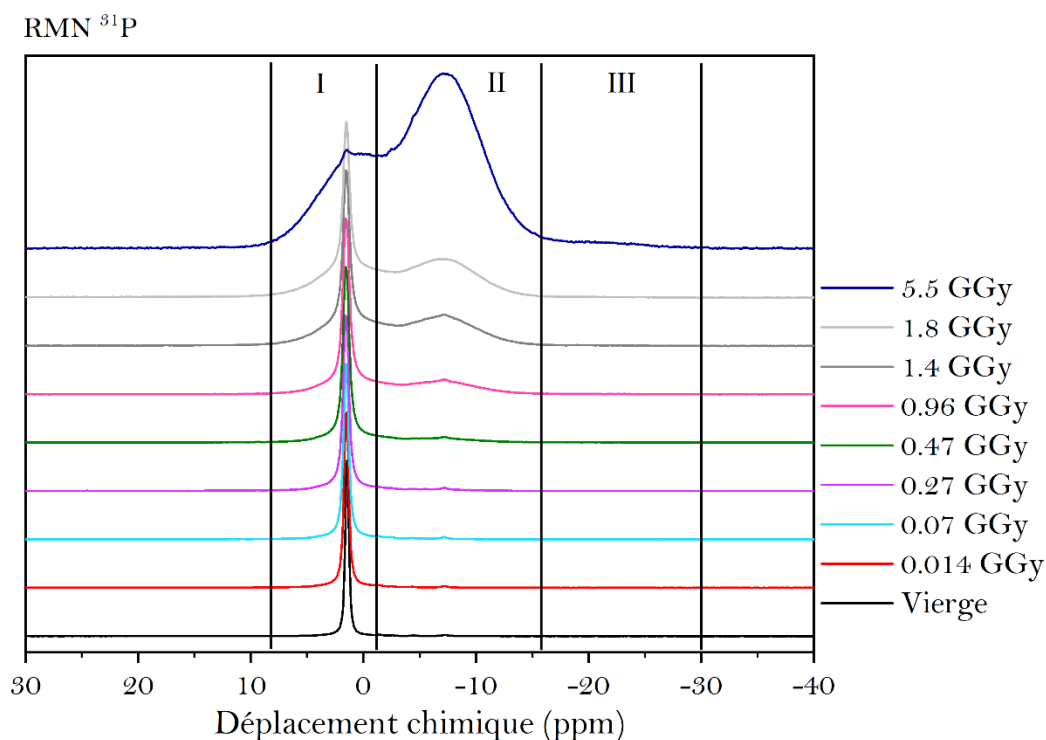


Figure 151. Evolution des spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des échantillons de brushite irradiée



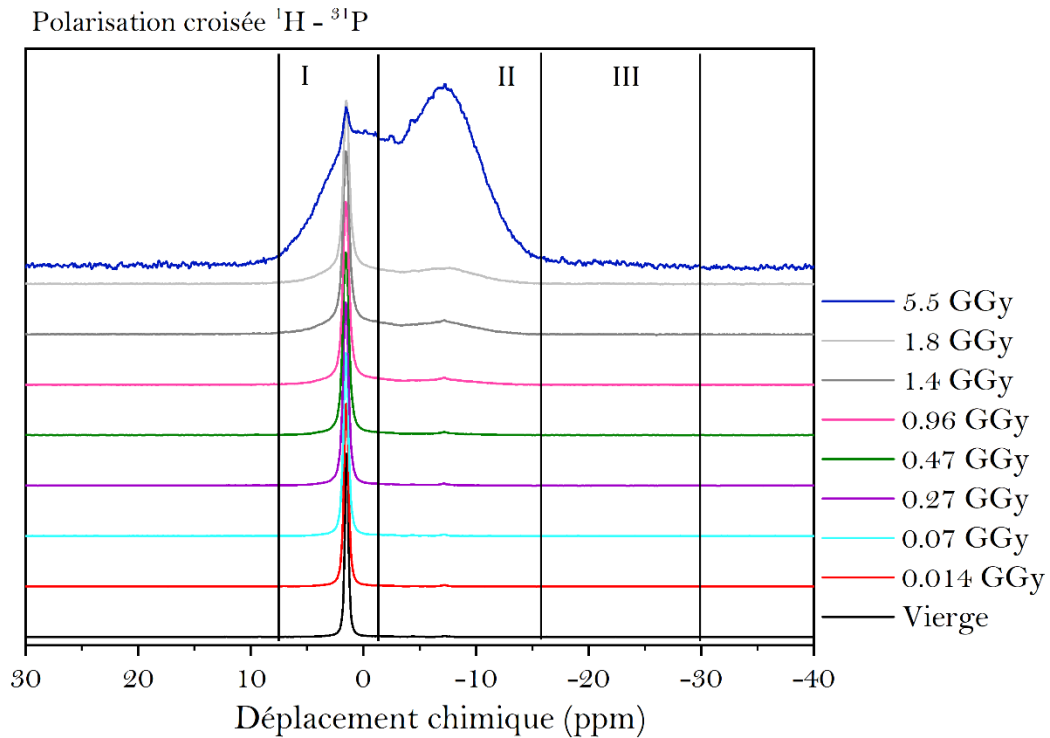


Figure 152. Evolution des spectres acquis en polarisation croisée  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  des échantillons de brushite irradiée

### 2.5. Discussion des résultats

A notre connaissance, il n'existe pas d'études portant sur les effets de l'irradiation électronique sur la brushite. Le comportement de cette phase peut donc être mis en regard de celui d'autres minéraux.

L'amorphisation de matériaux sous le faisceau électronique d'un microscope électronique à transmission (MET) est un phénomène bien décrit de la littérature. C'est le cas pour certaines argiles de type smectite [197, 229, 230], ou pour des matériaux céramiques comme la coezite [231], le quartz [232, 233], les silicates bicalciques ou tricalciques du ciment Portland [196, 234] ou encore les zéolithes [213]. Cependant, le flux d'un MET est nettement supérieur à celui d'un accélérateur d'électrons et les gammes d'énergie sont différentes. A titre d'exemple, dans son étude sur l'amorphisation des silicates de calcium [196], de Noirfontaine *et al.* utilisaient un flux de l'ordre de  $10^{22} \text{ e}^-/\text{cm}^2.\text{s}$  contre environ  $10^{13} \text{ e}^-/\text{cm}^2.\text{s}$  pour l'accélérateur d'électrons utilisé dans notre étude sur la brushite.

L'effet de cette différence de flux peut être illustré par l'étude du comportement sous irradiation de la montmorillonite. Sorieul a étudié la stabilité de cette argile :

- à « faible flux », en utilisant un accélérateur d'électrons dans des conditions d'irradiation très similaires à celles de notre étude [235],
- et au microscope électronique à transmission [229].

Dans le premier cas, la montmorillonite a conservé une bonne tenue sous irradiation, jusqu'à 3.6 GGy, avec la formation de défauts électroniques ponctuels sondés par résonance paramagnétique électronique (RPE). Dans le second cas en revanche, une amorphisation a été observée.

Ces premiers éléments de la littérature suggèrent que le phénomène d'amorphisation des matériaux sous irradiation électronique à « faible flux » est peu courant.

### Comment expliquer dès lors la sensibilité de la brushite dans nos conditions expérimentales ?

Tout d'abord, il est important de rappeler que le ralentissement des électrons au sein de la matière est dû [193] :

- aux collisions inélastiques entre l'électron incident et les électrons périphériques de l'atome cible,
- et aux collisions balistiques, dites aussi élastiques ou nucléaires, entre l'électron incident et les noyaux des atomes cibles.

Dans le cadre de cette étude, l'estimation de l'endommagement structural de la brushite par collisions balistiques est de l'ordre de  $10^{-4}$  dpa. Cette valeur est négligeable devant les déplacements atomiques compris entre 0.1 et 1 dpa, nécessaires pour conduire à l'amorphisation de matériaux céramiques complexes [210, 212, 236–239]. Cet ordre de grandeur de dpa peut facilement être obtenu sous irradiation aux ions [212] (Figure 153) ou sous le flux électronique « élevé » d'un microscope électronique à transmission [213]. La contribution des collisions balistiques semble donc marginale dans le processus d'amorphisation de la brushite sous irradiation électronique à « faible flux ».

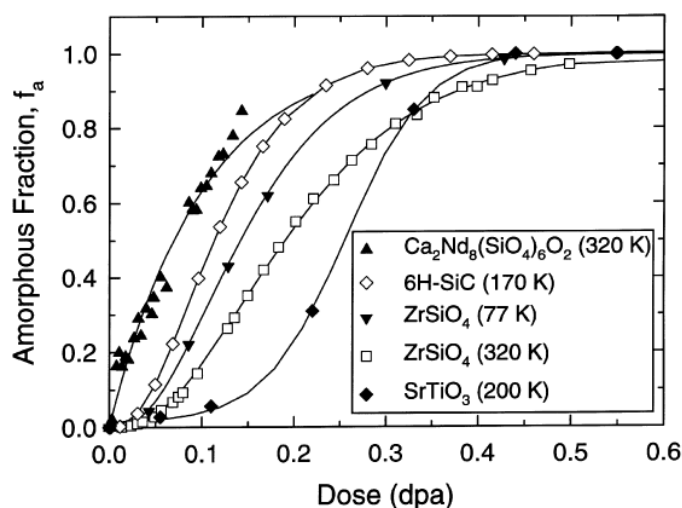


Figure 153. Evolutions des fractions de la phase amorphe en fonction de la dose pour certaines céramiques complexes irradiées aux ions lourds [212]

Qu'en est-il de l'effet des collisions inélastiques sur les mécanismes d'amorphisation de la brushite ?

Dans le cadre de sa thèse, Acher [194] a étudié la stabilité sous irradiation électronique de quatre hydrates cimentaires : la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , la gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et la katoite  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  **dans les mêmes conditions que notre étude sur la brushite** (Tableau 56).

Tableau 56. Paramètres d'irradiation aux électrons accélérés utilisés dans la thèse de Acher [194]

Hydrate	Energie (MeV)	Flux ( $e^-/\text{cm}^2 \text{ s}$ )	Dose
Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$	2.5	$\sim 10^{13}$	270 MGy et 3.5 GGy
Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$			310 MGy et 3 GGy
Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$			310 MGy et 3 GGy
Katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$			310 MGy et 3 GGy

Les structures cristallines de ces phases sont beaucoup plus résistantes à l'irradiation électronique que la brushite [194]. Aucune amorphisation ou apparition de nouvelles phases n'est observée à forte dose (3 ou 3.5 GGy). Pour chacun de ces hydrates, les estimations des valeurs de pertes d'énergie par collisions inélastiques sont récapitulées dans le Tableau 57 et comparées à la valeur obtenue pour la brushite.

Tableau 57. Valeurs des pertes d'énergie inélastiques et du nombre de dpa calculés pour les différents hydrates cimentaires étudiés dans la thèse de Acher [194]

Hydrate	Observation de l'amorphisation	Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Collisions inélastiques	Collisions balistiques
			$-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{inélastique}}$ (MeV/cm)	Nombre de déplacements par atome (dpa)
Brushite	OUI	2.32	4.3	$\sim 10^{-4}$
Portlandite	NON	2.24	5.1	
Brucite	NON	2.39	5.5	
Gibbsite	NON	2.42	5.6	
Katoite	NON	2.53	5.8	

Il apparaît que l'énergie déposée dans le système par unité de longueur via les collisions inélastiques est du même ordre de grandeur ( $\sim 5 \text{ MeV}/\text{cm}$ ) quel que soit le composé étudié (Tableau 57). Les transferts d'énergie par interactions inélastiques ne permettent donc pas de justifier les différences de comportement associées aux hydrates, à savoir : la transformation de la brushite en pyrophosphate de calcium amorphe et la stabilité des autres phases. Il est intéressant de rappeler ici que le nombre de déplacements par atomes (dpa) issus des collisions balistiques est également du même ordre de grandeur pour tous les matériaux étudiés [194, 240].

Comment pourrait-on expliquer l'amorphisation de la brushite et la résistance de la portlandite, de la brucite, de la gibbsite et de la katoite sous irradiation électronique à « faible flux » ?

Les différences de comportement des hydrates sous irradiation électronique à « faible flux » pourraient être liées à des différences de structure. La brushite se distingue de la portlandite, de la brucite, de la gibbsite et de la katoite par la présence d'un proton acide dont la RMN du proton a montré la disparition progressive avec l'augmentation de la dose reçue par le matériau. La rupture des liaisons hydrogène assurées par ce proton conduit à la dimérisation des tétraèdres  $\text{PO}_4$  et la formation d'unités pyrophosphate. Le proton acide semble donc jouer un rôle important dans l'évolution de la structure sous irradiation. L'interprétation du processus d'amorphisation de la brushite nécessite donc de prendre en compte l'effet d'un mécanisme d'endommagement relatif aux liaisons hydrogène.

Pour vérifier cette hypothèse, il serait intéressant d'irradier dans les mêmes conditions des phases minérales possédant des structures proches de la brushite, avec la présence d'un proton acide, comme par exemple la monétite  $\text{CaHPO}_4$  ou la newberyite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.6. Bilan

Les dommages d'irradiation causés dans la brushite par irradiation électronique à 2.5 MeV, à faible flux ( $\sim 8.5 \times 10^{13} \text{ e}^-/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) ont été investigués jusqu'à une dose élevée, de l'ordre de 5.5 GGy.

Dans de telles conditions, une amorphisation progressive de la brushite en pyrophosphate de calcium a été observée par DRX sans formation de monétite ( $\text{CaHPO}_4$ ), jusqu'à 5.5 GGy, dose à laquelle la brushite est quasi-totalement amorphisée.

Les spectroscopies Raman et RMN du  $^{31}\text{P}$  ont permis de confirmer la nature de cette phase, à partir des signatures spectrales caractéristiques des groupements fonctionnels d'un pyrophosphate de calcium amorphe  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Les résultats de RMN  $^1\text{H}$  ont montré que le proton acide des tétraèdres  $\text{HPO}_4$  présente une sensibilité accrue sous irradiation et joue un rôle primordial dans le processus de dimérisation pour former des ions pyrophosphate.

Le relâchement d'une faible quantité d'eau libre a été également mis en évidence, permettant ainsi de proposer une réaction bilan décrivant l'endommagement de la brushite sous irradiation électronique :



Dans la suite de cette étude, il serait intéressant de caractériser les échantillons post-irradiation par résonance paramagnétique électronique (RPE) afin de mettre en évidence les défauts électroniques créés lors de l'irradiation et d'éclaircir d'avantage ce processus de transformation.

Enfin, il est tout de même important de souligner que l'amorphisation de la brushite en pyrophosphate de calcium amorphe n'est pas pénalisante d'un point de vue du piégeage du strontium. En effet, nous avons vu dans le chapitre 3 que cette phase présente des propriétés de rétention du strontium très améliorées par rapport à la brushite.



## Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif d'évaluer les potentialités des ciments brushitiques à base de wollastonite pour le traitement et le conditionnement des déchets de faible ou moyenne activité contaminés en strontium-90. Les données de la littérature montrent que ces ciments présentent deux principaux atouts.

- Leurs matières premières sont de faible coût, et l'élaboration de ces matériaux est très simple puisqu'elle consiste en un simple mélange à température ambiante d'une poudre, la wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ), avec une solution d'acide phosphorique contenant des cations métalliques (comme  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ) et du borax. A l'état durci, le matériau est constitué d'un assemblage de phases dont certaines sont cristallisées (la brushite et de la wollastonite résiduelle), et d'autres amorphes (la silice et un aluminophosphate de calcium amorphe qui contribue fortement à la cohésion du matériau).
- La structure cristalline assez flexible de la brushite, le principal hydrate cristallisé, permet de substituer une fraction du calcium qu'elle contient par du strontium.

