



**HAL**  
open science

# Traitement à haute pression et haute température de déchets de métaux lourds vers de nouveaux matériaux stables

Aurélie Karnis

► **To cite this version:**

Aurélie Karnis. Traitement à haute pression et haute température de déchets de métaux lourds vers de nouveaux matériaux stables. Autre. Université Paris-Est, 2009. Français. NNT : 2009PEST1063 . tel-00551293

**HAL Id: tel-00551293**

**<https://theses.hal.science/tel-00551293>**

Submitted on 3 Jan 2011

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

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

# THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'Université PARIS-EST Marne-la-Vallée**

Spécialité : **Géomatériaux**

préparée au **Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur**

**(G2I)**

dans le cadre de l'École Doctorale **Matériaux Ouvrages Durabilité**

**Environnement Structures (MODES, ED 430)**

présentée et soutenue publiquement

par

**Aurélie KARNIS**

8 octobre 2009

Titre:

**Traitement à haute pression et haute température de déchets  
de métaux lourds, vers de nouveaux matériaux stables**

Directeur de thèse: **Laurent GAUTRON (UPE MLV)**

Jury

Pr. Jean-Michel LE CLEAC'H (Mines de Paris),	Rapporteur
Pr. Kui YU-ZHANG (Univ. Reims),	Rapporteur
Dr. Gilles QUEREL (St. Gobain),	Examineur
M. Patrick TETE (Novergie-SUEZ),	Invité
M. José CASAS (Novergie-SUEZ),	Invité
Dr. Laurent GAUTRON (UPE MLV),	Directeur de thèse

---

---

## Remerciements

**Thèse préparée au laboratoire Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur (G2I), 5 boulevard Descartes 77454 Marne-la-Vallée**

Ces trois années de thèse m'ont appris énormément de choses, tant sur le plan professionnel que sur le plan personnel. Les personnes qui m'ont entouré et que j'ai ou pas rencontré durant ces années sont pour beaucoup dans la réussite de ce travail, et je voudrais les en remercier.

J'aimerais remercier Laurent Gautron qui m'a accompagné dans ce projet en tant que directeur de thèse, et qui a su guider mon travail. Je remercie Michel Madon pour son accueil dans le laboratoire des géomatériaux. Merci à Stéphanie Rossano pour sa pince à bouts platine. Merci à Martine Tarrida pour ses prêts de creusets en platine, et à Rossana Combes pour l'utilisation du MEBE. Merci à Gilles Catillon pour tous les petits services rendu et merci aussi à Valérie Malavergne pour son aide.

J'aimerais saluer tous les autres membres du labo qui permettent de travailler dans une bonne ambiance ainsi que les thésards, entre autre : Bénédicte, Pierre-Louis, Jean-Paul, Ali, Karim . . . Je salue plus particulièrement Julien Dubrail pour son aide sur pleins de petites choses. Merci à Sabrina Adatte pour la bonne humeur qui régnait dans le bureau 223.

Au cours de cette thèse, nous avons rencontré et collaboré avec des chercheurs de laboratoires extérieurs. Je tiens à remercier Fabrice Brunet du laboratoire de Géologie de l'ENS de Paris, pour la gentillesse dont il a fait preuve en me formant aux techniques d'autoclaves à chauffage externe en trouvant toujours du temps à me consacrer malgré son emploi du temps chargé. Je remercie également Francine Carrot et Clarisse Mariet du laboratoire Pierre Süe du CEA de Saclay pour les précieuses recommandations sur la minéralisation d'échantillons, ainsi que pour les

---

analyses ICP-MS. Merci à l'incinérateur Novergie-Suez de Saint-Thibault des Vignes pour leur collaboration. Merci à Stéphane Borenstajn pour son savoir-faire sur les microscopes électroniques qui nous a permis d'obtenir de bonnes analyses et photographies, ainsi que sa patience pour faire des cartographies. Merci aussi à Yasmina Habaoui de l'école des Mines de Paris pour la diffraction de rayons X et son aide pour chercher les minéraux correspondant aux pics. Merci également à Rémi Losno du LISA pour ses analyses de lixivats.

Je tiens à dédier cette thèse à mon mari Jean Béguec, qui m'a soutenu tout au long de ces trois années même dans les moments de doute et qui n'a pas cessé de croire en moi et en mon travail. Je voudrais saluer tout particulièrement son aide précieuse dans les choix que j'ai du faire pour mener à bien ce projet.

J'aimerais saluer ma maman Sylvie qui m'a encouragée à faire cette thèse et qui a été présente durant ces années malgré la distance nous séparant, ainsi que mes beaux parents, Nathalie et Daniel. Et c'est avec une grande émotion que je voudrais citer ma grand-mère Mauricette qui nous a quitté l'année dernière, et qui je suis sûre aurait été très fière de savoir que j'ai réussi à faire quelque chose dans les sciences qu'elle affectionnait beaucoup.

Enfin, une pensée pour tous les amis que j'ai rencontrés à l'université de Marne-la-Vallée durant ces 8 années, et avec qui j'ai passé de très bons moments : en particulier Belinda une excellente amie et très bonne cuisinière, Fériel un amoureux du canard, et Mickaël pour ses *nanards* mémorables.

---

## Résumé

Les REFIOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères) issus de l'incinération des déchets ménagers contiennent des métaux lourds comme le plomb ou le cadmium et sont en France uniquement stockés en centre d'enfouissement technique de classe 1 pour dangereux, en étant stabilisés par une vitrification.

Afin de trouver des solutions pour le stockage ou la valorisation à long terme des REFIOM sans danger pour l'environnement, nous avons ciblé les vitrocéramiques et les céramiques frittées à hautes températures et hautes pressions. Nous avons utilisé des méthodes de la minéralogie physique par l'intermédiaire de synthèses à hautes températures, de synthèses à hautes températures et à hautes pressions en autoclave à chauffage externe, d'observations en microscopie électronique à balayage, de microanalyses chimiques EDX (Energy Dispersive X-Ray spectrometry), d'analyses en microsonde, de caractérisation structurale par diffraction de rayons X et d'expériences de lixiviation dynamique.

Nous avons mis au point des protocoles de synthèses et d'analyses. Par ce biais, nous constatons pour les vitrocéramiques que le plomb ou le cadmium sont incorporés dans des cristallites et dans des nouvelles phases cristallines, eux-mêmes englobés dans une matrice vitreuse. Cette voie dite de « double barrière » (cristaux + verre) semble prometteuse pour l'immobilisation du plomb et du cadmium (au regard des analyses EDX et des expériences de lixiviation). Pour les céramiques frittées, comme pour les SYNROC (SYNthetic ROCK) synthétisées pour les déchets nucléaires, de nouvelles phases cristallines incorporant Pb et Cd sont observées et seraient *a priori* résistantes pour le stockage de ces éléments toxiques. Dans ces deux cas de nouveaux matériaux capables d'incorporer massivement du plomb et du cadmium ont été mis en évidence. Des tests de durabilité permettront d'envisager une valorisation éventuelle de tels matériaux.

Mots clés : Déchets Ménagers, REFIOM, Cadmium, Plomb, Valorisation, Immobilisation, Vitrocéramiques, Zirconolite, Diopside, Titanite, Hautes pressions, Hautes températures, Lixiviation.

---

# Abstract

*« High pressure and high temperature treatment of heavy metal waste, towards new stable materials. »*

MSWI (Municipal Solide Waste Incinerator) fly ashes left from the incineration of domestic waste contain heavy metals such as lead or cadmium. In France, these fly ashes are only stored under vitrified forms in class-1 type landfills for hazardous waste.

In order to find solutions for long-term storage or valorization of the MSWI fly ashes, we studied glass-ceramics and sintered ceramics at high pressures and/or high temperatures. We used methods of mineral physics to : synthetize at high temperature, synthetize at high temperature and high pressure using autoclaves with external heating system, observe by electron microcopy, make EDX (Energy Dispersive X-Ray spectrometry) chemical microanalysis, make microprobe analysis, structurally characterize and perform leaching test.

We established experimental protocols for the synthesis and analysis of produced materials. For glass-ceramics, we observe that lead and cadmium are incorporated inside expected crystallites and new crystal phases, themselves embedded by a glassy matrix. This so-called “double barrier” (crystals + glass) is a promising way towards a substainable of lead and cadmium (after EDX analysis and leaching experiements). For sintered ceramics, as for the SYNROC (SYNthetic ROCK) with nuclear waste, new crystal phases incorporating Pb and Cd are found and might display a high resistant for the storage of these toxic elements.

In both cases, new materials incorporating large amounts of lead and cadmium were formed. Durability tests may give new ways for a valorization of such materials.

Key words : Domestic waste, MSWI fly ashes, Cadmium, Lead, Valorization, Immobilization, Glass-ceramics, Zirconolite, Diopside, Titanite, High pressures, High temperatures, Leaching tests.

# Table des matières

Table des matières . . . . .	vii
Table des figures . . . . .	xiii
Liste des tableaux . . . . .	xix
<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>1 Contexte environnemental</b>	<b>11</b>
1 Situation globale des déchets ménagers . . . . .	11
1.1 Généralités . . . . .	11
1.2 Traitements des déchets ménagers . . . . .	18
1.3 L'incinération . . . . .	22
2 Métaux lourds ciblés . . . . .	29
2.1 Le cadmium . . . . .	29
2.2 Le Plomb . . . . .	33
<b>2 Immobilisation d'éléments toxiques</b>	<b>41</b>
1 Matrices de Confinement . . . . .	41
1.1 Verres . . . . .	41
1.2 Céramiques . . . . .	44
1.3 Vitrocéramiques . . . . .	50
1.4 Ciments . . . . .	53
2 Minéraux . . . . .	57



---

2.1	Avant-propos sur le calcium . . . . .	57
2.2	Zirconolite . . . . .	60
2.3	Diopside . . . . .	63
2.4	Titanite . . . . .	65
<b>3</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>69</b>
1	Analyses chimiques . . . . .	69
1.1	Mineralisation . . . . .	69
1.2	Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)	71
2	Synthèses à hautes pressions et/ou à hautes températures . . . . .	73
2.1	Verres et vitrocéramiques . . . . .	73
2.2	Céramiques frittées à hautes pressions et températures . . . . .	77
3	Méthodes d'analyses des échantillons synthétisés . . . . .	80
3.1	Microscope Electronique à Balayage (MEB) . . . . .	80
3.2	La Diffraction des Rayons X (DRX) . . . . .	86
3.3	Microsonde électronique . . . . .	90
3.4	Traitement d'images . . . . .	95
<b>4</b>	<b>Caractérisation des REFIOM étudiés</b>	<b>101</b>
1	REFIOM brut . . . . .	101
1.1	Présentation . . . . .	101
1.2	Etudes antérieures . . . . .	107
1.3	Méthodes physiques de caractérisation du REFIOM . . . . .	112
1.4	Méthode chimique de caractérisation du REFIOM . . . . .	118
2	REFIOM PSR . . . . .	121
2.1	Présentation . . . . .	121
2.2	Caractérisation . . . . .	124
3	Conclusion . . . . .	127

<b>5</b>	<b>Vitrocéramiques à base de zirconolite</b>	<b>131</b>
1	Méthodologie . . . . .	131
1.1	Etude antérieure . . . . .	131
1.2	Echantillons témoins . . . . .	132
2	Vitrocéramiques dopées au plomb . . . . .	135
2.1	Synthèses des échantillons . . . . .	135
2.2	Résultats expérimentaux . . . . .	137
3	Vitrocéramiques dopées au cadmium . . . . .	143
3.1	Synthèses des échantillons . . . . .	143
3.2	Résultats expérimentaux . . . . .	144
4	Vitrocéramiques dopées avec différents REFIOM . . . . .	159
4.1	Synthèses des échantillons . . . . .	159
4.2	Résultats expérimentaux . . . . .	161
5	Conclusion . . . . .	164
<b>6</b>	<b>Vitrocéramiques à base de diopside</b>	<b>169</b>
1	Méthodologie . . . . .	169
1.1	Etudes antérieures . . . . .	169
1.2	Echantillons témoins . . . . .	171
2	Vitrocéramiques dopées au plomb . . . . .	174
2.1	Synthèses des échantillons . . . . .	174
2.2	Résultats expérimentaux . . . . .	175
3	Vitrocéramiques dopées au cadmium . . . . .	187
3.1	Synthèses des échantillons . . . . .	187
3.2	Résultats expérimentaux . . . . .	188
3.3	Coefficients de partage . . . . .	199
4	Vitrocéramiques dopées en REFIOM . . . . .	201
4.1	Synthèses des échantillons . . . . .	201