Les données de la littérature mettent également en évidence la possibilité de moduler l'assemblage minéralogique des pâtes de ciment brushitique en jouant sur la composition de leur solution de gâchage. L'objectif de ce travail de thèse était donc d'optimiser l'assemblage minéralogique de la pâte de ciment afin de maximiser la rétention du strontium, puis d'évaluer ses potentialités pour deux applications : la décontamination d'effluents, et la stabilisation de déchets contaminés.

Les différents résultats obtenus nous permettent d'apporter des éléments de réponse aux questions soulevées dans le premier chapitre de ce manuscrit.

### 1. Influence de la composition de la solution gâchage sur la minéralogie de la pâte de ciment durcie

L'influence des concentrations initiales en aluminium et en bore de la solution de gâchage a été plus particulièrement investiguée. L'assemblage minéralogique de pâtes de ciment âgées de 28 j ayant atteint une hydratation avancée a été caractérisé grâce à un ensemble de techniques :

- diffraction des rayons X et analyse Rietveld pour l'identification et la quantification des phases cristallisées,
- spectroscopies RMN ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ ) et Raman pour l'étude de l'ordre local et la caractérisation des composantes amorphes,
- fluorescence X pour l'analyse chimique des matériaux.

Il apparaît que :

- l'ajout de bore à la concentration de  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  à la solution d'acide phosphorique ( $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 9 \text{ mol.L}^{-1}$ ) utilisée pour le gâchage conduit à un matériau principalement constitué de

brushite, avec des traces de monétite, de phosphate de calcium amorphe (ACP) ou d'hydroxyapatite mal cristallisée ;

- l'ajout de l'aluminium à la concentration de  $2.5 \text{ mol.L}^{-1}$  à la solution de gâchage conduit à la précipitation d'un aluminophosphate de calcium amorphe au détriment de la brushite ;
- lorsque la solution de gâchage contient simultanément de l'aluminium (à  $2.5 \text{ mol/L}$ ) et du bore (à  $0.2 \text{ mol/L}$ ), la phase phosphatée amorphe est un boroaluminophosphate de calcium amorphe qui comporte deux environnements pour le phosphore et dans lequel l'aluminium et le bore sont en coordinence 6 et 4 respectivement.

La structure de la phase amorphe reste à élucider. Sa synthèse par coprécipitation, ou son isolement par dissolution sélective des autres phases présentes dans la pâte de ciment, pourraient permettre d'en faciliter l'étude.

## **2. Etude des potentialités du ciment brushitique pour son application en tant qu'adsorbant minéral du strontium en colonne**

### **✚ Comment contribuent les différentes phases du liant brushitique à la rétention du strontium ?**

Les pâtes de ciment brushitiques sont polyphasiques. Des essais de sorption en batch sur phases pures (brushite, wollastonite) et pâtes de ciment ont montré que la brushite n'est pas la seule phase impliquée dans la rétention du strontium. La sorption sur la wollastonite reste très limitée à faible concentration en strontium. En revanche, l'aluminophosphate joue un rôle important qui pourrait être lié au moins en partie à sa grande surface spécifique. Il apparaît donc que la concentration en aluminium de la solution de gâchage est un paramètre clé de la formulation. Cette concentration affecte non seulement les propriétés physico-chimiques du matériau formé (assemblage minéralogique, microstructure, résistances mécaniques...) mais aussi ses propriétés de rétention du strontium. Les meilleures performances de piégeage ont été obtenues pour la pâte gâchée avec la solution la plus riche en aluminium ( $2.5 \text{ mol/L}$ ) : la cinétique de piégeage est accélérée et l'affinité du strontium pour le matériau est accrue, ce qui se traduit par l'augmentation du coefficient de distribution  $R_d$  du strontium.

En revanche, le bore ne semble pas jouer de rôle important dans le piégeage, mais sa présence reste indispensable pour ralentir la prise du matériau qui serait sinon trop rapide pour une application industrielle. La formulation finalement retenue, référencée « P9M Al2.5M B0.2M », est récapitulée dans le Tableau 58. Son coefficient de rétention  $R_d$  ( $5700 \pm 600 \text{ mL/g}$ ) est augmenté d'un facteur 2.4 par rapport à la pâte commerciale servant de référence avant la réalisation de ce travail ( $R_d = 2400 \pm 200 \text{ mL/g}$ ). Cependant, le piégeage du strontium est peu sélectif du strontium en présence de cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). La présence de sodium s'est avérée moins pénalisante.



Tableau 58. Formulation de la pâte de ciment optimisée "P9M Al2.5M B0.2M"

Phase solide	Phase liquide	Paramètre de formulation
	$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 9 \text{ mol/L}$	
Wollastonite (Sulitec)	$[\text{Al}] = 2.5 \text{ mol/L}$ $[\text{B}] = 0.2 \text{ mol/L}$	rapport liquide/solide = 0.76 mL/g

Les propriétés de rétention de la phase aluminophosphate amorphe n'ont pu être évaluées que de façon indirecte, par comparaison des résultats obtenus sur les pâtes de ciment ainsi que sur trois de leurs composantes (wollastonite, brushite et silice). La détermination directe de ses propriétés de rétention passerait d'abord par la synthèse de cette phase ou son isolement de la pâte de ciment par dissolution sélective des autres constituants. Dans cette perspective, quelques essais préliminaires réalisés au cours de ce travail ont montré l'intérêt d'une double attaque à l'acide nitrique (dissolution de la brushite) et à l'acide salicylique (dissolution de la wollastonite résiduelle).

#### ✚ Quels sont les mécanismes mis en jeu ?

Pour toutes les pâtes de ciment brushitique étudiées ainsi que pour la wollastonite, deux mécanismes de piégeage ont été mis en évidence en fonction de la concentration initiale de strontium en solution : de l'échange cationique ( $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ ) à faible concentration en strontium, et la précipitation de cristaux sous forme de plaquettes à base hexagonale contenant du strontium, du calcium et du phosphore dans le domaine des fortes concentrations initiales de strontium. Dans le cas de la brushite, l'échange d'ions est insuffisant pour expliquer la rétention du strontium à faible concentration. Un mécanisme complémentaire de coprécipitation de surface, déjà décrit dans la littérature pour certains cations métalliques comme le cuivre ou le cadmium, pourrait également intervenir dans le cas du strontium.

La nature du phosphate mixte de calcium et de strontium formé à forte concentration en strontium reste à élucider. Il pourrait être intéressant de tenter de le synthétiser spécifiquement par coprécipitation en ajoutant des solutions de nitrate de strontium et de nitrate de calcium à une solution de phosphates alcalins.

#### ✚ La pâte de ciment brushitique est-elle stable sous irradiation électronique ?

L'augmentation de la sélectivité des adsorbants utilisés pour la décontamination d'effluents soulève la question de leur stabilité sous irradiation. La dose intégrée par ces matériaux augmente en effet avec la concentration des radionucléides qu'ils piègent, et pourrait atteindre, pour un dimensionnement typique de colonne de décontamination, des valeurs de l'ordre du GGy. En première approche, ce travail a été focalisé sur le comportement de la brushite sous irradiation électronique jusqu'à une dose

de 5.5 GGy. Cette phase subit une amorphisation progressive, mise en évidence par diffraction des rayons X, et conduit à la formation d'un pyrophosphate de calcium amorphe identifié par spectroscopie Raman et RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$ . En complément, des caractérisations par RMN du  $^1\text{H}$  montrent que la transformation de la brushite s'effectue par déprotonation et dimérisation de ses tétraèdres  $\text{HPO}_4$ , sans formation de monétite ( $\text{CaHPO}_4$ ), ce qui constitue une différence marquante par rapport à son processus de dégradation thermique. La transformation de la brushite en pyrophosphate de calcium amorphe n'aurait pas nécessairement d'effet néfaste sur le piégeage du strontium. Des essais de sorption menés sur un pyrophosphate de calcium amorphe de synthèse montrent en effet que celui-ci possède un coefficient de distribution du strontium environ 14 fois supérieur à celui de la brushite, ce qui pourrait être lié au moins en partie à sa grande surface spécifique.

De nombreuses questions restent posées à l'issue de ces irradiations, telles que l'influence du flux et de l'énergie des électrons sur les résultats obtenus. Pour mieux comprendre le processus de transformation de la brushite, il serait également intéressant de compléter les caractérisations des échantillons post-irradiation. La résonance paramagnétique électronique (RPE) pourrait permettre de mettre en évidence les défauts électroniques créés lors de l'irradiation. La spectroscopie infrarouge et l'utilisation de la séquence CRAMPS en RMN du  $^1\text{H}$  [241] pourraient fournir des indications sur le devenir des 2 molécules d'eau dans la structure de la brushite. Enfin, l'origine de la sensibilité à l'irradiation du proton acide dans cette structure reste à élucider. Toutes ces questions rejoignent la problématique plus générale de la stabilité et des mécanismes d'endommagement des hydroxydes ou composés lamellaires hydratés sous irradiation, avec ou sans production de dihydrogène. Une perspective qui se dégage à moyen terme est de mieux comprendre le rôle des groupements hydroxyle vis-à-vis de la stabilité de ces composés soumis à diverses sollicitations (pression, température, irradiation). Enfin, sur un plan plus opérationnel, il serait également pertinent de procéder à l'irradiation électronique de la pâte de ciment brushitique optimisée afin d'étudier le devenir de la phase aluminophosphate amorphe qui joue un rôle déterminant dans les processus de rétention du strontium.

 **Comment se classe la pâte de ciment brushitique par rapport aux autres adsorbants minéraux connus du strontium ?**

La cinétique de piégeage du strontium par la pâte de ciment optimisée « P9M Al2.5M B0.2M » s'avère plus lente que celles de la zéolithe A et du nonatitanate de sodium qui comptent parmi les sorbants les plus efficaces du strontium. Néanmoins, les essais ont été conduits avec des poudres de granulométrie plus grossière ( $d < 80 \mu\text{m}$ ) que celle des adsorbants usuels ( $d < 10 \mu\text{m}$ ). Il serait donc intéressant de reprendre l'étude cinétique avec des pâtes de ciment broyées plus finement.

A pH neutre ou basique, les valeurs de coefficients de distribution  $R_d$  reportés dans la littérature pour la zéolithe A et le nonatitanate de sodium sont supérieures à la valeur de  $R_d$  mesurée sur la pâte de ciment optimisée dans les mêmes conditions de pH (5700 mL/g pour le ciment brushitique vs

$R_d > 10000$  mL/g pour les sorbants usuels). Il est à noter toutefois que pour les sorbants classiques, ces valeurs de  $R_d$  ont été mesurées pour des concentrations traces de strontium radioactif  $^{90}\text{Sr}$ , de l'ordre du ng/L. Pour que la comparaison soit pertinente, il faudrait réaliser des essais de sorption en présence de traces de strontium radioactif  $^{90}\text{Sr}$  pour évaluer le potentiel de la pâte de ciment brushitique dans des conditions plus représentatives des effluents réels à décontaminer.

Les principaux atouts de la pâte de ciment brushitique demeurent son faible coût et sa facilité d'élaboration, qui pourraient autoriser l'augmentation de la masse de sorbant à mettre en œuvre pour décontaminer un effluent afin de compenser des performances de piégeage un peu inférieures à celles du nonatitanate et de la zéolithe A. Par ailleurs, un aspect important dans l'utilisation d'un adsorbant est sa possibilité de mise en forme pour une utilisation en colonne. Les poudres broyées finement sont proscrites car elles entraîneraient des pertes de charge trop importantes. Des mousses à porosité contrôlée et ouverte peuvent être facilement formulées à partir d'une pâte de ciment brushitique (*Figure 154*). L'agent porogène est un filler calcaire dont la décomposition dans la solution acide de gâchage produit du dioxyde de carbone. La taille des bulles formées dans la pâte peut par ailleurs être contrôlée par ajout d'un tensioactif judicieusement choisi. Une caractérisation plus précise du réseau poreux multi-échelles de ces matériaux pourrait être réalisée en fonction des paramètres de formulation adoptés.



Figure 154. Mise en forme de mousses à base de ciment brushitique et à porosité contrôlée pour la décontamination d'effluents radioactifs

### 3. Etude des potentialités du ciment brushitique pour son application en tant que matrice de conditionnement

Dans le cadre de cette thèse, les performances d'immobilisation du strontium dans des monolithes à base de ciment brushitique ont été évaluées en réalisant des essais de lixiviation par l'eau pure. Deux formulations ont été comparées : la pâte commerciale « PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M » et la pâte de ciment optimisée « P9M Al2.5M B0.2M ».

✚ Les pâtes de ciment brushitique permettent-elles un bon confinement du strontium ?

Les deux pâtes de ciment brushitique étudiées présentent des performances de confinement du strontium très intéressantes dans la mesure où les coefficients de diffusion apparents  $D_a$  du strontium obtenus sur ces matériaux sont inférieurs d'au moins 3 ordres de grandeur aux valeurs communément rapportées pour des pâtes de ciment Portland. Par ailleurs, la pâte de ciment optimisée, caractérisée par une teneur accrue en aluminium et l'absence de zinc, conduit à une rétention du strontium légèrement supérieure à celles de la pâte commerciale.

✚ Quels sont les mécanismes qui régissent le comportement à la lixiviation du Sr contenu dans ces matrices ?

Pour les deux matériaux étudiés, la modélisation de l'évolution de la fraction cumulée de strontium lixiviée en fonction du temps montre que deux mécanismes sont cinétiquement limitants : les phénomènes d'échange de surface, qui prédominent le premier jour, et la diffusion des espèces dans le réseau poreux.

Par ailleurs, l'analyse des solides en fin d'essai montre une dissolution partielle de la brushite, sur une épaisseur comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ . La re-précipitation d'une faible quantité d'hydroxyapatite déficiente en calcium nanocristallisée est par ailleurs mise en évidence à la surface de l'échantillon de pâte de ciment commerciale.

Dans la suite de cette étude, il serait intéressant de poursuivre les essais de lixiviation sur une durée supérieure à 3 mois afin de déterminer si :

- la précipitation d'hydroxyapatite (CDHA) se produit également dans le cas de la pâte optimisée,
- ce processus est susceptible de ralentir la lixiviation du strontium en fermant la porosité du matériau .

Enfin, il conviendrait d'étudier l'influence de la composition de la solution lixivante sur les propriétés de rétention observées. Le cas d'une solution alcaline représentative de la solution interstitielle des bétons conventionnels serait intéressant dans la mesure où la matrice de conditionnement brushitique pourrait se retrouver à proximité de ce type de matériau dans un site de stockage de déchets nucléaires.

✚ Quels sont les mécanismes d'endommagement d'une pâte de ciment brushitique ou de ses phases constitutives, en particulier la brushite, sous irradiation gamma ?

La dose intégrée par une matrice de conditionnement de déchets de faible ou moyenne activité pendant sa période de stockage est généralement de l'ordre du MGy. Une pâte de ciment brushitique commerciale ainsi qu'un échantillon de brushite ont donc été soumis à une irradiation gamma externe

jusqu'à l'atteinte d'une dose cumulée de 1 MGy. Le seul effet notable de l'irradiation est une radiolyse de l'eau conduisant à un dégagement de dihydrogène. Dans le cas de la pâte de ciment, le rendement de production radiolytique du dihydrogène  $G(\text{H}_2)$  est comparable à celui des matrices de conditionnement silico-calciques ou des géopolymères. Dans le cas de la brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la valeur de  $G(\text{H}_2)$  mesurée est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le monocarboaluminate de calcium ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Ces deux phases sont caractérisées par la présence d'eau moléculaire de cristallisation qui serait plus radiolysable que les groupements hydroxyle présents dans d'autres types d'hydrates cimentaires tels que la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , la gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ou la katoite ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ).

D'un point de vue structural, la brushite et la pâte de ciment brushitique conservent une bonne tenue sous irradiation gamma et ne présentent aucune évolution minéralogique à la dose maximale étudiée.