---

4.2	Résultats expérimentaux . . . . .	203
5	Conclusion . . . . .	206
5.1	Cadmium et plomb . . . . .	206
5.2	REFIOM . . . . .	209
<b>7</b>	<b>Céramiques frittées à hautes pressions et hautes températures</b>	<b>213</b>
1	Expérimentation avec des oxydes de plomb et de cadmium . . . . .	213
1.1	Synthèses des échantillons . . . . .	213
1.2	Résultats et interprétations . . . . .	215
2	Expérimentation avec des REFIOM . . . . .	231
2.1	REFIOM brut autoclavé . . . . .	231
2.2	REFIOM PSR autoclavé . . . . .	234
3	Conclusion . . . . .	237
3.1	Oxydes de cadmium et de plomb . . . . .	237
3.2	REFIOM et REFIOM PSR . . . . .	238
<b>8</b>	<b>Durabilité testée par lixiviation</b>	<b>241</b>
1	Lixiviation dynamique . . . . .	242
2	Résultats . . . . .	244
2.1	Variations des masses des échantillons de départ . . . . .	244
2.2	Etat de surfaces des échantillons lixiviés . . . . .	244
2.3	Lixiviats . . . . .	247
3	Conclusion . . . . .	251
	<b>Conclusion</b>	<b>255</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>261</b>
	<b>Annexes</b>	<b>275</b>
1	Evolution des traitements des déchets ménagers . . . . .	275

---

2	Schéma du principe du procédé sec de traitement des fumées de l'incinérateur Novergie-Suez de Saint-Thibault des Vignes (77) . . . . .	276
3	Chaîne de désintégration radioactives . . . . .	277
4	Pertes masiques des différents échantillons . . . . .	280
5	Cliché de diffraction de rayons X de GcZ12Pb-1 . . . . .	287
6	Liste des pics identifiés de diffraction de rayons X sur GcZ8Cd . . . . .	288
7	Liste des pics identifiés de diffraction de rayons X sur GcD12Pb . . . . .	289
8	Liste des pics identifiés de diffraction de rayons X sur GcD12Pb2 . . . . .	290
9	Liste des pics identifiés de diffraction de rayons X sur GcD16Cd . . . . .	291
10	Liste des pics identifiés de diffraction de rayons X sur GcD12Cd12Pb . . . . .	292
11	Cliché de diffraction de rayons X de GcD72RE8Pb . . . . .	293
12	Cliché de diffraction de rayons X de GcD72RE8Pb2 . . . . .	294
13	Caractéristiques de l'ICP-OES pour les analyses des lixiviats . . . . .	295
14	Résumé de la présentation du 6 <sup>e</sup> forum de technologie des hautes pressions, à Batz-sur-mer, France . . . . .	296
15	Article de la conférence « World Academy of Science, Engineering and Technology, volume 40, avril 2009 » . . . . .	297



# Table des figures

1.1	Répartition des différents déchets (France, 2004) . . . . .	12
1.2	Evolution des déchets ménagers en France . . . . .	14
1.3	Différents modes de gestion des déchets (France, 2005) . . . . .	19
1.4	Incinération des déchets . . . . .	23
1.5	Oxyde de cadmium $CdO$ . . . . .	30
1.6	Oxydes de plomb utilisés pour nos travaux . . . . .	33
2.1	Variations de l'enthalpie libre d'un verre . . . . .	42
2.2	Micrographies de trois céramiques diverses . . . . .	45
2.3	Fabrication du ciment . . . . .	53
2.4	Représentation schématique d'une couche BTH . . . . .	60
2.5	Projection stéréographique de la zirconolite-2M . . . . .	61
2.6	Structure cristalline du diopside . . . . .	64
2.7	Structure cristalline de la titanite . . . . .	66
3.1	<i>Goutte</i> dans le protocole de minéralisation d'un REFIOM . . . . .	71
3.2	Schéma du principe d'un spectromètre de masse . . . . .	72
3.3	Pastilles d'oxydes pour la fusion du verre. . . . .	73
3.4	Traitements thermiques . . . . .	74
3.5	Traitements thermiques de dévitrification . . . . .	75
3.6	Schéma d'un autoclave à chauffage externe . . . . .	78

---

3.7	Autoclave de L'école Normale Supérieure de Paris . . . . .	79
3.8	Capsule pour autoclave . . . . .	80
3.9	Interactions électrons/matière . . . . .	81
3.10	Poire d'interaction des électrons . . . . .	82
3.11	Microscope électronique à balayage . . . . .	85
3.12	Illustration de la condition de Bragg . . . . .	88
3.13	Schéma d'un diffractomètre à compteur . . . . .	89
3.14	Diffractomètre de Rayons X D8 advance utilisé . . . . .	90
3.15	Mircosonde de Castaing . . . . .	91
3.16	Microsonde SX 100 utilisée . . . . .	92
4.1	Coupe schématique d'un électrofiltre . . . . .	102
4.2	REFIOM de Novergie-SUEZ . . . . .	103
4.3	Image MEB du REFIOM . . . . .	113
4.4	Spectre EDX de la phase représentative du REFIOM . . . . .	114
4.5	Diffraction de rayons X d'un REFIOM . . . . .	116
4.6	Coupe schématique d'un filtre à manche . . . . .	122
4.7	REFIOM PSR de Novergie-SUEZ . . . . .	122
4.8	Valorisation des REFIOM PSR . . . . .	123
4.9	Image MEB du REFIOM PSR . . . . .	125
4.10	Diffraction de rayons X sur un REFIOM PSR . . . . .	126
5.1	Spectre EDX de titanite dans GcZtem . . . . .	133
5.2	Spectre EDX de zirconolite dans GcZtem . . . . .	134
5.3	Image MEB de GcZ12Pb-1 . . . . .	138
5.4	Spectre EDX de titanite dans GcZ12Pb-1 . . . . .	139
5.5	Cristallites de zirconolite de GcZ12Pb-1 . . . . .	140
5.6	Cristallites de titanite dans GcZ12Pb-1 . . . . .	141

5.7	Verre GZ16Cd . . . . .	144
5.8	Vitrocéramique GcZ16Cd . . . . .	145
5.9	Image MEB de GcZ8Cd . . . . .	146
5.10	Image MEB de zirconolite de GcZ8Cd . . . . .	147
5.11	Spectre EDX de zirconolite incorporant du cadmium, GcZ12Cd-4 . . . . .	148
5.12	Image MEB de titanite de GcZ8Cd . . . . .	149
5.13	Spectre EDX de titanite incorporant du cadmium, GcZ12Cd-4 . . . . .	149
5.14	Evolution des quantités de CdO dans les cristallites . . . . .	150
5.15	Spectre EDX de la bytownite, GcZ8Cd . . . . .	151
5.16	Diffraction de rayons X de GcZ8Cd . . . . .	153
5.17	Coefficients de partage du cadmium . . . . .	155
5.18	Image MEB de GcZ8Cd . . . . .	156
5.19	Spectre EDX d'une phase minérale de GcZ12RE18Cd . . . . .	163
6.1	Image MEB de la vitrocéramique de diopside témoin . . . . .	171
6.2	Spectre EDX du diopside dans GcDtem . . . . .	172
6.3	Image MEB de GcD12Pb . . . . .	176
6.4	Spectre EDX d'une nouvelle phase riche en plomb, NPDPb . . . . .	176
6.5	Cliché de diffraction de rayons X sur GcD12Pb . . . . .	177
6.6	Spectre EDX de diopside dans GcD12Pb . . . . .	179
6.7	Image MEB de GcD12Pb2 . . . . .	181
6.8	Spectre EDX d'une nouvelle phase riche en plomb NPDPb2 . . . . .	182
6.9	Cliché de diffraction de rayons X sur GcD12Pb2 . . . . .	183
6.10	Spectre EDX de diopside dans GcD16Pb2 . . . . .	184
6.11	Spectre EDX de forsterite, GcD12Pb2 . . . . .	185
6.12	Image MEB de GcD16Cd . . . . .	189
6.13	Spectre EDX d'une nouvelle phase riche en cadmium, NPDCd . . . . .	190
6.14	Cliché de diffraction de rayons X sur GcD16Cd . . . . .	191