Ces résultats augurent donc bien du comportement sous irradiation d'une matrice de conditionnement à base de ciment brushitique. Une perspective à ce travail serait de conforter les résultats obtenus en irradiant la pâte de ciment de formulation optimisée « P9M Al2.5M B0.2M ».



## Annexes





### Annexe 1 : ordre de grandeur des doses intégrées par les colonnes d'adsorbants minéraux utilisées pour la décontamination en $^{90}\text{Sr}$ d'effluents radioactifs

Une colonne d'adsorbant s'apparente typiquement à un cylindre de 40 cm de hauteur et 5 cm de diamètre, soit un volume total de  $785.4 \text{ cm}^3$  (Figure 155). En considérant une densité de l'ordre de 1kg pour 1L de matériau, la masse de la colonne est égale à 785.4 g.

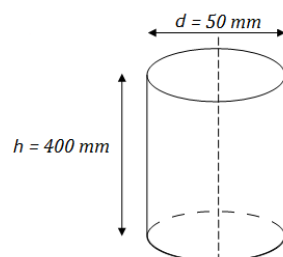


Figure 155. Dimensions d'une colonne d'adsorbant

L'activité moyenne ( $A_{\text{moy}}(\text{ads})$ ) d'une colonne d'adsorbant à la fin de sa durée d'utilisation peut atteindre jusqu'à  $0.5 \text{ TBq/kg}$  [21]. En faisant l'hypothèse que l'activité est répartie de façon homogène dans la cartouche, il est possible d'estimer l'activité totale déposée sur le volume de la cartouche  $A_{\text{tot}}(\text{ads})$  (en TBq) selon l'équation suivante (Eq (Annexe 1.1)):

$$A_{\text{tot}}(\text{ads}) = A_{\text{moy}}(\text{ads}) \times \text{masse de la colonne d'adsorbant en kg} \quad \text{Eq (Annexe 1.1)}$$

Ainsi  $A_{\text{tot}}(\text{ads})$  est de l'ordre de  $0.4 \text{ TBq}$ .

Connaissant l'énergie totale émise par une désintégration du  $^{90}\text{Sr}$  ( $\sim 2826 \text{ keV/Bq}$ ) [1], il est possible d'estimer la puissance totale émise  $P_{\text{tot}}(\text{ads})$  par l'adsorbant en Watt ou en J/s, selon l'équation (Eq (Annexe 1.2)):

$$P_{\text{tot}}(\text{ads}) = \text{Energie totale émise par désintégration du } ^{90}\text{Sr} \times A_{\text{tot}}(\text{ads}) \quad \text{Eq (Annexe 1.2)}$$

$P_{\text{tot}}(\text{ads})$  est de l'ordre de  $0.17 \text{ J/s}$ .

L'activité émise par la colonne à un temps donné  $A(t)$  s'exprime comme suit (Eq (Annexe 1.3)) :

$$A(t) = A_{\text{tot}}(\text{ads}) \times e^{-\lambda t} \quad \text{Eq (Annexe 1.3)}$$

Où  $\lambda = \ln(2)/t_{1/2}$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) est la constante de radioactivité du strontium.

L'activité  $A(t)$  a donc été calculée à 10 ans, à  $t_{1/2}$  ( $\sim 29$  ans pour  $^{90}\text{Sr}$ ), à  $2 t_{1/2}$  (58 ans), à  $5 t_{1/2}$  (145 ans), à  $7 t_{1/2}$  (203 ans) et à 300 ans. Les puissances émises à ces échéances (en J/s) ont également été calculées suivant l'équation (Eq (Annexe 1.4)). La Figure 156 présente l'évolution de la puissance émise au cours du temps.

$$P(t) = \text{Energie totale émise par désintégration du } ^{90}\text{Sr} \times A(t) \quad \text{Eq (Annexe 1.4)}$$

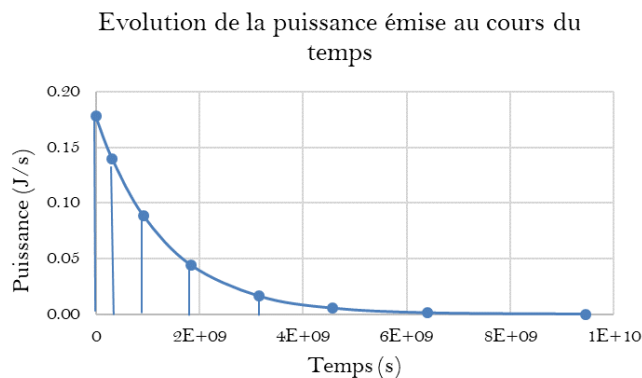


Figure 156. Evolution de la puissance émise par la colonne d'adsorbant au cours du temps

L'intégration de la puissance émise au cours du temps (ici par simple méthode des trapèzes) permet d'estimer l'énergie émise par la colonne à une échéance de temps donnée en J (Eq (Annexe 1.5)) :

$$\text{Energie émise (t)} = P(t) \times \text{temps} \quad \text{Eq (Annexe 1.5)}$$

En faisant l'hypothèse que l'énergie émise par le matériau est équivalente à l'énergie absorbée (Eq (Annexe 1.6)), il est possible d'estimer les doses absorbées par le matériau (en Gy = J/kg) aux différentes échéances considérées selon l'équation (Eq (Annexe 1.7)) :

$$\text{Energie émise (t)} = \text{Energie absorbée (t)} \quad \text{Eq (Annexe 1.6)}$$

$$\text{Dose} = \text{Energie absorbée} / \text{masse du matériau} \quad \text{Eq (Annexe 1.7)}$$

Le Tableau 59 donne les valeurs de doses absorbées cumulées obtenues par ce calcul aux différentes échéances considérées.

Tableau 59. Doses typiques reçues par des colonnes d'adsorbants minéraux du strontium-90

Échéance	Dose cumulée (GGy)
10 ans	0.06
29 ans	0.21
58 ans	0.44
100 ans	0.72
145 ans	1.02
203 ans	1.35
300 ans	1.68

## Annexe 2 : Structure des principaux hydrates d'une pâte de ciment Portland

### ➤ Les C-S-H

Les C-S-H constituent la phase liante d'une pâte de ciment Portland. Ils sont composés de particules nanométriques, agrégées les unes aux autres, dont les dimensions typiques sont de l'ordre de  $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$  [242] et qui présentent une structure lamellaire.

Le feuillet est constitué d'une couche d'ions calcium intercalée entre des chaînes linéaires de silicates. La structure des chaînes a été largement étudiée par RMN du  $^{29}\text{Si}$ . Les chaînes linéaires de silicates sont parallèles aux plans calcium. Elles sont constituées par un motif de trois tétraèdres de silice, appelé 'dreierket' [243], qui se répète (*Figure 157*) [244]. Deux des tétraèdres du motif partagent deux de leurs atomes d'oxygène avec le plan calcium, le troisième tétraèdre reliant le dimère de silicate au dimère de silicate du motif suivant. Il est dit « pontant ». L'interfeuillet est composé par des molécules d'eau et des ions calcium lorsque le rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  est supérieur à 0.66.

La longueur des chaînes de silicates des C-S-H varie avec les conditions imposées, en particulier avec la concentration en hydroxyde de calcium de la solution d'équilibre [245, 246]. Elle tend à diminuer, du pentamère au dimère, lorsque cette concentration augmente.

La stœchiométrie, définie par les rapports  $\text{Ca}/\text{Si}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ , dépend de plusieurs facteurs, tels que la température et la concentration en calcium et silicium en solution [247]. Plus la concentration en calcium est importante (ou plus celle du silicium est faible), plus le rapport  $\text{Ca}/\text{Si}$  des C-S-H est élevé (*Figure 158*).

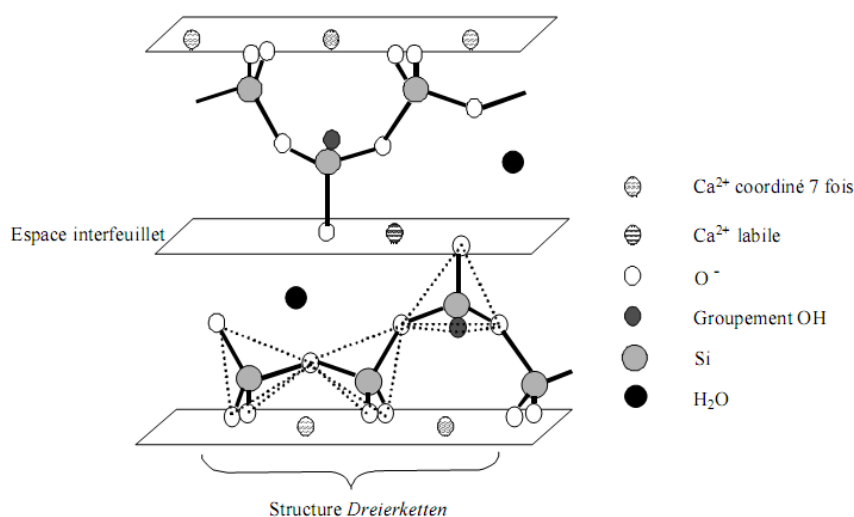


Figure 157. Représentation de la structure "dreierketten" des C-S-H [244]

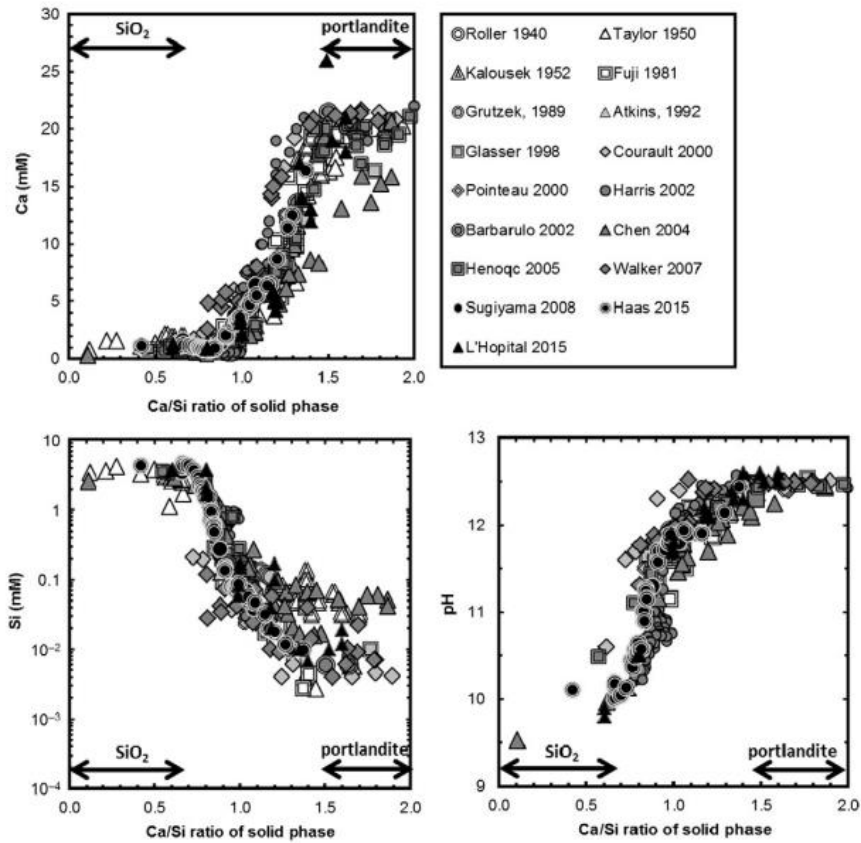


Figure 158. Evolution du rapport CaO/SiO<sub>2</sub> des C-S-H en fonction de la concentration en calcium et silicium [247]

Ce rapport reste toutefois compris entre 0.7 et 1.7, ces deux bornes étant respectivement imposées par la solubilité de la silice amorphe et de la portlandite [247]. Ces variations importantes du rapport Ca/Si peuvent être décrites, d'une part, par l'existence de trois C-S-H qui ont une solubilité propre ( $\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_5\text{O}_{16}$ ,  $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_6(\text{HSi}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2$ ) (Figure 159) et, d'autre part, par l'adsorption ou la désorption de calcium et de silicium sur la surface de ces C-S-H (Figure 160).

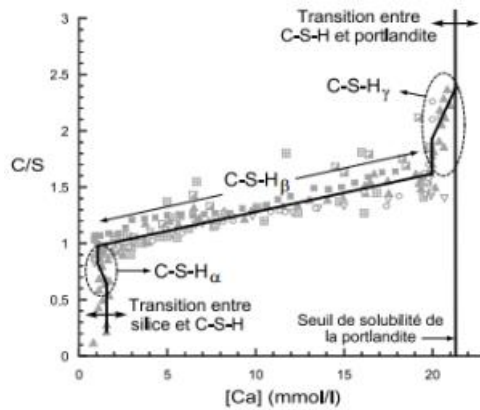


Figure 159. Evolution de la stoechiométrie des C-S-H en fonction de la concentration en calcium [244, 246]

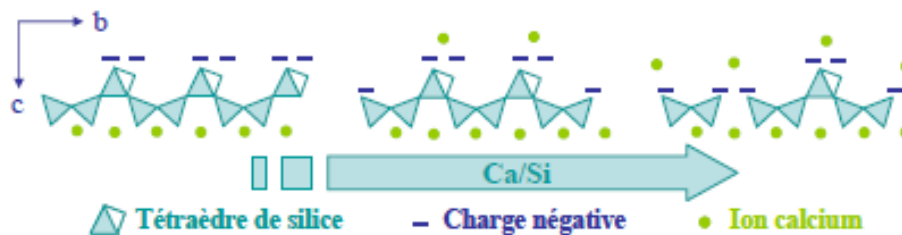


Figure 160. Evolution de la structure des C-S-H en fonction du rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  [243]

Du fait de la petite taille des particules qui les composent, les C-S-H possèdent une surface spécifique très élevée (de l'ordre de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [248]. En conséquence, les propriétés physico-chimiques de la surface sont aussi importantes, sinon plus, que les propriétés du volume. La principale caractéristique des C-S-H est qu'ils portent une forte densité de charges électriques de surface. En effet, les tétraèdres de silicates comportent un oxygène à chacun de leur sommet. Si ces oxygènes ne sont pas engagés pour connecter deux tétraèdres ou pour coordiner un ion calcium, ils sont liés à des protons et forment des groupes silanols  $> \text{Si-OH}$  qui possèdent la propriété de s'ioniser en milieu basique ( $> \text{Si-OH} + \text{OH}^- \rightarrow > \text{SiO}^- + \text{H}_2\text{O}$ ). La densité de sites  $> \text{Si-OH}$  à la surface est fixée par la structure ( $4.8 \text{ sites}/\text{nm}^2$ ) [249]. A pH élevé, comme c'est le cas dans la pâte de ciment, la plupart des sites sont ionisés, ce qui conduit à une densité de charges de surface parmi les plus élevées des minéraux. Celle-ci est à l'origine de la cohésion du ciment et joue un rôle important dans l'interaction des espèces ioniques avec la surface [250].

#### ➤ La portlandite

La portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  possède une structure en feuillets (*Figure 161*). Chaque atome de calcium est situé au centre d'un octaèdre formé par des groupements hydroxyle. En raison de la grande taille des cristaux, la portlandite possède une faible surface spécifique. Sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de  $22 \text{ mmol/l}$  à  $25^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à un pH de 12.6. La portlandite est la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée. Par son équilibre de solubilité, elle maintient le pH élevé de la solution interstitielle.