---

6.15	Spectre EDX de diopside incorporant du cadmium, GeD16Cd . . . . .	192
6.16	Image MEB de GeD12Cd12Pb . . . . .	195
6.17	Cliché de diffraction de rayons X sur GeD12Cd12Pb . . . . .	196
6.18	Spectre EDX d'un mélange de NPDCd et NPDPb . . . . .	197
6.19	Spectre EDX de diopside incorporant du cadmium, GeD12Cd12Pb . . . . .	198
6.20	Image MEB de GeD70RE . . . . .	204
6.21	Spectre EDX d'une phase riche en calcium, NPDCa . . . . .	204
7.1	Image MEB de AZCd . . . . .	216
7.2	Image MEB de AWPb . . . . .	216
7.3	Spectre EDX de AWPb . . . . .	217
7.4	Image MEB de AZPb2 . . . . .	218
7.5	Image MEB des phases riches en plomb de AZPb2 . . . . .	219
7.6	Spectre EDX d'une phase riche en plomb, NPAZPb1 . . . . .	220
7.7	Spectre EDX d'une phase riche en plomb, NPAZPb2 . . . . .	221
7.8	Image MEB de l'échantillon autoclavé reproduisant NPAZPb1 . . . . .	222
7.9	Image MEB de ADCd . . . . .	224
7.10	Spectre EDX d'une phase riche en cadmium, NPADCd . . . . .	225
7.11	Image MEB de l'échantillon autoclavé reproduisant NPADCd . . . . .	226
7.12	Image MEB de ADPb . . . . .	228
7.13	Spectre EDX d'une phase riche en plomb, NPADPb . . . . .	229
7.14	Image MEB de l'échantillon autoclavé reproduisant NPADPb . . . . .	230
7.15	Capsule autoclavée du REFION . . . . .	232
7.16	Image MEB du REFION brut autoclavé . . . . .	232
7.17	Spectre EDX de la phase représentative du REFION autoclavé . . . . .	233
7.18	Capsule autoclavée du REFION PSR . . . . .	234
7.19	Image MEB du REFION PSR autoclavé . . . . .	235
7.20	Spectre EDX de zirconolite dans AZPSR . . . . .	236

---

8.1	Montage de lixiviation dynamique . . . . .	242
8.2	Vitrocéramique pour les tests de lixiviation . . . . .	243
8.3	Lixiviation de Gcd16Cd . . . . .	245
8.4	Lixiviation de GcD12PbO2 . . . . .	246
8.5	Lixiviation de GcD12PbO . . . . .	247



# Liste des tableaux

1.1	Composition des ordures ménagères . . . . .	13
1.2	Répartition de 3 métaux lourds dans les déchets ménagers . . . . .	15
1.3	Compositions de différentes piles . . . . .	16
1.4	Répartition des métaux lourds dans une UIOM . . . . .	27
1.5	Catégories de mâchefers . . . . .	28
1.6	Composition d'un mâchefer . . . . .	29
1.7	Proportions atomiques des isotopes du plomb sur Terre . . . . .	34
1.8	Verre ou cristal en fonction des oxydes métalliques . . . . .	35
2.1	Composition de SYNROC . . . . .	47
2.2	Différents rayons ioniques et coordinences . . . . .	59
3.1	Comparaison MEB et Microsonde, éléments légers . . . . .	94
3.2	Comparaison MEB et Microsonde, éléments lourds . . . . .	94
4.1	Composition de REFIOM selon L. Guérin . . . . .	108
4.2	Diverses compositions de REFIOM . . . . .	110
4.3	Analyse EDX de la phase représentative du REFIOM . . . . .	114
4.4	Analyse EDX de la zone contenant du cadmium du REFIOM . . . . .	115
4.5	Analyse EDX d'un verre de REFIOM . . . . .	117
4.6	Éléments mineurs dans le REFIOM standard . . . . .	119
4.7	Éléments traces dans le REFIOM brut . . . . .	120

---

5.1	Verre témoin pour la zirconolite . . . . .	132
5.2	Analyse EDX de la titanite dans GcZtem . . . . .	134
5.3	Analyse EDX de la zirconolite dans GcZtem . . . . .	134
5.4	Compositions des verres de zirconolite dopés au plomb . . . . .	135
5.5	Traitements thermiques des vitrocéramiques au plomb . . . . .	136
5.6	Teneurs en plomb des verres parents . . . . .	137
5.7	Analyse EDX de titanite de GcZ12Pb-1 . . . . .	139
5.8	Compositions des verres de zirconolite dopés au cadmium . . . . .	143
5.9	Traitements thermiques des vitrocéramiques dopées au cadmium . . .	144
5.10	Teneurs en $CdO$ des verres parents . . . . .	145
5.11	Analyse EDX de zirconolite incorporant du cadmium, GcZ12Cd-4 . .	148
5.12	Analyse EDX de titanite incorporant du cadmium, GcZ12Cd-4 . . . .	150
5.13	Analyse EDX de bytownite, GcZ8Cd . . . . .	152
5.14	Coefficients de partage du plomb et du cadmium . . . . .	154
5.15	Compositions en poids% des verres dopés en REFIOM . . . . .	160
5.16	Compositions des verres dopés en REFIOM synthétique . . . . .	161
5.17	Analyse EDX d'une phase minérale de GcZ12RE18Cd . . . . .	163
6.1	Verre de diopside témoin . . . . .	170
6.2	Analyse EDX du diopside dans GcDtem . . . . .	172
6.3	Verre de diopside dopé à 12 poids% de REFIOM synthétique . . . . .	173
6.4	Compositions des verres de diopside dopés en plomb . . . . .	174
6.5	Teneurs en plomb des verres parents de diopside . . . . .	175
6.6	Analyse EDX d'une nouvelle phase riche en plomb NPDPb . . . . .	177
6.7	Pics de diffraction de NPDPb . . . . .	178
6.8	Analyse EDX de diopside dans GcD12Pb . . . . .	179
6.9	Teneurs en plomb des verres parents de diopside . . . . .	180
6.10	Analyse EDX d'une nouvelle phase riche en plomb NPDPb2 . . . . .	182

6.11	Pics de diffraction de NPDPb <sub>2</sub> . . . . .	183
6.12	Analyse EDX de diopside dans GcD <sub>16</sub> Pb <sub>2</sub> . . . . .	184
6.13	Analyse EDX de forsterite, GcD <sub>12</sub> Pb <sub>2</sub> . . . . .	186
6.14	Composition des verres de diopside dopés en <i>CdO</i> . . . . .	187
6.15	Teneurs en cadmium (et plomb) des verres parents de diopside . . . . .	188
6.16	Analyse EDX d'une nouvelle phase riche en cadmium, NPDCd . . . . .	190
6.17	Pics de diffraction de NPDCd . . . . .	191
6.18	Analyse EDX de diopside incorporant du cadmium, GcD <sub>16</sub> Cd . . . . .	193
6.19	Analyse EDX d'un mélange de NPDCd et NPDPb . . . . .	197
6.20	Analyse EDX de diopside incorporant du cadmium, GcD <sub>12</sub> Cd <sub>12</sub> Pb . . . . .	198
6.21	Coefficients de partage dans les vitrocéramiques de diopside . . . . .	200
6.22	Composition des verres de diopside dopés en REFIOM . . . . .	202
6.23	Composition du verre de diopside dopé en REFIOM synthétique . . . . .	203
6.24	Analyse EDX d'une phase riche en calcium, NPDCa . . . . .	205
6.25	Caractéristiques de diffraction de rayons X sur le diopside . . . . .	205
6.26	Diffraction de rayons X sur NPDCa . . . . .	206
7.1	Composition des échantillons autoclavés . . . . .	214
7.2	Analyse EDX de AWPb . . . . .	217
7.3	Analyse EDX d'une phase riche en plomb, NPAZPb <sub>1</sub> . . . . .	220
7.4	Analyse EDX d'une phase riche en plomb, NPAZPb <sub>2</sub> . . . . .	221
7.5	Comparaison entre NPAZPb <sub>1</sub> et NPAZPbR . . . . .	223
7.6	Analyse EDX d'une phase riche en cadmium, NPADCd . . . . .	225
7.7	Compositions des différentes phases minérales avec NPADCd . . . . .	227
7.8	Analyse EDX d'une phase riche en plomb, NPADPb . . . . .	229
7.9	Comparaison entre NPADPb et NPADPbR . . . . .	231
7.10	Analyse EDX de la phase représentative du REFIOM autoclavé . . . . .	234
7.11	Analyse EDX d'une cristallite de zirconolite . . . . .	236

8.1	Variations des masses des vitrocéramiques lixiviées . . . . .	244
8.2	Analyses des lixiviats . . . . .	248

# Introduction





# Introduction

La production de déchets et leur accumulation est un problème majeur dans toutes les sociétés mondiales, en raison de leur caractère polluant. En effet, les déchets ménagers, sur lesquels nous focalisons cette étude, regroupent toutes sortes de composants, allant de matières inertes jusqu'à des éléments toxiques apportés par les biens technologiques (piles, téléphones ...).

Le cadmium et le plomb entre autres, se retrouvent dans les déchets ménagers, à cause de leur utilisation dans des domaines très variés, comme les pigments, batteries et huiles. En France, en 1999 selon l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie [1]), le plomb et le cadmium représentaient respectivement 795 mg et 4 mg par kilogramme de matière sèche de déchets ménagers. Ce qui représente un fort danger pour l'environnement et pour l'homme, car ces deux polluants peuvent causer de sérieux dommages, notamment pour la santé, à relativement basses concentrations (à partir de 5 mg pour le cadmium et 125 mg pour le plomb par litre de sang).

Les déchets ménagers peuvent être traités de plusieurs manières, comme l'incinération, le stockage, le recyclage ou le compost. En France, l'incinération concerne 43 % de la masse totale des déchets ménagers (ADEME [1]) : c'est un mode de traitement qui présente des avantages tels que la réduction du volume des déchets et la production d'énergie thermique et électrique.

Cependant, même si elle apparaît comme un bon moyen de traiter les déchets,

l'incinération génère des déchets ultimes qui concentrent la majorité des polluants. Parmi eux, les REFIOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères) correspondent aux poussières issues des lavages des fumées d'incinération. Ils sont composés majoritairement de silicium, calcium et d'aluminium sous forme minérale, mais concentrent également des métaux lourds tels que le cadmium ou le plomb venant des filtrages successifs des fumées (0,2 poids% de plomb ou de cadmium, d'après Frugier, 2000 [2]).

Les REFIOM représentent 2 à 3 % de la masse des déchets incinérés (300000 tonnes par an en France) et sont, en France, uniquement stockés en CSDU (Centre de Stockage de Déchets Ultimes) de classe 1 pour dangereux. En Allemagne, ce type de déchet est stocké après stabilisation dans d'anciennes mines de sel.

Actuellement, ils doivent selon la législation en vigueur, être stabilisés avant d'être stockés, par liants hydrauliques ou par vitrification. Mais aucune valorisation n'est pour le moment envisagée.

Dans le but de stocker durablement les déchets ménagers toxiques, plusieurs matrices sont envisagées.

Les verres, qui sont faciles à mettre en œuvre et de coûts raisonnables, sont couramment utilisés de nos jours. Toutefois, ce sont des matériaux amorphes qui ne sont pas stables thermodynamiquement. De plus, certaines études démontrent des faiblesses quant à leur comportement mécanique à long terme ou leur durabilité chimique (Romiche et al, 1999 [3], Paul et al, 1977 [4], Ringwood et al, 1979 [5]). Il peut donc y avoir de forts risques pour l'environnement avec une immobilisation des REFIOM dans des verres.

Le ciment est également utilisé comme matrice de stockage où une de ces phases : la portlandite est étudiée pour le stockage du plomb ou du cadmium (Pomiès et al, 2001 [6]). Néanmoins, les ciments présentent des problèmes de résistance mécanique

notamment du fait de leur porosité.

Les céramiques sont aussi étudiées pour l'immobilisation des éléments toxiques du fait de leur grande cohésion. Dans ce cas, les atomes que l'on souhaite immobiliser remplacent dans les structures cristallines les atomes constitutifs de la céramique initiale (Ewing et al, 1991 [7]).