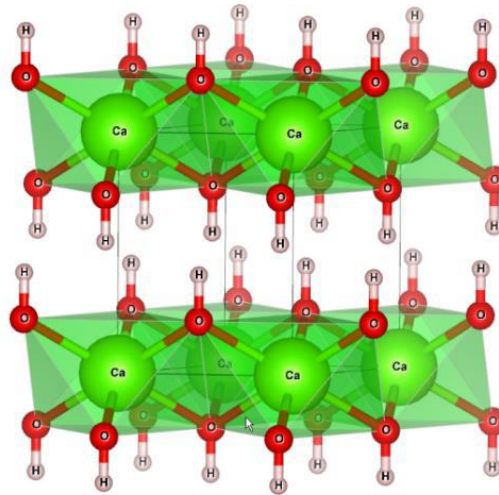


Figure 161. Structure cristallographique de la portlandite représentée à l'aide du logiciel VESTA

➤ Les aluminates de calcium hydratés

Les principaux aluminates de calcium hydratés observés dans une pâte de ciment hydratée appartiennent à trois familles de minéraux.

1/ Les phases AFt (pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - trisubstituées), de formule générale  $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]X_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , où X désigne un anion monovalent ou un demi-anion divalent, dont le principal représentant est l'ettringite ( $X = \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ ). Celle-ci est facilement reconnaissable par sa structure aciculaire à base hexagonale (en forme d'aiguille). Sur le plan cristallographique, les atomes de calcium sont coordonnés par huit atomes d'oxygène, provenant à parts égales des molécules d'eau et des groupements hydroxyle. Les atomes d'aluminium sont en coordination octaédrique avec des atomes d'oxygène des groupements hydroxyle. Ces octaèdres s'empilent par les arêtes le long de l'axe c avec trois polyèdres de calcium pour former des colonnes de formule empirique  $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  (Figure 162). Les canaux entre les colonnes contiennent trois ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  et deux molécules d'eau. Les sulfates adoptent deux orientation possibles « up - down » le long de l'axe c de façon ordonnée.

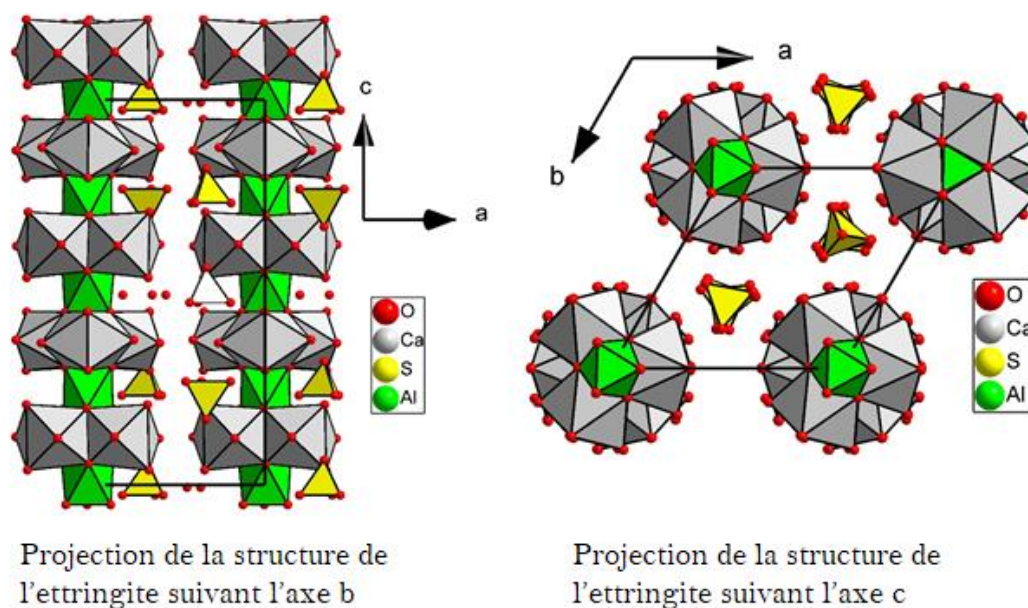


Figure 162. Structure cristallographique de l'ettringite (représentée à l'aide du logiciel VESTA)

2/ Les phases AFm (pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - monosubstituées), de formule générale  $[\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6]\text{X}, n\text{H}_2\text{O}$  où X est un anion monovalent ( $\text{OH}^-$ , ...) ou un demi-anion divalent ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ...). Les principales phases AFm rencontrées dans les pâtes de ciment Portland hydratées sont le monosulfoaluminate ( $\text{X} = \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ ), le monocarboaluminate ( $\text{X} = \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$ ) et l'hémicarboaluminate de calcium hydraté ( $\text{X} = \frac{1}{2} \text{OH}^-$ ,  $\frac{1}{4} \text{SO}_4^{2-}$ ). Ces phases se présentent sous la forme de fines plaquettes hexagonales avec un clivage marqué selon le plan de base. Ils possèdent une structure en feuillets qui dérive de celle de la portlandite par remplacement d'un atome de calcium sur trois par un atome d'aluminium (*Figure 163*), ce qui a pour conséquences :

- une distorsion des feuillets du fait de la grande différence de taille des cations  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0.99 \text{ \AA}$ ) et  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0.51 \text{ \AA}$ ), les atomes de calcium se décalant alternativement à environ  $\pm 0.5 \text{ \AA}$  du plan défini par les atomes d'aluminium ;
- l'apparition d'une charge positive à l'intérieur des feuillets à chaque substitution d'un cation divalent par un cation trivalent, compensée par la présence d'anions dans l'espace interfoliaire,
- la présence de molécules d'eau peu liées à la structure dans l'espace interfoliaire créé par l'intercalation d'anions,
- la création d'une surstructure par rapport à la maille hexagonale de la portlandite, avec un paramètre de maille  $a \sqrt{3}$  fois supérieur à celui de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

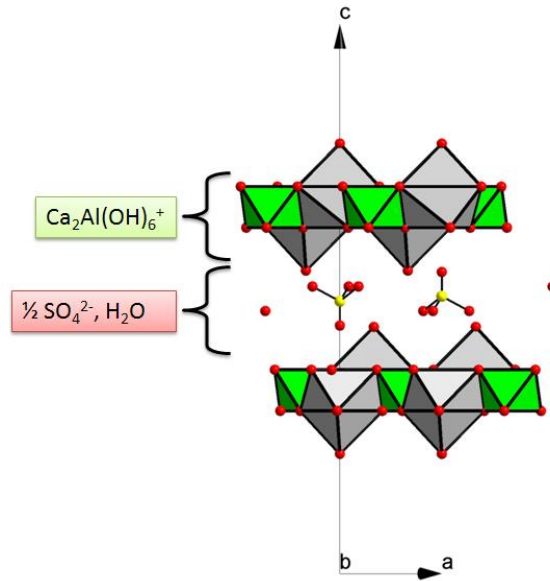


Figure 163. Structure du monosulfoaluminat (projection selon la direction  $[010]$ ). En vert, les polyèdres en Al, en gris les polyèdres de coordination de Ca et en rouge les atomes d'oxygène et en jaune les atomes de soufre – représentée sous le logiciel VESTA

3/ Les hydrogrenats de formule générale  $[\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}]$ , dont la présence est plus rare dans les pâtes de ciment durcies, mais néanmoins rapportée en l'absence de calcite dans le ciment [251]. Ils forment une solution solide entre 4 pôles ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  et  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ). La série  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  est appelée hydrogrossulaire. Plus précisément, les dénominations katoïte et hibschite sont utilisées selon que le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est inférieur ou supérieur à 1.5 [252]. La structure cristalline, cubique, est proche de celle du grenat ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ) (Figure 164), les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  étant, en première approximation, remplacés par des tétraèdre d' $(\text{OH})_4$ .

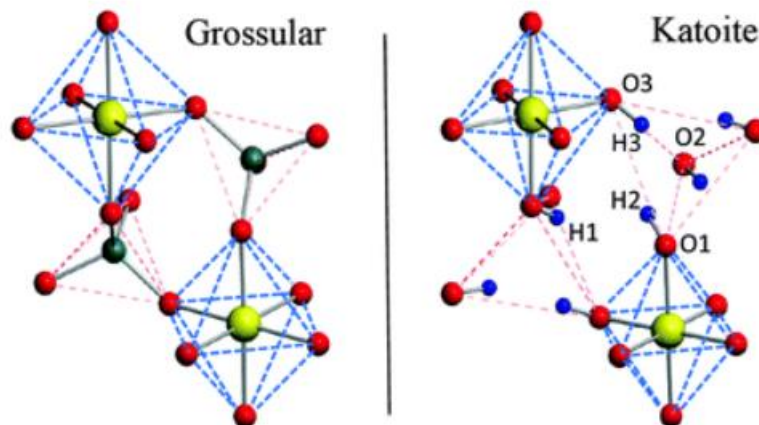


Figure 164. Représentation partielle de la structure du grenat  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  (gauche) et de la katoïte  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  (droite) (O en rouge, Si en vert, Al en jaune, H en bleu – les atomes de calcium ne sont pas représentés) [253]



### Annexe 3 : Analyses structurales et quantification des mélanges de phases par DRX

Les analyses structurales ont été réalisées à partir d'affinements structuraux des diffractogrammes de RX par la méthode de Rietveld [254] à l'aide du logiciel TOPAS (Bruker-AXS ; V6, 2016). Les diagrammes de diffraction sont simulés en calculant les intensités  $y_{ci}$  en chaque point  $i$  du diagramme selon l'équation (Eq (Annexe 3.1)) :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} \sum_{k=k1}^{k2} j_{\Phi k} \cdot Lp_{\Phi k} \cdot O_{\Phi k} \cdot M \cdot |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k} \quad \text{Eq (Annexe 3.1)}$$

avec :

$y_{ci}$	intensité calculée au point $i$
$y_{bi}$	intensité du fond continu au point $i$
$\Phi$	indexe les phases de l'échantillon
$k$	indexe les réflexions contribuant au point $i$
$S_{\Phi}$	facteur d'échelle proportionnel au ratio de la phase $\Phi$
$j_k$	multiplicité de la $k$ ème réflexion
$Lp_k$	facteur de Lorentz (polarisation) de la $k$ ème réflexion
$O_k$	correction d'orientation préférentielle de la $k$ ème réflexion
$M$	terme de correction d'absorption
$ F_k $	module du facteur de structure de la $k$ ème réflexion
$\Omega_{ik}$	fonction de profil de la $k$ ème réflexion, calculée au point $i$

Les intensités calculées  $y_{ci}$  sont ensuite ajustées aux intensités mesurées  $y_i$  par la méthode des moindres carrés (Eq (Annexe 3.2)) :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{c_i})^2 \quad \text{Eq (Annexe 3.2)}$$

avec  $M$  la fonction à minimiser pendant l'affinement Rietveld.

#### ➤ Dosage de phase(s) amorphe(s) :

Deux méthodes ont été utilisées : une méthode indirecte par la méthode de Rietveld, ici la méthode de l'étalon interne, et la méthode directe ou « single peak method » de Madsen [255] (sans modélisation du diagramme), directement à partir du signal amorphe.

- Méthode de l'étalon interne : comme mentionné précédemment, la quantification des phases présentes dans les pâtes de ciment brushitique a été réalisée par la méthode de l'étalon interne qui consiste à calculer les concentrations absolues des phases cristallines à l'aide d'une poudre étalon (le silicium dans cette étude), pour estimer par différence la teneur totale en phase(s) amorphe(s) (Eq (Annexe 3.3)).

$$W_{amorphous} = 1 - \sum_{j=1}^n W_{\alpha(abs)} \quad \text{Eq (Annexe 3.3)}$$

avec :

$W_{amorphous}$  le pourcentage massique total de phase(s) amorphe(s) dans l'échantillon et  $W_{\alpha(abs)}$  le pourcentage massique de la phase cristalline  $\alpha$ .

- Méthode directe : Pour la quantification du pyrophosphate de calcium amorphe, la méthode « single peak » décrite par Madsen *et al.* (2011) a été utilisée [255]. Cette méthode se base sur les mesures des hauteurs nettes du pic amorphe, c'est-à-dire des hauteurs brutes (intensités brutes du diagramme) dans un domaine angulaire (**zone 2**, *Figure 165*) ne présentant que le signal du pyrophosphate amorphe (sans interférences avec les phases cristallines et proche du maximum de la bosse amorphe) ; ces hauteurs nettes sont ensuite soustraites des intensités de la ligne de base dans ce même domaine (**zone 2**). La ligne de base dans la **zone 2** est estimée à l'aide de la pente (« slope ») de la ligne de base préalablement déterminée sur un échantillon 100% cristallisé (brushite vierge). Cette dernière est déterminée entre les points de la **zone 1** ne présentant que le signal du fond (avec le moins d'interférence avec le signal amorphe et cristallin) et les points de la **zone 2** définie.

Une **courbe de calibration** doit être faite pour avoir la relation entre la hauteur nette et le pourcentage massique de la phase amorphe. On peut alors relier chaque hauteur nette à un taux d'amorphe.

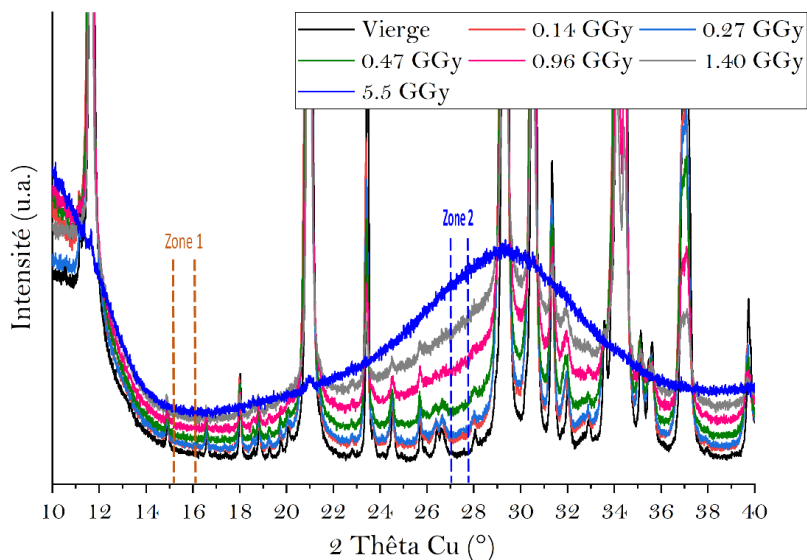


Figure 165. Zone 1 (entre 15.2° et 16.2°) et 2 (entre 26.9 et 27.9°) choisies pour l'application de la méthode « single peak »

Annexe 4 : Compositions des solutions récupérées après les essais d'isothermes de sorption à 10 g/L pour les différents matériaux étudiés

➤ Pâte de ciment « P9M Al2.5M B0.2M »

Tableau 60. Composition des solutions récupérées à l'issue de l'essai de sorption (S/L = 10 g/L) pour la pâte « P9M Al2.5M B0.2M »

[Ca] liquide (mmol/L)	[P] liquide (mmol/L)	[Al] liquide (mmol/L)	[Si] liquide (mmol/L)	[B] liquide (mmol/L)
0.80	0.83	0.01	1.72	0.56
0.96	0.79	0.01	1.74	0.48
1.01	0.74	0.01	1.70	0.45
1.17	0.68	0.02	1.70	0.43
1.35	0.58	0.00	1.78	0.44
1.68	0.51	0.01	1.75	0.42
2.35	0.40	0.01	1.73	0.40
3.39	0.34	0.01	1.77	0.39
3.73	0.33	0.00	1.76	0.40
4.92	0.32	0.15	1.81	0.60
6.01	0.28	0.08	1.78	0.60

➤ Pâte de ciment « P9M Al2.5M »

Tableau 61. Composition des solutions récupérées à l'issue de l'essai de sorption (S/L = 10 g/L) pour la pâte « P9M Al2.5M »

[Ca] liquide (mmol/L)	[P] liquide (mmol/L)	[Al] liquide (mmol/L)	[Si] liquide (mmol/L)
0.76	0.73	0.00	1.78
0.82	0.69	0.00	1.76
0.89	0.65	0.00	1.72
1.04	0.58	-0.01	1.72
1.18	0.49	0.00	1.79
1.52	0.42	0.00	1.76
2.22	0.32	0.00	1.75
3.19	0.26	0.00	1.78
3.55	0.24	0.00	1.81
4.65	0.27	0.00	1.87
5.46	0.21	0.00	1.69

➤ Pâte de ciment « P9M B0.2M »

Tableau 62. Composition des solutions récupérées à l'issue de l'essai de sorption (S/L = 10 g/L) pour la pâte « P9M B0.2M »

[Ca] liquide (mmol/L)	[P] liquide (mmol/L)	[Si] liquide (mmol/L)	[B] liquide (mmol/L)
0.40	0.40	2.45	0.45
0.44	0.34	2.49	0.44
0.48	0.26	2.48	0.42
0.57	0.11	2.22	0.37
0.63	0.09	2.07	0.34
0.76	0.07	2.07	0.34
1.77	0.06	2.20	0.41
3.22	0.08	2.31	0.45
3.69	0.10	2.36	0.47
4.78	0.14	2.23	0.06
5.37	0.17	2.19	0.06

## ➤ Pâte commerciale « PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M »

Tableau 63. Composition des solutions récupérées à l'issue de l'essai de sorption (S/L = 10 g/L) pour la pâte « PC P9.3M Al1.6M Zn1.5M B0.6M »

[Ca] liquide (mmol/L)	[P] liquide (mmol/L)	[Al] liquide (mmol/L)	[Si] liquide (mmol/L)	[B] liquide (mmol/L)	[Zn] liquide (mmol/L)
0.84	1.06	0.00	1.51	0.73	0.00
0.87	0.97	0.01	1.48	0.68	0.00
0.92	0.92	0.00	1.48	0.67	-0.01
1.02	0.82	0.00	1.50	0.63	0.00
1.15	0.73	0.01	1.58	0.61	0.00
1.41	0.63	0.01	1.65	0.58	0.00
1.96	0.51	0.00	1.80	0.55	0.01
2.76	0.41	0.01	2.00	0.53	0.02
3.09	0.37	0.00	2.10	0.53	0.02
4.35	0.39	0.05	2.19	0.14	0.03
5.45	0.34	0.05	2.13	0.17	0.05

## ➤ Wollastonite

Tableau 64. Composition des solutions récupérées à l'issue de l'essai de sorption (S/L = 10 g/L) pour la wollastonite

[Ca] liquide (mmol/L)	[Si] liquide (mmol/L)
0.37	1.05
0.39	1.04
0.58	1.02
0.70	1.08
0.92	1.05
1.46	1.02
2.49	1.24
2.62	1.24

## ➤ Brushite

Tableau 65. Composition des solutions récupérées à l'issue de l'essai de sorption (S/L = 10 g/L) pour la brushite

[Ca] liquide (mmol/L)	[P] liquide (mmol/L)
0.46	2.24
0.45	2.18
0.50	2.06
0.53	2.00
0.58	1.92
0.69	1.88
0.93	1.91
1.04	1.97
1.36	2.07
2.10	2.15

## Annexe 5 : Paramètres de déconvolution des spectres RMN $^{31}\text{P}$ des échantillons de brushite irradiée

### ➤ Modélisation des spectres RMN $^{31}\text{P}$

Tableau 66. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la brushite irradiée à 0.014 GGy

	$\delta$ (ppm)	FHWM	G/L	Aire (%)
Brushite	1.52	0.52	0.35	90.2
Monétite	-0.30	1.00	0	0.4
Monétite	-1.35	0.55	0	0.6
Hydroxyapatite	3.20	0.80	0	0.4
MCPM	-4.38	0.55	0	0.3
MgHPO <sub>4</sub> amorphe	-2.52	0.50	0	0.3
Newberyite	-7.20	0.55	0	0.9
Phase non identifiée	3.91	0.80	0	0.2
Brushite	-0.60	4.00	1	2.4
Brushite	3.50	3.00	1	2.2
Pyrophosphate de calcium	-7.10	6.00	1	1.4

Tableau 67. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la brushite irradiée à 0.07 GGy

	$\delta$ (ppm)	FHWM	G/L	Aire (%)
Brushite	1.54	0.54	0.2	89.1
Monétite	-0.30	1.00	0	0.4
Monétite	-1.35	0.70	0	0.5
Hydroxyapatite	3.20	0.80	0	0.4
MCPM	-4.38	0.60	0	0.4
MgHPO <sub>4</sub> amorphe	-2.48	0.60	0	0.6
Newberyite	-7.18	0.55	0	0.8
Phase non identifiée	3.91	0.80	0	0.2
Brushite	-0.60	4.00	1	2.8
Brushite	3.50	3.00	1	2.3
Pyrophosphate de calcium	-7.10	6.00	1	2.2

Tableau 68. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la brushite irradiée à 0.27 GGy

	$\delta$ (ppm)	FHWM	G/L	Aire (%)
Brushite	1.54	0.61	0.2	84.1
Monétite	-0.30	1.00	0	0.2
Monétite	-1.35	0.80	0	0.4
Hydroxyapatite	3.20	0.80	0	0.3
MCPM	-4.38	0.70	0	0.3
MgHPO <sub>4</sub> amorphe	-2.48	0.70	0	0.4
Newberyite	-7.18	0.58	0	0.8
Phase non identifiée	3.91	0.80	0	0.2
Brushite	-0.60	4.00	1	4.1
Brushite	3.50	3.10	1	3.7
Pyrophosphate de calcium	-7.00	6.50	1	5.1

Tableau 69. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la brushite irradiée à 0.47 GGy

	$\delta$ (ppm)	FHWM	G/L	Aire (%)
Brushite	1.54	0.66	0.2	73.2
Monétite	-0.30	1.00	0	0.1
Monétite	-1.35	0.80	0	0.2
Hydroxyapatite	3.20	0.80	0	0.2
MCPM	-4.38	0.80	0	0.3
MgHPO <sub>4</sub> amorphe	-2.48	0.90	0	0.4
Newberyite	-7.18	0.60	0	0.5
Phase non identifiée	3.91	0.80	0	0.1
Brushite	-0.60	4.00	1	7.9
Brushite	3.35	3.50	1	4.5
Pyrophosphate de calcium	-6.90	6.50	1	12.1

Tableau 70. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la brushite irradiée à 0.96 GGy

	$\delta$ (ppm)	FHWM	G/L	Aire (%)
Brushite	1.53	0.72	0.2	52.3
Newberyite	-7.18	0.60	0	0.5
Brushite	-0.55	4.00	1	11.3
Brushite	3.30	3.87	1	7.8
Pyrophosphate de calcium	-6.90	7.10	1	27.9

Tableau 71. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la brushite irradiée à 1.4 GGy

	$\delta$ (ppm)	FHWM	G/L	Aire (%)
Brushite	1.52	0.71	0.1	31.8
Newberyite	-7.18	0.60	0	0.3
Brushite	-0.55	4.00	1	15.0
Brushite	3.30	3.87	1	11.1
Pyrophosphate de calcium	-7.00	7.10	1	41.6

Tableau 72. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la brushite irradiée à 1.8 GGy

	$\delta$ (ppm)	FHWM	G/L	Aire (%)
Brushite	1.51	0.71	0.1	26.1
Brushite	-0.50	4.83	1	16.2
Brushite	3.40	4.57	0.8	12.8
Pyrophosphate de calcium	-7.11	7.00	1	44.8

Tableau 73. Paramètres du modèle correspondant au spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la brushite irradiée à 5.5 GGy

	$\delta$ (ppm)	FHWM	G/L	Aire (%)
Brushite	1.51	0.71	0.1	0.6
Brushite	-0.30	5.40	1	16.1
Brushite	3.00	6.00	0.9	14.6
Pyrophosphate de calcium	-7.30	7.40	1	64.6
Polyphosphates ( $Q^2$ )	-18.00	12.00	1	3.8





## Références bibliographiques

- [1] **Sharma**, Uptake, transport, and remediation of strontium, in *Strontium Contamination in the Environment*, Pathak and Gupta, Eds. Springer, 2020.
- [2] **Pagis**, Le traitement des effluents de Fukushima, *Radioprotection*, vol. 47, 471–477, 2012.
- [3] **Stamoulis, Assimakopoulos, Ioannides, Johnson, and Soucacos**, Strontium-90 concentration measurements in human bones and teeth in Greece, *Science of the Total Environment*, vol. 229, 165–182, 1999.
- [4] **Nielsen**, The biological role of strontium, *Bone*, vol. 35, 583–588, 2004.
- [5] **Laniese**, Les ciments brushitiques à base de wollastonite - Réactivité, propriétés et application au traitement et au conditionnement d'effluents contaminés par du strontium, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2019.
- [6] **Alkhraisat, Rueda, and López Cabarcos**, Strontium ions substitution in brushite crystals: the role of strontium chloride, *Journal of Functional Biomaterials*, vol. 2, 31–38, 2011.
- [7] **Laniese, Cau Dit Coumes, Poulesquen, Bourchy, Mesbah, Le Saout, and Gaveau**, Setting and hardening process of a wollastonite-based brushite cement, *Cement and Concrete Research*, vol. 106, 65–76, 2018.
- [8] **İnan**, Inorganic ion exchangers for strontium removal from radioactive waste: a review, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 331, 1137–1154, 2022.
- [9] **Merceille**, Etude d'échangeurs d'ions minéraux pour la décontamination liquide en strontium, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2012.
- [10] **ANDRA**, Les matières radioactives. <https://inventaire.andra.fr/les-matieres-et-dechets-radioactifs/les-matieres-radioactives> (accessed Feb. 04, 2021).
- [11] **ANDRA**, Classification des déchets radioactifs et filières de gestion. <https://inventaire.andra.fr/les-matieres-et-dechets-radioactifs/classification-des-dechets-radioactifs-et-filieres-de-gestion> (accessed Feb. 15, 2021).
- [12] **IRSN**, La gestion et le stockage des déchets radioactifs. [https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations\\_nucleaires/dechets-radioactifs/gestion-stockage-dechets-radioactifs/Pages/1-dechets-radioactifs-differents-types.aspx#.Yme9TNpBxPY](https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/dechets-radioactifs/gestion-stockage-dechets-radioactifs/Pages/1-dechets-radioactifs-differents-types.aspx#.Yme9TNpBxPY) (accessed Feb. 15, 2021).
- [13] **ANDRA**, Inventaire national des matières et déchets radioactifs, 2021. [https://www.andra.fr/sites/default/files/2021-02/Andra\\_Essentiels\\_2021\\_IN\\_web.pdf](https://www.andra.fr/sites/default/files/2021-02/Andra_Essentiels_2021_IN_web.pdf) (accessed Jun. 15, 2022).
- [14] **ANDRA**, Traitement et conditionnement des déchets radioactifs. [https://inventaire.andra.fr/sites/default/files/documents/pdf/fr/dossier02\\_in2018.pdf](https://inventaire.andra.fr/sites/default/files/documents/pdf/fr/dossier02_in2018.pdf) (accessed Feb. 15, 2021).
- [15] **Hancock**, Note technique CEA/DEN - STEMA : livre de procédé de cimentation des boues de coprécipitation produites par la STEL, CEA Marcoule, 2014.

- [16] **Pacary**, Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés, Thèse de doctorat, Université de Nancy, 2008.
- [17] **Roussel-Debet** and **Beaugelin**, Fiche radionucléide : Strontium 90 et environnement, IRSN, 2005.
- [18] **Musilli, Nicolas, El Ali, Orellana-Moreno, Grand, Tack, Kerdine-Römer, and Bertho**, DNA damage induced by Strontium-90 exposure at low concentrations in mesenchymal stromal cells: The functional consequences, *Scientific Reports*, vol. 7, 41580, 2017.
- [19] **Pacary, Barré, and Plasari**, Method for the prediction of nuclear waste solution decontamination by coprecipitation of strontium ions with barium sulphate using the experimental data obtained in non-radioactive environment, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 88, 1142–1147, 2010.
- [20] **Shakir, Sohseh, and Soliman**, Removal of cesium from aqueous solutions and radioactive waste simulants by coprecipitate flotation, *Separation and Purification Technology*, vol. 54, 373–381, 2007.
- [21] **de Noirfontaine, Garcia-Caurel, Funes-Hernando, Courtial, Tusseau-Nenez, Cavani, Jdaini, Cau-Dit-Coumes, Dunstetter, and Gorse-Pomonti**, Amorphization of a proposed sorbent of strontium, brushite,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , studied by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 545, 152751, 2021.
- [22] **Lehto, Koivula, Leinonen, Tusa, and Harjula**, Removal of radionuclides from fukushima daiichi waste effluents, *Separation and Purification Reviews*, vol. 48, 122–142, 2019.
- [23] **Siroux**, Interactions dans un système césium, strontium/matière organique naturelle/argiles des sols, Thèse de doctorat, Université Sorbonne Paris Cité, 2017.
- [24] **Nuruzzaman, Rahman, Liu, and Naidu**, Nanoencapsulation, nano-guard for pesticides: A new window for safe application, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 67, 1447–1483, 2016.
- [25] **Bilgin, Atun, and Keçeli**, Adsorption of strontium on illite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 250, 323–328, 2001.
- [26] **Erten, Aksoyoglu, and Gokturk**, Sorption of cesium and strontium on montmorillonite and kaolinite, *Radiochimica Acta*, vol. 44/45, 147–151, 1988.
- [27] **Galambos, Krajnák, Roszkopfova, Viglasova, Adamcova, and Rajec**, Adsorption equilibrium and kinetic studies of strontium on Mg-bentonite, Fe-bentonite and illite/smectite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 298, 1031–1040, 2013.
- [28] **Dyer, Chow, and Umar**, The uptake of radioisotopes onto clays and other natural materials I. Cesium, strontium and ruthenium onto clays, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 242, 313–320, 1999.
- [29] **Papachristodoulou, Assimakopoulos, and Gangas**, Strontium adsorption properties of an aluminum-pillared montmorillonite carrying carboxylate functional groups, *Journal of Colloid*

- and Interface Science, vol. 245, 32–39, 2002.
- [30] **Siroux, Beaucaire, Tabarant, Benedetti, and Reiller**, Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite: Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling, *Applied Geochemistry*, 167–175, 2017.
- [31] **Galambos, Kufcakova, Rosskopfova, and Rajec**, Adsorption of cesium and strontium on natrified bentonites, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 283, 803–813, 2010.
- [32] **Amram and Ganor**, The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 69, 2535–2546, 2005.
- [33] **Bradbury and Baeyens**, A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part II: modelling, *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 27, 223–248, 1997.
- [34] **Koshy and Pathak**, Removal of strontium by physicochemical adsorptions and ion exchange methods, in *Strontium Contamination in the Environment*, Pathak and Gupta, Eds. Springer, 2020.
- [35] **Nenadovic, Kljajevic, Seslak, Obradovic, Vukanac, and Pavlovic**, Cesium removal from aqueous solution by natural mineral clinoptilolite, *Nuclear Technology and Radiation Protection*, vol. 29, 135–141, 2014.
- [36] **Sachse, Merceille, Barré, Grandjean, Fajula, and Galarneau**, Macroporous LTA-monoliths for in-flow removal of radioactive strontium from aqueous effluents: Application to the case of Fukushima, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 164, 251–258, 2012.
- [37] **Faghihian, Moayed, Firooz, and Iravani**, Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 17, 108–117, 2014.
- [38] **El-Kamash**, Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, 432–445, 2008.
- [39] **Abdel Rahman, Ibrahim, Hanafy, and Monem**, Assessment of synthetic zeolite Na A-X as sorbing barrier for strontium in a radioactive disposal facility, *Chemical Engineering Journal*, vol. 157, 100–112, 2010.
- [40] **Petrov and Michalev**, Synthesis of Zeolite A: A Review, *НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ (Proceedings - Chemical Technologies)*, vol. 51, 2012.
- [41] **Breck, Eversole, and Milton**, New synthetic crystalline zeolites, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 78, 2338–2339, 1956.
- [42] **Clearfield and Lehto**, Preparation, structure, and ion-exchange properties of Na<sub>4</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> · xH<sub>2</sub>O, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 73, 98–106, 1988.
- [43] **Möller, Harjula, and Lehto**, Ion exchange of <sup>85</sup>Sr, <sup>134</sup>Cs and <sup>57</sup>Co in sodium titanosilicate and the effect of crystallinity on selectivity, *Separation and Purification Technology*, vol. 28, 13–23, 2002.
- [44] **Duff, Hunter, Hobbs, Fink, Dai, and Bradley**, Mechanisms of strontium and uranium removal