Toutefois, ces structures cristallines peuvent offrir une plus grande durabilité en termes d'immobilisation, lorsqu'elles sont incluses dans une matrice vitreuse : on parle alors du concept de « double barrière ». Dès lors, les éléments toxiques sont incorporés dans les structures cristallines, elles-mêmes incluses dans une matrice vitreuse. Ainsi les vitrocéramiques apparaissent être un moyen plus fiable d'immobiliser les éléments toxiques, comparé aux verres ou aux céramiques (Loiseau et al, 2004 [8]).

Les céramiques frittées sont également très étudiées pour le stockage à long terme des matières toxiques, comme par exemple les céramiques SYNROC (SYNthetic ROCK) pour l'immobilisation des déchets nucléaires (Ringwood, 1978 [5]). Cette roche synthétique est en fait un assemblage de différentes phases minérales qui permet l'immobilisation des actinides et des lanthanides au sein des structures cristallines à hautes pressions et à hautes températures.

Dans le but d'immobiliser des métaux lourds et des REFIOM, nous avons étudié des minéraux calciques, en raison des études antérieures qui ont montré le potentiel de tels minéraux en terme d'incorporation possibles d'éléments chimiques polluants et dangereux dans le site du calcium. En effet le calcium présente (entre autre) un rayon ionique important ce qui peut rendre possible une substitution par des éléments chimiques toxiques présentant des tailles de cations importantes comme c'est le cas du plomb et du cadmium. Ainsi nous pouvons citer par exemple le cas de l'incorporation de l'uranium dans une perovskite (Gautron et al, 2006 [9]).

Nous avons donc choisi d'étudier des minéraux calciques tels que le diopside ( $CaMgSi_2O_6$ ) ou la zirconolite ( $CaZrTi_2O_7$ ) pour l'immobilisation du plomb ou du cadmium. En effet, ces deux phases cristallines sont très étudiées pour l'immobilisation de déchets nucléaires, avec l'étude de Wood et al (1999 [10]) pour l'incorporation de l'uranium dans le diopside et celle de Loiseau et al (2004 [8]) pour l'incorporation du thorium dans la zirconolite.

De ce fait, dans le but d'immobiliser et de valoriser les REFIOM, nous avons privilégié deux voies possibles en étudiant ces différentes phases cristallines. Nous avons travaillé avec des oxydes de plomb et de cadmium afin d'accroître les phénomènes chimiques qui peuvent avoir lieu au cours de nos diverses expériences et pouvoir ainsi mettre en évidence les tendances de l'incorporation du plomb et du cadmium dans de tels systèmes.

La première voie consiste à utiliser les hautes températures, en étudiant différentes phases minérales au sein de vitrocéramiques, afin de trouver des matrices de confinement pour les éléments toxiques contenus dans les REFIOM. Pour cela, nous avons synthétisé des vitrocéramiques de diopside ou de zirconolite dopées avec du plomb, du cadmium ou des REFIOM. Ces travaux se basent sur les études de Loiseau et al (2004 [8]) ou de Barbieri et al (2002 [11]) qui ont respectivement étudiés des vitrocéramiques de zirconolite ou de diopside incorporant des éléments toxiques.

La deuxième voie possible a consisté à utiliser des hautes températures et des hautes pressions pour immobiliser des éléments toxiques dans des phases minérales à base de calcium. Pour ce faire, nous avons réalisé différents mélanges d'oxydes ou de REFIOM avec du diopside ou de la zirconolite, que nous avons portés à hautes températures et à hautes pressions dans des autoclaves à chauffage externe. Cet axe d'étude s'inscrit directement dans la logique des travaux réalisés pour les déchets nucléaires avec SYNROC.

Les chapitres 1 et 2, expliquent la problématique de la gestion des déchets, et les moyens d'immobiliser les éléments toxiques.

Le chapitre 3 décrit en détail les protocoles et les techniques expérimentaux utilisés dans cette étude.

Le chapitre 4 présente nos résultats obtenus dans la caractérisation chimique et structurale des REFION utilisés pour les diverses expérimentations. Une minéralisation a été réalisée pour déterminer les teneurs exactes en métaux lourds contenus dans les REFION.

Les chapitres 5 et 6 détaillent respectivement les synthèses de vitrocéramiques de zirconolite et de diopside. Ces vitrocéramiques ont été préparées avec un dopage en métaux lourds ou en REFION.

Le chapitre 7 présente le deuxième axe de recherche sur l'immobilisation d'éléments toxiques dans des céramiques frittées avec l'utilisation des hautes pressions et hautes températures.

La durabilité chimique des vitrocéramiques synthétisées est testée au travers d'expériences de lixiviation qui sont détaillées dans le chapitre 8.

Une conclusion générale présente enfin les résultats obtenus dans une perspective d'une éventuelle valorisation des matrices étudiées dans cette thèse.



# Contexte environnemental





# Chapitre 1

## Contexte environnemental

### 1 Situation globale des déchets ménagers

#### 1.1 Généralités

La production de déchets c'est-à-dire de *tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ... que son détenteur destine à l'abandon*, selon l'article 1<sup>er</sup> de la loi du 15 juillet 1975 (75-633), constitue un double problème pour l'environnement. Etant donné que les déchets entraînent des problèmes de pollution et un appauvrissement des ressources naturelles lors de leur fabrication.

Sur la figure 1.1 est représenté les différentes catégories de déchets. Parmi elles, figurent les déchets ménagers qui représentent une partie non négligeable des déchets produits par une population. Par exemple, ils représentent en tout 46,5 millions de tonnes sur les 849 produites en 2004, en France (selon l'ADEME, Agence des Déchets Ménagers et de la Maîtrise de l'Energie), soit environ 5,5 poids%. Ce travail s'est focalisé autour de ces déchets ménagers qui représentent annuellement une production de 353 kilogrammes par habitant (toujours en France, en 2004) et qui

comprennent des éléments toxiques (métaux lourds liés à la vie courante).

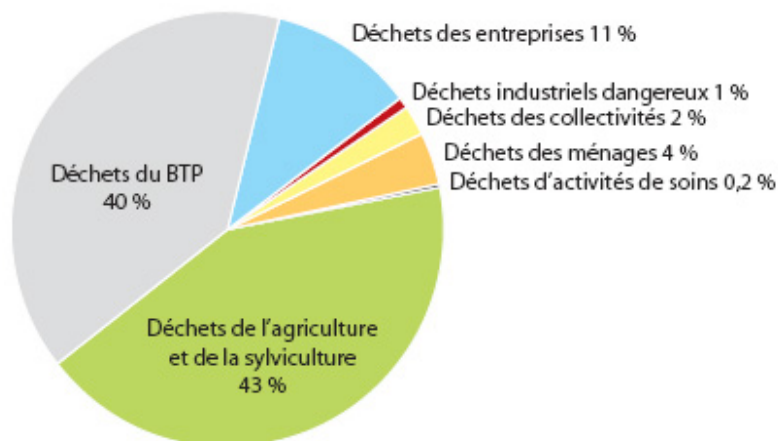


FIGURE 1.1 – Répartition des différents déchets en pourcentages massiques en France en 2004 (Rapport ADEME).