- from high-level radioactive waste simulant solution by the sorbent monosodium titanate, *Environmental Science and Technology*, vol. 38, 5201–5207, 2004.
- [45] **Yates and Sylvester**, Sodium nonatitanate: A highly selective inorganic ion exchanger for strontium, *Separation Science and Technology*, vol. 36, 867–883, 2001.
- [46] **Lehto and Clearfield**, The ion exchange of strontium on sodium titanate  $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*, vol. 118, 1–13, 1987.
- [47] **Clearfield, Tripathi, Medvedev, Celestian, and Parise**, In situ type study of hydrothermally prepared titanates and silicotitanates, *Journal of Materials Science*, vol. 41, 1325–1333, 2006.
- [48] **Solbrå, Allison, Waite, Mikhalovsky, Bortun, Bortun, and Clearfield**, Cesium and strontium ion exchange on the framework titanium silicate  $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{H}, \text{Na}$ ), *Environmental Science and Technology*, vol. 35, 626–629, 2001.
- [49] **IAEA**, Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers, *Technical Report Series n° 408*, 2002.
- [50] **Lehto, Brodtkin, and Harjula**, Separation of radioactive strontium from alkaline nuclear waste solutions with the highly effective ion exchanger SrTreat, *Nuclear Technology*, vol. 127, 81–87, 1999.
- [51] **Cherry, Nyman, and Alam**, Investigation of cation environment and framework changes in silicotitanate exchange materials using solid-state  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, 2079–2093, 2004.
- [52] **Tripathi, Medvedev, Nyman, and Clearfield**, Selectivity for Cs and Sr in Nb-substituted titanosilicate with sitinakite topology, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 175, 72–83, 2003.
- [53] **Bortun, Bortun, and Clearfield**, Evaluation of synthetic inorganic ion exchangers for cesium and strontium removal from contaminated groundwater and wastewater, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 15, 909–929, 1997.
- [54] **IAEA**, Retrieval and conditioning of solid radioactive waste from old facilities, *Technical Report Series n° 456*, 2001.
- [55] **Greenberg and Chang**, Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25°, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 69, 182–188, 1965.
- [56] **Lecocq**, Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  et des caractéristiques de ses produits de réaction, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1993.
- [57] **Matschei, Lothenbach, and Glasser**, The role of calcium carbonate in cement hydration, *Cement and Concrete Research*, vol. 37, 551–558, 2007.
- [58] **Péra, Husson, and Guilhot**, Influence of finely ground limestone on cement hydration, *Cement and Concrete Composites*, vol. 21, 99–105, 1999.
- [59] **Lothenbach, Le Saout, Gallucci, and Scrivener**, Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Research*, vol. 38, 848–860, 2008.
- [60] **Lothenbach, Winnefeld, Alder, Wieland, and Lunk**, Effect of temperature on the pore

- solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*, vol. 37, 483–491, 2007.
- [61] **Wang, Ochs, Mallants, Vielle-Petit, Martens, Jacques, De Cannière, Berry, and Leterme**, A new radionuclide sorption database for benchmark cement accounting for geochemical evolution of cement, in *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*, F. Bart, C. Cau-Dit-Coumes, F. Frizon, and S. Lorente, Eds. Springer, 2013.
- [62] **Frizon**, Décontamination électrocinétique des milieux poreux. Etude expérimentale et modélisation appliquées au césium dans les matériaux cimentaires, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2003.
- [63] **Pointeau**, Etude mécanistique et modélisation de la rétention de radionucléides par les silicates de calcium hydratés (CSH) des ciments, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2000.
- [64] **Tits, Wieland, Müller, Landesman, and Bradbury**, Strontium binding by calcium silicate hydrates, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 300, 78–87, 2006.
- [65] **Iwaida, Nagasaki, and Tanaka**, Sorption study of strontium onto hydrated cement phases using a sequential desorption method, *Radiochimica Acta*, vol. 88, 483–486, 2000.
- [66] **Wieland, Tits, Kunz, and Dähn**, Strontium uptake by cementitious materials, *Environmental Science and Technology*, vol. 42, 403–409, 2008.
- [67] **Gashier, Miura, Hashimoto, Hand, and Kinoshita**, Leaching behaviour of cementitious nuclear wastefoms containing caesium and strontium, *Advances in Applied Ceramics*, vol. 113, 447–452, 2014.
- [68] **Shrivastava and Shrivastava**, Sr<sup>2+</sup> uptake and leachability study on cured aluminum-substituted tobermorite-OPC admixtures, *Cement and Concrete Research*, vol. 31, 1251–1255, 2001.
- [69] **Shrivastava and Verma**, Sr<sup>2+</sup> Sorption and leach rate studies on synthetic calcium silicate hydroxy hydrate, *Advanced Cement Based Materials*, vol. 2, 119–124, 1995.
- [70] **Atkins and Glasser**, Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization, *Waste Management*, vol. 12, 105–131, 1992.
- [71] **Evans**, Binding mechanisms of radionuclides to cement, *Cement and Concrete Research*, vol. 38, 543–553, 2008.
- [72] **Tchakouté, Rüscher, Kamseu, Andreola, and Leonelli**, Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements, *Applied Clay Science*, vol. 147, 184–194, 2017.
- [73] **Irisawa, Namiki, Taniguchi, Garcia-Lodeiro, and Kinoshita**, Solidification and stabilization of strontium and chloride ions in thermally treated calcium aluminate cement modified with or without sodium polyphosphate, *Cement and Concrete Research*, vol. 156, 106758, 2022.
- [74] **Mohammed, Garcia-Lodeiro, and Kinoshita**, Modification of calcium aluminate cement with phosphate for incorporation of strontium chloride, *Journal of Advanced Concrete Technology*,

- vol. 19, 1296–1308, 2021.
- [75] **Janot** and **Ilschner**, Biocéramiques et biociments résorbables pour le comblement osseux, in *Traité des matériaux: Matériaux émergents*, Presses polytechniques et universitaires Romanes, 2001.
- [76] **Chow**, Calcium phosphate cements: chemistry, properties, and applications, MRS Proceedings, vol. 599, 1999.
- [77] **Ohura**, **Bohner**, **Hardouin**, **Lemaître**, **Pasquier**, and **Flautre**, Resorption of, and bone formation from, new beta-tricalcium phosphate-monocalcium phosphate cements: an in vivo study, *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 30, 193–200, 1996.
- [78] **Constantz**, **Barr**, **Ison**, **Fulmer**, **Baker**, **McKinney**, **Goodman**, **Gunasekaren**, **Delaney**, **Ross**, and **Poser**, Histological, chemical, and crystallographic analysis of four calcium phosphate cements in different rabbit osseous sites, *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 43, 451–461, 1998.
- [79] **Grover**, **Knowles**, **Fleming**, and **Barralet**, In vitro ageing of brushite calcium phosphate cement, *Biomaterials*, vol. 24, 4133–4141, 2003.
- [80] **Lilley**, **Gbureck**, **Knowles**, **Farrar**, and **Barralet**, Cement from magnesium substituted hydroxyapatite, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 16, 455–460, 2005.
- [81] **Grover**, **Gbureck**, **Wright**, **Tremayne**, and **Barralet**, Biologically mediated resorption of brushite cement in vitro, *Biomaterials*, vol. 27, 2178–2185, 2006.
- [82] **Gorst**, **Perrie**, **Gbureck**, **Hutton**, **Hofmann**, **Grover**, and **Barralet**, Effects of fibre reinforcement on the mechanical properties of brushite cement, *Acta Biomaterialia*, vol. 2, 95–102, 2006.
- [83] **Huan** and **Chang**, Novel bioactive composite bone cements based on the  $\beta$ -tricalcium phosphate-monocalcium phosphate monohydrate composite cement system, *Acta Biomaterialia*, vol. 5, 1253–1264, 2009.
- [84] **Legrand**, **Sfihi**, **Lequeux**, and **Lemaître**,  $^{31}\text{P}$  solid-state NMR study of the chemical setting process of a dual-paste injectable brushite cements, *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, vol. 91, 46–54, 2009.
- [85] **Aberg**, **Brisby**, **Henriksson**, **Lindahl**, **Thomsen**, and **Engqvist**, Premixed acidic calcium phosphate cement: Characterization of strength and microstructure, *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, vol. 93, 436–441, 2010.
- [86] **Bohner**, Calcium orthophosphates in medicine: From ceramics to calcium phosphate cements, *Injury*, vol. 31, D37–D47, 2000.
- [87] **Tamimi**, **Sheikh**, and **Barralet**, Dicalcium phosphate cements: Brushite and monetite, *Acta Biomaterialia*, vol. 8, 474–487, 2012.
- [88] **Dorozhkin**, Calcium orthophosphate cements and concretes, *Materials*, vol. 2, 221–291, 2009.
- [89] **Schofield**, **Knight**, **van der Houwen**, and **Valsami-Jones**, The role of hydrogen bonding in the thermal expansion and dehydration of brushite, di-calcium phosphate dihydrate, *Physics*

- and Chemistry of Minerals, vol. 31, 606–624, 2004.
- [90] **Wilson and Nicholson**, *Acid-base cements: their biomedical and industrial applications*. Cambridge University Press, 1993.
- [91] **Bohner and Lemaître**, Effects of sulfate, pyrophosphate, and citrate ions on the physicochemical properties of cements made of b-tricalcium phosphate-phosphoric acid-water mixtures, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, 1427–1434, 1996.
- [92] **Grover, Gbureck, Young, Wright, and Barralet**, Temperature dependent setting kinetics and mechanical properties of b-TCP–pyrophosphoric acid bone cement, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, 4955–4962, 2005.
- [93] **Hofmann, Mohammed, Perrie, Gbureck, and Barralet**, High-strength resorbable brushite bone cement with controlled drug-releasing capabilities, *Acta Biomaterialia*, vol. 5, 43–49, 2009.
- [94] **Cama, Barberis, Botter, Cirillo, Capurro, Quarto, Scaglione, Finocchio, Mussi, and Valbusa**, Preparation and properties of macroporous brushite bone cements, *Acta Biomaterialia*, vol. 5, 2161–2168, 2009.
- [95] **Colorado, Hiel, Hahn, and Yang**, Wollastonite based chemically bonded phosphate ceramics composites, in *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, Cuppoletti, Ed. 2011.
- [96] **Alshaaer, Cuypers, Mosselmans, Rahier, and Wastiels**, Evaluation of a low temperature hardening Inorganic Phosphate Cement for high-temperature applications, *Cement and Concrete Research*, vol. 41, 38–45, 2011.
- [97] **Mosselmans, Biesemans, Willem, Wastiels, Leermakers, Rahier, Brughmans, and Van Mele**, Thermal hardening and structure of a phosphorus containing cementitious model material : phosphoric acid-wollastonite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 88, 723–729, 2007.
- [98] **Laniese, Cau Dit Coumes, Le Saout, and Mesbah**, Understanding the setting and hardening process of wollastonite-based brushite cement. Part 2: Influence of the boron and aluminum concentrations in the mixing solution, *Cement and Concrete Research*, vol. 140, 106288, 2021.
- [99] **Semler**, Lime silico phosphate ceramics, The united state department of transportation, Washington DC, 3,804,651, 1974.
- [100] **Semler**, Quick-setting wollastonite phosphate cement, *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 55, 983–988, 1976.
- [101] **Ohashi**, Polysynthetically-twinning structures of enstatite and wollastonite, *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 10, 217–229, 1984.
- [102] **Milani, Comboni, Lotti, Fumagalli, Ziberna, Maurice, Hanfland, and Merlini**, Crystal structure evolution of CaSiO<sub>3</sub> polymorphs at earth’s mantle pressures, *Minerals*, vol. 11, 652, 2021.
- [103] **Prabhakar, Hanumantha Rao, and Forsling**, Dissolution of wollastonite and its flotation and surface interactions with tallow-1,3-diaminopropane (duomeen T), *Minerals Engineering*, vol.

- 18, 691–700, 2005.
- [104] **Wagh and Jeong**, Chemically bonded phosphate ceramics: I, A dissolution model of formation, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, 1838–1844, 2003.
- [105] **Wu and Gu**, Inorganic resin compositions, their preparation and use thereof, Vrije Universiteit Brussel, Belgium, EP 0 861 216 B1, 2000.
- [106] **Laniese, Cau Dit Coumes, Le Saout, and Mesbah**, Understanding the setting and hardening process of wollastonite-based brushite cement. Part 1: Influence of the Ca/P ratio and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentration of the mixing solution, *Cement and Concrete Research*, vol. 134, 106094, 2020.
- [107] **Baroghel-Bouny**, Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.
- [108] **ANDRA**, Spécification technique d'acceptation des colis de déchets radioactifs conditionnés dans des conteneurs métalliques périssables à matrice confinante, ACO.SP.ASRE.99.006.C, 2014.
- [109] **Alkhraisat, Cabrejos-Azama, Rodríguez, Jerez, and Cabarcos**, Magnesium substitution in brushite cements, *Materials Science and Engineering C*, vol. 33, 475–481, 2013.
- [110] **Guerra-López, Güida, Ramos, and Punte**, The influence of Ni(II) on brushite structure stabilization, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1137, 720–724, 2017.
- [111] **Pina, Vieira, Rego, Torres, da Cruz e Silva, da Cruz e Silva, and Ferreira**, Biological responses of brushite-forming Zn-and ZnSr-substituted  $\beta$ -Tricalcium phosphate bone cements, *European Cells and Materials*, vol. 20, 162–177, 2010.
- [112] **Boanini, Gazzano, and Bigi**, Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature, *Acta Biomaterialia*, vol. 6, 1882–1894, 2010.
- [113] **Hurle, Oliveira, Reis, Pina, and Goetz-Neunhoffer**, Ion-doped brushite cements for bone regeneration, *Acta Biomaterialia*, vol. 123, 51–71, 2021.
- [114] **Slater, Laurencin, Burnell, Smith, Grover, Hriljac, and Wright**, Enhanced stability and local structure in biologically relevant amorphous materials containing pyrophosphate, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, 18783, 2011.
- [115] **Zhang and Scherer**, Comparison of methods for arresting hydration of cement, *Cement and Concrete Research*, vol. 41, 1024–1036, 2011.
- [116] **Antao, Hassan, Wang, Lee, and Toby**, State-of-the-art high-resolution powder x-ray diffraction (hrpxrd) illustrated with rietveld structure refinement of quartz, sodalite, tremolite, and meionite, *The Canadian Mineralogist*, vol. 46, 1501–1509, 2008.
- [117] **Boanini, Silingardi, Gazzano, and Bigi**, Synthesis and hydrolysis of brushite (DCPD): the role of ionic substitution, *Crystal Growth and Design*, vol. 21, 1689–1697, 2021.
- [118] **Whitfield**, Spherical harmonics preferential orientation corrections and structure solution from powder diffraction data - A possible avenue of last resort, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 42, 134–136, 2009.
- [119] **Dollase**, Correction of intensities of preferred orientation in powder diffractometry: application



- of the march model, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 19, 267–272, 1986.
- [120] **Le Saout**, Caractérisation multispectroscopique de l'ordre à moyenne distance dans des verres de phosphates, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2001.
- [121] **Massiot, Fayon, Capron, King, Le Calvé, Alonso, Durand, Bujoli, Gan, and Hoatson**, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 40, 70–76, 2002.
- [122] **MacKenzie and Smith**, *Multinuclear solid-state nuclear magnetic resonance of inorganic materials*, 1 ed. Pergamon, 2002.
- [123] **Smith**, Application of  $^{27}\text{Al}$  NMR techniques to structure determination in solids, *Applied Magnetic Resonance*, vol. 4, 1–64, 1993.
- [124] **Du and Stebbins**, Site preference and Si/B mixing in mixed-alkali borosilicate glasses: A high-resolution  $^{11}\text{B}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR study, *Chemistry of Materials*, vol. 15, 3913–3121, 2003.
- [125] **Wu and Stebbins**, Effects of cation field strength on the structure of aluminoborosilicate glasses: High-resolution  $^{11}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, 556–562, 2009.
- [126] **Feng and Reimer**, Suppression of probe background signals via B1 field inhomogeneity, *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 209, 300–305, 2011.
- [127] **Cory and Ritchey**, Suppression of signals from the probe in bloch decay spectra, *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 80, 128–132, 1988.
- [128] **Kanehashi, Nemoto, and Saito**, Through-bond and through-space connectivities of amorphous aluminophosphate by two-dimensional  $^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$  heteronuclear NMR, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, 4224–4231, 2007.
- [129] **Tricot, Lafon, Trébosc, Delevoye, Méar, Montagne, and Amoureux**, Structural characterisation of phosphate materials: new insights into the spatial proximities between phosphorus and quadrupolar nuclei using the D-HMQC MAS NMR technique, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, 16786–16794, 2011.
- [130] **Tricot, Trébosc, Pourpoint, Gauvin, and Delevoye**, The D-HMQC MAS-NMR technique: an efficient tool for the editing of through-space correlation spectra between quadrupolar and spin-1/2 ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) nuclei, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Graham Webb, Ed. Academic Press, 2014.
- [131] **Pane and Hansen**, Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, 1155–1164, 2005.
- [132] **Catti and Ferraris**, Hydrogen bonding in the crystalline state.  $\text{CaHPO}_4$  (monetite), P1 or P1? A novel neutron diffraction study, *Acta Crystallographica*, vol. 33, 1223–1229, 1977.
- [133] **Abbona, Boistelle, and Haser**, Hydrogen bonding in  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (newberyite), *Acta Crystallographica*, vol. 35, 2514–2518, 1979.
- [134] **Landín, Rowe, and York**, Structural changes during the dehydration of dicalcium phosphate dihydrate, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 2, 245–252, 1994.

- [135] **Frost** and **Palmer**, Thermal stability of the “cave” mineral brushite  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - mechanism of formation and decomposition, *Thermochimica Acta*, vol. 521, 14–17, 2011.
- [136] **Le Rouzic**, **Chaussadent**, **Platret**, and **Stefan**, Mechanisms of k-struvite formation in magnesium phosphate cements, *Cement and Concrete Research*, vol. 91, 117–122, 2017.
- [137] **Miquel**, **Facchini**, **Legrand**, **Rey**, and **Lemaitre**, Solid state NMR to study calcium phosphate ceramics, *Colloids and Surfaces*, vol. 45, 427–433, 1990.
- [138] **Jaeger**, **Maltsev**, and **Karrasch**, Progress of structural elucidation of amorphous calcium phosphate(ACP)and hydroxyapatite (HAp): disorder and surfaces as seen by solid state NMR, *Key Engineering Materials*, vol. 309–311, 69–72, 2006.
- [139] **Vyalikh**, **Elschner**, **Schulz**, **Mai**, and **Scheler**, Early stages of biomineral formation—a solid-state nmr investigation of the mandibles of minipigs, *Magnetochemistry*, vol. 39, 2017.
- [140] **Pourpoint**, **Gervais**, **Bonhomme-Coury**, **Azaïs**, **Coelho**, **Mauri**, **Alonso**, **Babonneau**, and **Bonhomme**, Calcium phosphates and hydroxyapatite: solid-state NMR experiments and first-principles calculations, *Applied Magnetic Resonance*, vol. 32, 435–457, 2007.
- [141] **Guo**, **Pujari-Palmer**, **Yu**, **Stevensson**, **Engqvist**, and **Edén**, Quantitative phase analyses of biomedical pyrophosphate-bearing monetite and brushite cements by solid-state NMR and powder XRD, *Ceramics International*, vol. 46, 11000–11012, 2020.
- [142] **Yu**, **Stevensson**, **Pujari-Palmer**, **Guo**, **Engqvist**, and **Edén**, The monetite structure probed by advanced solid-state NMR experimentation at fast magic-angle spinning, *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 20, 6356, 2019.
- [143] **Hunger**, **Cho**, **Sims**, and **Sparks**, Direct speciation of phosphorus in alum-amended poultry litter: solid-state  $^{31}\text{P}$  NMR investigation, *Environmental Science and Technology*, vol. 38, 674–681, 2004.
- [144] **Scrimgeour**, **Chudek**, **Cowper**, and **Lloyd**,  $^{31}\text{P}$  solid-state MAS-NMR spectroscopy of the compounds that form in phosphate-bonded dental casting investment materials during setting, *Dental Materials*, vol. 23, 934–943, 2007.
- [145] **Lahalle**, **Cau Dit Coumes**, **Mercier**, **Lambertin**, **Cannes**, **Delpech**, and **Gauffinet**, Influence of the w/c ratio on the hydration process of a magnesium phosphate cement and on its retardation by boric acid, *Cement and Concrete Research*, vol. 109, 159–174, 2018.
- [146] **Steiner**, **Lothenbach**, **Proske**, **Borgschulte**, and **Winnefeld**, Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite, *Cement and Concrete Research*, vol. 135, 106116, 2020.
- [147] **Tajuelo Rodriguez**, **Garbev**, **Merz**, **Black**, and **Richardson**, Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves’ and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H, *Cement and Concrete Research*, vol. 93, 45–56, 2017.
- [148] **Scrivener**, **Snellings**, and **Lothenbach**, *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*, CRC Press, Taylor & Francis Group. 2016.
- [149] **Stephant**, Étude de l’influence de l’hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert

- gazeux dans les matériaux cimentaires, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2015.
- [150] **Westphal, Füllmann, and Pöllmann**, Rietveld quantification of amorphous portions with an internal standard—mathematical consequences of the experimental approach, *Powder Diffraction*, vol. 24, 239–243, 2009.
- [151] **Lundager Madsen**, Influence of foreign metal ions on crystal growth and morphology of brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and its transformation to octacalcium phosphate and apatite, *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, 2602–2612, 2008.
- [152] **Huseynov**, Thermogravimetric and differential thermal analysis of nano  $\text{SiO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  systems, *The Journal of the International Association of Physics Students*, 2013.
- [153] **Combes and Rey**, Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials, *Acta Biomaterialia*, vol. 6, 3362–3378, 2010.
- [154] **Jäger, Welzel, Meyer-Zaika, and Epple**, A solid-state NMR investigation of the structure of nanocrystalline hydroxyapatite, *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 44, 573–580, 2006.
- [155] **O’Neill, Prosser, Richards, and Wilson**, NMR spectroscopy of dental materials. I.  $^{31}\text{P}$  studies on phosphate-bonded cement liquids, *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 16, 39–49, 1982.
- [156] **Mayen, Jensen, Laurencin, Marsan, Bonhomme, Gervais, Smith, Coelho, Laurent, Trebosc, Gan, Chen, Rey, Combes, and Soulié**, A soft-chemistry approach to the synthesis of amorphous calcium ortho/pyrophosphate biomaterials of tunable composition, *Acta Biomaterialia*, vol. 103, 333–345, 2020.
- [157] **Soulié, Gras, Marsan, Laurencin, Rey, and Combes**, Development of a new family of monolithic calcium (pyro)phosphate glasses by soft chemistry, *Acta Biomaterialia*, vol. 41, 320–327, 2016.
- [158] **Kentgens**, A practical guide to solid-state NMR of half-integer quadrupolar nuclei with some applications to disordered systems, *Geoderma*, vol. 80, 271–306, 1997.
- [159] **Kraus and Prins**, A  $^{27}\text{Al}$  MQMAS and off-resonance nutation NMR investigation of Mo-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hydrotreating catalyst precursors, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, 16336–16345, 1996.
- [160] **Tricot, Doumert, Revel, Bria, Trebosc, and Vezin**, Non-homogeneous distribution of  $\text{Al}^{3+}$  in doped phosphate glasses revealed by  $^{27}\text{Al}/^{31}\text{P}$  solid state NMR, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 84, 137–142, 2017.
- [161] **Isobe, Watanabe, D’Espinose De La Caillerie, Legrand, and Massiot**, Solid-state  $^1\text{H}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR studies of amorphous aluminum hydroxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 261, 320–324, 2003.
- [162] **van Wüllen, Tricot, and Wegner**, An advanced NMR protocol for the structural characterization of aluminophosphate glasses, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 32, 44–52, 2007.
- [163] **Cheetham and Harding**, VPI-5: Structure refinement with single crystal synchrotron

- radiation diffraction data, *Zeolites*, vol. 16, 245–248, 1996.
- [164] **Khimyak** and **Klinowski**, Synthesis and characterisation of mesoporous aluminophosphates containing boron, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, 1079–1085, 2002.
- [165] **Chorover** and **Brusseu**, Kinetics of sorption-desorption, in *Kinetics of Water-Rock Interaction*, S. Brantley, J. Kubicki, and A. White, Eds. Springer, 2008, 109–144.
- [166] **Masson**, Étude de l’adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [167] **Deschamps**, **Benzaazoua**, **Bussière**, **Belem**, and **Mbonimpa**, Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, *VertigO*, vol. 7, 2006.
- [168] **Pointeau**, Études des propriétés de confinement des matériaux cimentaires dans la gestion de déchets radioactifs, Mémoire HDR, 2021.
- [169] **Carroll**, **Roberts**, **Criscenti**, and **O’Day**, Surface complexation model for strontium sorption to amorphous silica and goethite, *Geochemical Transactions*, vol. 9, 2, 2008.
- [170] **O’Donnell**, **Fredholm**, **de Rouffignac**, and **Hill**, Structural analysis of a series of strontium-substituted apatites, *Acta Biomaterialia*, vol. 4, 1455–1464, 2008.
- [171] **Aina**, **Bergandi**, **Lusvardi**, **Malavasi**, **Imrie**, **Gibson**, **Cerrato**, and **Ghigo**, Sr-containing hydroxyapatite: Morphologies of HA crystals and bioactivity on osteoblast cells, *Materials Science and Engineering C*, vol. 33, 1132–1142, 2013.
- [172] **Pan**, **Li**, **Lam**, **Wong**, **Darvell**, **Luk**, and **Lu**, Solubility of strontium-substituted apatite by solid titration, *Acta Biomaterialia*, vol. 5, 1678–1685, 2009.
- [173] **Bigi**, **Boanini**, **Capuccini**, and **Gazzano**, Strontium-substituted hydroxyapatite nanocrystals, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 360, 1009–1016, 2007.
- [174] **Frasnelli**, **Cristofaro**, **Sglavo**, **Dirè**, **Callone**, **Ceccato**, **Bruni**, **Cornaglia**, and **Visai**, Synthesis and characterization of strontium-substituted hydroxyapatite nanoparticles for bone regeneration, *Materials Science and Engineering C*, vol. 71, 653–662, 2017.
- [175] **Fan**, **Zhang**, **Hu**, **Lin**, **Shi**, and **Tian**, Strontium substituted octacalcium phosphate coatings by electrochemical deposition and their dose-dependent bioactivities, *Materials Letters*, vol. 272, 127844, 2020.
- [176] **Shi**, **He**, and **Ye**, Synthesis and structure of iron- and strontium-substituted octacalcium phosphate: Effects of ionic charge and radius, *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 4, 1712–1719, 2016.
- [177] **El Hamidi**, **Masamba**, **Khachani**, **Halim**, and **Arsalane**, Kinetics modeling in liquid phase sorption of copper ions on brushite di-calcium phosphate di-hydrate  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (DCPD), *Desalination and Water Treatment*, vol. 56, 779–791, 2015.
- [178] **Zhai**, **Wang**, **Qin**, **Zhang**, **Putnis**, and **Putnis**, Direct observation of simultaneous immobilization of cadmium and arsenate at the brushite-fluid interface, *Environmental Science and Technology*, vol. 52, 3493–3502, 2018.

- [179] **Li, Zhang, and Wang**, Direct nanoscale imaging of calcium oxalate crystallization on brushite reveals the mechanisms underlying stone formation, *Crystal Growth and Design*, vol. 15, 3038–3045, 2015.
- [180] **Soldatkin, Shelyakina, Arkhypova, Soy, Kirdeciler, Ozansoy Kasap, Lagarde, Jaffrezic-Renault, Akata Kurç, Soldatkin, and Dzyadevych**, Nano- and micro-sized zeolites as a perspective material for potentiometric biosensors creation, *Nanoscale Research Letters*, vol. 10, 59–69, 2015.
- [181] **Adenot**, Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1992.
- [182] **Bourdette**, Durabilité du mortier : prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 1994.
- [183] **Faucon**, Durabilité du béton : physico-chimie de l'altération par l'eau, Thèse de doctorat, Université de Cergy Pontoise, 1997.
- [184] **Côté**, Contaminant leaching from cement-based waste forms under acidic conditions, Thèse de doctorat, Université McMaster, 1986.
- [185] **Pescatore and Machiels**, Effect of surfaces on glass waste form leaching, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 49, 379–388, 1982.
- [186] **Côté, Constable, and Moreira**, An evaluation of cement-based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching, *Nuclear and Chemical Waste Management*, vol. 7, 129–139, 1987.
- [187] **American Nuclear Society**, Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes by a short-term test procedure. 2003.
- [188] **Jang, Park, and Lee**, Physical barrier effect of geopolymeric waste form on diffusivity of cesium and strontium, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 318, 339–346, 2016.
- [189] **Goo, Kim, Kang, Jeong, Jo, and Kwon**, Leaching behavior of cesium, strontium, cobalt, and europium from immobilized cement Matrix, *Applied Sciences*, vol. 11, 8418, 2021.
- [190] **Pyo, Um, and Heo**, Magnesium potassium phosphate cements to immobilize radioactive concrete wastes generated by decommissioning of nuclear power plants, *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 53, 2261–2267, 2021.
- [191] **El-Kamash, El-Naggar, and El-Dessouky**, Immobilization of cesium and strontium radionuclides in zeolite-cement blends, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, 310–316, 2006.
- [192] **Matsuzuru and Ito**, Leaching behaviour of strontium-90 in cement composites, *Annals of Nuclear Energy*, vol. 4, 465–470, 1977.
- [193] **Weber, Ewing, Catlow, Diaz De La Rubia, Hobbs, Kinoshita, Matzke, Motta, Nastasi, Salje, Vance, and Zinkle**, Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium, *Journal of Materials Research*, vol. 13, 1435–1477,

- 1998.
- [194] **Acher**, Etude du comportement sous irradiation  $\gamma$  et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs, Thèse de doctorat, Université Paris Saclay, 2017.
- [195] **Chupin**, Caractérisation de l'effet des irradiations sur les géopolymères, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [196] **De Noirfontaine, Dunstetter, Courtial, Signes-Frehel, Wang, and Gorse-Pomonti**, A transmission electron microscopy study of radiation damages to  $\beta$ -dicalcium ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) and M3-tricalcium ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) orthosilicates, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 468, 113–123, 2016.
- [197] **Allard and Calas**, Radiation effects on clay mineral properties, *Applied Clay Science*, vol. 43, 143–149, 2009.
- [198] **Tabata, Ito, and Tagawa**, *CRC Handbook of radiation chemistry*. CRC Press, 1991.
- [199] **Bibler**, Radiolytic gas production from concrete containing Savannah River Plant Waste, Savannah River Laboratory, Report (DP-1464), 1978.
- [200] **Bouniol**, Etat des connaissances sur la radiolyse de l'eau dans les colis de déchets cimentés et son approche par simulation, CEA Saclay, Rapport CEA-R-6069, 2004.
- [201] **Caër**, Water radiolysis: Influence of oxide surfaces on  $\text{H}_2$  production under ionizing radiation, *Water*, vol. 3, 235–253, 2011.
- [202] **Mockel and Koster**, Gas formation during the gamma radiolysis of cemented low and intermediate-level waste products, *Nuclear Technology*, vol. 59, 494–497, 1982.
- [203] **Chartier, Sanchez-Canet, Bessette, Esnouf, and Renault**, Influence of formulation parameters of cement based materials towards gas production under gamma irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 511, 183–190, 2018.
- [204] **Acher, de Noirfontaine, Chartier, Gorse – Pomonti, Courtial, Tusseau-Nenez, Cavani, Haas, Dannoux-Papin, and Dunstetter**,  $\text{H}_2$  production under gamma irradiation of a calcium aluminate cement: An experimental study on both cement pastes and its stable hydrates, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 189, 109689, 2021.
- [205] **Chartier, Sanchez-Canet, Antonucci, Esnouf, Renault, Farcy, Lambertin, Parraud, Lamotte, and Coumes**, Behaviour of magnesium phosphate cement-based materials under gamma and alpha irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 541, 152411, 2020.
- [206] **Yin, Dannoux-Papin, Haas, and Renault**, Influence of calcium to silica ratio on  $\text{H}_2$  gas production in calcium silicate hydrate, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 162, 66–71, 2019.
- [207] **Balanzat and Bouffard**, Basic phenomena of the particle-matter interaction, in *Materials under Irradiation*, F. Rullier-Albenque, A. Dunlop, C. Jaouen, C. Templier, and J. Davenas, Eds. Trans Tech Publ, 1992.
- [208] **Berger**, ESTAR, PSTAR and ASTAR: Computer programs for calculating stopping powers and ranges for electrons, protons and helium ions, 1992.
- [209] **Lesueur**, Cascades de déplacement dans les solides polyatomiques, *Philosophical Magazine A*, vol. 44, 905–929, 1981.