Les déchets du BTP (Bâtiment et Travaux Publics) et de l'agriculture représentent 85 poids% de tous les déchets produits (en 2004, en France) comme illustré sur la figure 1.1. Toutefois, ces deux catégories produisent des ordures inertes qui peuvent être recyclés (environ deux tiers) et avec moins de 1% massique des déchets du BTP qui sont dangereux. Quand aux déchets liés à l'agriculture, ils sont valorisés sous diverses formes comme l'alimentation animale, le compost ou la méthanisation.

Afin de bien comprendre la situation des ordures ménagères, il est utile de bien définir ce qu'on l'on regroupe sous ce terme. En effet, on regroupe habituellement :

- Les déchets journaliers habituels des ménages : aliments, vêtements, emballages ...
- Les déchets occasionnels des ménages liés au jardinage, usage automobile, encombrants ...

- Les déchets ordinaires des entreprises et administrations non récoltés par voie spécifique.

Les deux premières catégories représentent les 4 % en masse des déchets produits comme illustré sur la figure 1.1, la dernière représente 1,5 % et est contenue dans les déchets des entreprises et dans ceux des collectivités.

La composition des ordures ménagères varie en fonction du niveau de vie des habitants, ainsi des disparités peuvent être observées à l'intérieur d'un pays. Les différences les plus notables interviennent en comparant des pays développés avec d'autres en développement, où ces derniers présentent des déchets putrescibles majoritaires. On peut aussi noter que la part des emballages (papiers et cartons) augmente en fonction du niveau de richesse du pays. Dans la table 1.1 on peut voir en effet que la France possède une part très élevée de déchets cartons (109,8 Kg/hab/an) et présente bien sur une part très importante de déchets en verre .

Catégorie de composants	Evaluation en pourcentage de masse humide	Kg/hab/an
Déchets Putrescibles	28,8	125
Papier carton	25,3	109,8
Plastiques	11,1	48,2
Verre	13,1	56,8
Métaux	4,1	17,8
Autres	17,6	—
Total	100	434

TABLE 1.1 – Composition des ordures ménagères en France en 1998, Rapport ADEME

En France, l'ADEME observe un léger recul de la production annuelle de déchets ménagers sur la figure 1.2, ce qui est encourageant au vu de l'augmentation de la démographie française (selon l'INSEE, 64 473 140 habitants au premier janvier

2008 comparé a 59 863 266 habitants en 2002). Même si dans certains pays (Japon, France et quelques autres pays européens) on tend à diminuer les quantités de déchets produits, au contraire, dans d'autres états on assiste au phénomène inverse (Inde, Chine) lié au développement économique de ces régions. A titre d'exemple, la production de déchets par an et par habitant estimée en 2000, est de 760 aux Etats-Unis d'Amérique, 510 en Europe, 410 au Japon, 310 en Amérique centrale, et entre 150 et 200 Kg/hab/an dans les pays du tiers monde. Pour le cas de l'Inde, des prévisions estime qu'en 2025 elle produira 257 Kg/hab/an contre 142 en 2001, ce qui peut représenter une augmentation de 80 %, de même la chine était en 2000 selon l'ADEME à 410 Kg/hab/an mais subit une fort accroissement de sa production de déchets d'environ 8 à 10 % en masse par an de déchets humides.

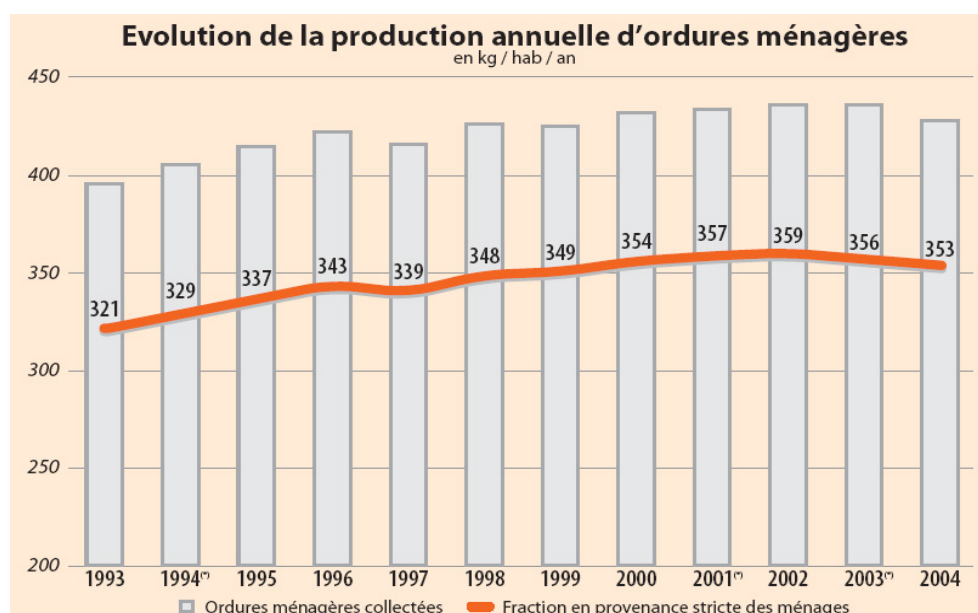


FIGURE 1.2 – Evolution de la production par habitant et par année des déchets ménagers en France (Rapport ADEME)

Le cadmium et le plomb comme d'autres métaux lourds (Mercure, Arsenic, Cuivre, Chrome etc ...) se retrouvent dans les ordures ménagères dans différentes catégories (voir la table 1.2). Ces éléments toxiques ne se retrouvent pas que dans les

déchets de métaux, mais dans toutes les catégories, y compris les putrescibles (par l'intermédiaire de pollution des sols) ou dans les papiers cartons ou textiles (avec les impressions qui contiennent des métaux). Comme illustré dans la table 1.2 ci-dessous, le plomb se retrouve principalement dans éléments fins (piles) puis dans les déchets de métaux (amalgames dentaires, capsules de surbouchages, débris en tout genre comme des lampes ...). Le cadmium se retrouve également dans les éléments fins collectés puis principalement dans les déchets plastiques au sein des ordures ménagères.