- [210] **Zinkle** and **Kinoshita**, Defect production in ceramics, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 251, 200–217, 1997.
- [211] **Hayes** and **Stoneham**, *Defects and defect processes in non-metallic solids*. Wiley-Interscience, 1985.
- [212] **Weber**, Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 166–167, 98–106, 2000.
- [213] **Wang**, **Chen**, and **Ewing**, Radiation and thermal effects on porous and layer structured materials as getters of radionuclides, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, 405–418, 2004.
- [214] **Lemaignan**, *Matériaux pour le nucléaire*, *Techinques de l'ingénieur*, 2012.
- [215] **Aubin-chevaldonnet**, *Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [216] **Gras**, *Etude physico-chimique et structurale de pyrophosphates de calcium hydrates : microcalcifications associées à l'arthrose*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2014.
- [217] **Toplak**, **Birarda**, **Read**, **Sandt**, **Rosendahl**, **Vaccari**, **Demšar**, and **Borondics**, Infrared orange: connecting hyperspectral data with machine learning, *Synchrotron Radiation News*, vol. 30, 40–45, 2017.
- [218] **Demšar**, **Curk**, **Erjavec**, **Gorup**, **Hočevár**, **Milutinovič**, **Možina**, **Polajnar**, **Toplak**, **Starič**, **Štajdohar**, **Umek**, **Žagar**, **Žbontar**, **Žitnik**, and **Zupan**, Orange: data mining toolbox in python, *Journal of Machine Learning Research*, vol. 14, 2349–2353, 2013.
- [219] **Casciani** and **Condrate**, The vibrational spectra of brushite,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Spectroscopy Letters*, vol. 12, 699–713, 1979.
- [220] **Karampas** and **Kontoyannis**, Characterization of calcium phosphates mixtures, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 64, 126–133, 2013.
- [221] **Frost**, **Xi**, **Pogson**, **Millar**, **Tan**, and **Palmer**, Raman spectroscopy of synthetic  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - and in comparison with the cave mineral brushite, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, 571–576, 2012.
- [222] **Penel**, **Leroy**, **Van Landuyt**, **Flautre**, **Hardouin**, **Lemaître**, and **Leroy**, Raman microspectrometry studies of brushite cement: in vivo evolution in a sheep model, *Bone*, vol. 25, 81S–84S, 1999.
- [223] **Xu**, **Butler**, and **Gilson**, FT-Raman and high-pressure infrared spectroscopic studies of dicalcium phosphate dihydrate ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and anhydrous dicalcium phosphate ( $\text{CaHPO}_4$ ), *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 55, 2801–2809, 1999.
- [224] **Gras**, **Rey**, **Marsan**, **Sarda**, and **Combes**, Synthesis and characterisation of hydrated calcium pyrophosphate phases of biological interest, *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 34,

5886–5895, 2013.

- [225] **Cornilsen**, Solid state vibrational spectra of calcium pyrophosphate dihydrate, *Journal of Molecular Structure*, vol. 117, 1–9, 1984.
- [226] **Gras, Baker, Combes, Rey, Sarda, Wright, Smith, Hanna, Gervais, Laurencin, and Bonhomme**, From crystalline to amorphous calcium pyrophosphates: A solid state Nuclear Magnetic Resonance perspective, *Acta Biomaterialia*, vol. 31, 348–357, 2016.
- [227] **Hughes, Robinson, Bassett, Cox, and Grover**, Critical and diverse roles of phosphates in human bone formation, *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 7, 7460, 2019.
- [228] **Viani, Mali, and Mácová**, Investigation of amorphous and crystalline phosphates in magnesium phosphate ceramics with solid-state  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy, *Ceramics International*, vol. 43, 6571–6579, 2017.
- [229] **Sorieul, Allard, Wang, Grambin-Lapeyre, Lian, Calas, and Ewing**, Radiation-stability of smectite, *Environmental Science and Technology*, vol. 42, 8407–8411, 2008.
- [230] **Gu, Wang, Minc, and Ewing**, Temperature effects on the radiation stability and ion exchange capacity of smectites, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 297, 345–354, 2001.
- [231] **Gong, Wang, Ewing, and Xie**, Interface-mediated amorphization of coesite by 200 keV electron irradiation, *Journal of Applied Physics*, vol. 81, 2570–2574, 1997.
- [232] **Hobbs and Pascucci**, Radiolysis and defect structure in electron-irradiated alpha -quartz, *Journal de physique*, vol. 41, C6-237, 1980.
- [233] **Inui, Mori, Sakata, and Fujita**, Electron irradiation induced crystalline-to-amorphous transition in quartz single crystals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 116, 1–15, 1990.
- [234] **De Noirfontaine, Dunstetter, Courtial, Signes-Frehel, Wang, and Gorse-Pomonti**, Electron radiation damages to dicalcium ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) and tricalcium ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) orthosilicates, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 374, 111–115, 2016.
- [235] **Sorieul, Allard, Morin, Boizot, and Calas**, Native and artificial radiation-induced defects in montmorillonite. An EPR study, *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 32, 1–7, 2005.
- [236] **Hobbs, Clinard, Zinkle, and Ewing**, Radiation effects in ceramics, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 216, 291–321, 1994.
- [237] **Weber, Ewing, and Wang**, The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon, *Journal of Materials Research*, vol. 9, 688–698, 1994.
- [238] **Weber and Wang**, Effect of temperature and recoil-energy spectra on irradiation-induced amorphization in  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 91, 63–66, 1994.
- [239] **Meldrum, Wang, and Ewing**, Ion beam induced amorphization of monazite, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 116, 220–224, 1996.
- [240] **de Noirfontaine, Acher, Courtial, Dunstetter, and Gorse – Pomonti**, An X-ray powder



- diffraction study of damage produced in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  by electron irradiation using the 2.5 MeV SIRIUS accelerator, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 509, 78–93, 2018.
- [241] **Xue** and **Kanzaki**, Proton distributions and hydrogen bonding in crystalline and glassy hydrous silicates and related inorganic materials: insights from high-resolution solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, 2803–2860, 2009.
- [242] **Gauffinet**, **Finot**, **Lesniewska**, and **Nonat**, Observation directe de la croissance d’hydrosilicate de calcium sur des surfaces d’alite et de silice par microscopie a force atomique, *Comptes Rendus de l’Academie de Sciences - Serie IIa: Sciences de la Terre et des Planetes*, vol. 327, 231–236, 1998.
- [243] **Haas**, Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{)-H}_2\text{O}$ , Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2012.
- [244] **Viallis-Terrisse**, Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d’alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
- [245] **Grutzek**, **Benesi**, and **Fanning**, Silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrate, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, 665–668, 1989.
- [246] **Klur**, Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1996.
- [247] **Lothenbach** and **Nonat**, Calcium silicate hydrates: solid and liquid phase composition, *Cement and Concrete Research*, vol. 78, 57–70, 2015.
- [248] **Kantro**, **Brunauer**, and **Weise**, Development of surface in the hydration of calcium silicates, in *Advances in chemistry series*, 1961.
- [249] **Viallis-Terrisse**, **Nonat**, and **Petit**, Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 244, 58–65, 2001.
- [250] **Jönsson**, **Wennerström**, **Nonat**, and **Cabane**, Onset of cohesion in cement paste, *Langmuir*, vol. 20, 6702–6708, 2004.
- [251] **Lothenbach** and **Wieland**, A thermodynamic approach to the hydration of sulphate-resisting Portland cement, *Waste Management*, vol. 26, 706–719, 2006.
- [252] **Dilnesa**, **Lothenbach**, **Renaudin**, **Wichser**, and **Kulik**, Synthesis and characterization of hydrogarnet  $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ , *Cement and Concrete Research*, vol. 59, 91–111, 2014.
- [253] **Erba**, **Navarrete-López**, **Lacivita**, **D’Arco**, and **Zicovich-Wilson**, Katoite under pressure: An ab initio investigation of its structural, elastic and vibrational properties sheds light on the phase transition, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, 2660–2669, 2015.
- [254] **Rietveld**, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, 65–71, 1969.

[255] **Madsen, Scarlett,** and **Kern,** Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction, *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 226, 944–955, 2011.



# Résumé

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier les potentialités des ciments brushitiques à base de wollastonite (WCB) pour le traitement ou le conditionnement de déchets radioactifs de faible ou moyenne activité contaminés en strontium-90. Les pâtes de ciment WCB sont élaborées à partir de wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) et d'une solution d'acide phosphorique contenant des cations métalliques ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ...) ainsi que du borax. La wollastonite réagit selon un processus de dissolution/précipitation conduisant à la formation de brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), de silice amorphe ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) et d'un boroaluminophosphate de calcium amorphe. La concentration en aluminium de la solution de gâchage apparaît comme un paramètre clé de la formulation. Cette concentration affecte en effet l'assemblage minéralogique du matériau formé, sa microstructure et sa résistance mécanique, mais également ses propriétés de rétention du strontium. L'étude du piégeage du strontium par certaines des phases constitutives des pâtes de ciment WCB, puis par les pâtes elles-mêmes, montre la contribution importante de la phase aluminophosphate. Deux principaux mécanismes de piégeage sont observés selon la concentration initiale de strontium en solution : l'échange ionique ( $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ ) à faible concentration, et la précipitation d'un phosphate mixte de calcium et de strontium à forte concentration en Sr. Dans le cas de la brushite, un mécanisme de dissolution/coprécipitation surfacique pourrait également intervenir dès les faibles concentrations en strontium.

Les performances de confinement du strontium par des monolithes à base de pâte de ciment WCB sont également évaluées dans le cas d'une lixiviation par l'eau pure. Deux processus gouvernent la cinétique de relâchement du strontium en solution : les phénomènes d'échange de surface, qui prédominent le premier jour, et la diffusion des espèces dans le réseau poreux. Par ailleurs, la pâte de ciment brushitique permet un bon confinement du strontium, avec un coefficient de diffusion apparent de cet élément inférieur d'au moins trois ordres de grandeur aux valeurs rapportées pour une pâte de ciment Portland.

Enfin, une étude du comportement sous irradiation d'une pâte de ciment WCB est initiée. L'irradiation gamma externe du matériau, ou de l'un de ses constituants, la brushite, jusqu'à une dose de 1 MGy (représentative de celle que pourrait intégrer un colis de déchets de faible ou moyenne activité au cours de sa vie) a pour seul effet notable la radiolyse de l'eau, conduisant à la production de dihydrogène avec un rendement comparable à celui reporté pour des matrices de conditionnement silico-calciques. Dans le cas d'une utilisation en colonne pour la décontamination d'effluents, la pâte de ciment pourrait être irradiée à des doses beaucoup plus élevées (de l'ordre du GGy). L'étude de l'endommagement de la brushite sous irradiation électronique jusqu'à une dose de 5.5 GGy montre la transformation progressive de cette phase en pyrophosphate de calcium amorphe, selon un mécanisme impliquant la déprotonation et la dimérisation des tétraèdres  $\text{HPO}_4$  sans formation de monétite ( $\text{CaHPO}_4$ ). Le pyrophosphate de calcium amorphe conserve toutefois de bonnes propriétés de rétention du strontium.

**Mots-Clés** : ciment, wollastonite, brushite, strontium, sorption, lixiviation, irradiation

# Abstract

This work aims at assessing the potential of wollastonite-based brushite cements (WCB) for the treatment or conditioning of low- or intermediate-level radioactive wastes contaminated with strontium-90. WCB pastes are prepared by mixing wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) with a solution containing phosphoric acid, metallic cations ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ...) and borax. Wollastonite reacts through a dissolution/precipitation process, leading to the formation of brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), amorphous silica ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) and an amorphous calcium boroaluminophosphate, the structure of which has been probed by  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR spectroscopy. It is shown that the aluminum concentration in the mixing solution is a key formulation parameter, which influences the mineralogical composition, microstructure and mechanical strength of the resulting material, but also its retention properties of strontium. Investigating the uptake of strontium by some phases present in the cement pastes, and then by the cement pastes themselves, points out the important contribution of the aluminophosphate phase. Two main retention mechanisms are observed depending on the Sr concentration in solution: ionic exchange ( $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ ) at low concentration, and precipitation of a phosphate phase containing calcium and strontium at high concentration. In the case of brushite, an additional dissolution/ surface coprecipitation process may also occur right from the low concentrations.

The leaching behaviour of WCB pastes doped with Sr is then investigated under pure water. Modelling of the experimental data evidences that the Sr release is mainly governed by two mechanisms: surface wash-off, which predominates over the first day, and diffusion in the pore network. Strontium is well confined by WCB pastes, since its apparent diffusion coefficient values ( $D_a$ ) are smaller by at least 3 orders of magnitude than those commonly reported for Portland cement pastes.

Finally, brushite and WCB pastes are submitted to external gamma or electronic irradiation. The only noticeable effect of gamma irradiation up to a dose of 1 MGy (which is representative of the dose integrated by a cement-waste package over its lifetime) is water radiolysis, producing dihydrogen with a yield of the same magnitude order than that reported for calcium silicate cement-based materials. The cement paste might be irradiated at much higher doses (of the GGy order) in case of use in column for wastewater treatment. Investigating the radiation damages of brushite by electronic irradiation up to a dose of 5.5 GGy shows its progressive transformation into an amorphous calcium pyrophosphate, involving deprotonation and dimerization of the  $\text{HPO}_4$  tetrahedra of brushite, without any formation of monetite ( $\text{CaHPO}_4$ ). Amorphous calcium pyrophosphate has still the ability to trap strontium (with a distribution coefficient  $R_d$  of strontium 14 times higher than that of brushite).

**Keywords** : cement, wollastonite, brushite, strontium, sorption, leaching, irradiation