Catégorie	Part de plomb	Part de cadmium	Part de mercure
Teneur moyenne Dans les éléments fins (Piles, thermomètres ...)	931 mg/kg de matière sèche	4,5 mg/Kg de matière sèche	1,3 mg/Kg de matière sèche
Combustibles non Classés (bois, cuirs)	184 mg/Kg matière sèche	14 mg/Kg matière sèche	0,2 mg/Kg matière sèche
Déchets ménagers	795 mg/Kg	4 mg/Kg	0,2 mg/Kg
Catégorie des Ordures ménagères	Répartition des 795 mg de plomb des ordures ménagères (%)	Répartition des 4 mg de cadmium des ordures ménagères (%)	Répartition des 3 mg de mercure des ordures ménagères (%)
Déchets putrescibles	4	12	7
Papiers	1	5	<1
Cartons	<1	3	2
Complexes	<1	<1	<1
Textiles	<1	5	<1
Textiles sanitaires	<1	1	<1
Plastiques	3	37	5
Combustibles	<1	13	<1
Verres	11	8	<1
Métaux	64	10	<1
Incombustibles	14	5	<1
Déchets ménagers Spéciaux	<1 (sans batteries au plomb)	1 (sans accumulateurs Ni-Cd)	82

TABLE 1.2 – Répartition de trois éléments traces métalliques dans les ordures ménagères, d'après l'ADEME en 1999 [1]

Les métaux représentent 4,1% (en matière sèche) du total des déchets ménagers. Si on enlève l'aluminium qui est un métal fortement recyclé (utilisé principalement dans les emballages), les métaux lourds constituent alors 1 poids% (ADEME, 1999 [1]).

### Aperçu de la situation du marché des piles

Nous nous attardons dans ce paragraphe sur les piles et accumulateurs car ce sont les plus polluants de nos déchets du fait de leurs fortes concentrations en métaux lourds et de leur grande utilisation. En France, en 2003 plus de 775 millions de piles ont été mises sur le marché selon l'ADEME et qui atteint 987 millions en 2006 [12] [13]. Les quantités vendues sont en constante augmentation mais s'accompagne d'une diminution de la masse de celles-ci, ce qui est lié à la demande croissante d'appareils multimédia portables (MP3, ordinateurs, téléphones ...). Ci-dessous, dans la table 1.3, nous pouvons constater que le mercure, le cadmium et le plomb sont fréquemment employés comme composés dans les piles (même si avec diverses réglementation leur usage tend à diminuer dans certains pays). Les métaux lourds qui composent les piles et accumulateurs leur donnent un caractère polluant en fin de vie lors de leur recyclage ou élimination, puisqu'à peu près deux tiers des piles vendues (en diminution chaque année) finissent comme déchets ménagers. Le recyclage des piles n'est pas encore un réflexe dans la population qui lui préfère le stockage domestiques, ceci étant lié à l'éducation, la communication auprès du public et aux points de collecte insuffisamment mis en évidence.

Types de piles	saline	alcaline	bouton	à oxyde de mercure	accumulateurs nickel-cadmium	autres accumulateurs
Composants principaux	carbone zinc	manganèse	zinc argent	mercure	nickel cadmium	plomb

TABLE 1.3 – Estimation de la composition de différentes piles selon un rapport du Sénat, 2001 [14]

D'un point de vue législatif, après le grenelle de l'environnement de 2007, des projets de décrets sont à l'étude, néanmoins le dernier décret est pour le moment celui du 12 mai 1999 entré en vigueur le 1er janvier 2000 qui stipule notamment :

- Art. 1er. Est interdite la mise sur le marché des piles alcalines au manganèse contenant plus de 0,025 % en masse de mercure, à l'exception : 1) des piles alcalines au manganèse contenant au plus 0,05 % en masse de mercure, à condition qu'elles soient destinées à un usage prolongé dans des conditions extrêmes : températures inférieures à 0 °C ou supérieures à 50 °C, expositions à des chocs, et qu'elles fassent l'objet d'un marquage spécifique ; 2) des piles alcalines au manganèse de type bouton ou des piles composées d'éléments de type bouton.
- Art. 2. Les piles ou accumulateurs répondant aux caractéristiques suivantes ne peuvent être incorporés à des appareils qu'à la condition de pouvoir être enlevés aisément par l'utilisateur après usage : 1) Piles contenant soit plus de 25 milligrammes de mercure par élément, soit plus de 0,025 % en masse de mercure, s'il s'agit de piles alcalines au manganèse. 2) Piles et accumulateurs contenant soit plus de 0,025 % en masse de cadmium, soit plus de 0,4 % en masse de plomb.
- Art.6 : Tout distributeur, détaillant ou grossiste, de piles et d'accumulateurs est tenu, que ces piles ou accumulateurs soient ou non incorporés à des appareils, de reprendre gratuitement les piles ou accumulateurs usagés du type de ceux qu'il commercialise qui lui sont rapportés.

De plus l'arrêté du 26 juin 2001 relatif à la *communication des informations concernant la mise sur le marché, la collecte, la valorisation et l'élimination des piles et accumulateurs*, régleme nte les informations devant être transmises à l'administration par tous les acteurs des filières piles et accumulateurs (fabricants, distributeurs et opérateurs de traitements de valorisation ou d'élimination).

La valorisation des piles (ou accumulateurs) reste délicate en raison de la présence des métaux toxiques. En effet les piles récoltées en vue d'un recyclage peuvent être



des piles importées et avoir des teneurs beaucoup plus élevées en métaux lourds (certaines piles d'Asie peuvent contenir jusqu'à 1 poids% de mercure). Elles peuvent également être issues d'anciennes législations et donc avoir des concentrations plus élevées en certains éléments toxiques comparées aux dernières piles fabriquées. De ce fait les filières industrielles de recyclage peinent à mettre en place des techniques d'extraction de métaux toxiques vu les fluctuations de concentrations entre les piles traitées. Les coûts de récupération des métaux sont en constante augmentation du fait des difficultés techniques de plus en plus grandes à mesure que les concentrations en métaux diminuent, des taxes, des contraintes environnementales de plus en plus sévères et de la main d'œuvre. Pour le cas spécifique des accumulateurs, les coûts de collecte et de traitements sont tels que la revente des métaux ne permet pas de les équilibrer.

D'une manière générale, aussi bien pour les piles que pour les accumulateurs les filières de recyclage sont très fragiles. Elles ont des flux d'approvisionnement variables en matières premières (piles) selon le tri accompli par les consommateurs. Les investissements sont également périlleux dans ce domaine du fait des menaces législatives sur l'interdiction des métaux lourds dans ces sources d'énergie rendant incertain la conservation des matières premières pour les industriels.

### 1.2 Traitements des déchets ménagers

D'un point de vue législatif, en France, les déchets sont régis par la loi du 13 juillet 1992 (92-646) qui en définit la gestion, avec entre autre :

- Art. 2.1. *A compter du 1er juillet 2002, les installations d'élimination des déchets par stockage ne seront autorisées à accueillir que des déchets ultimes.*
- Art. 1. II. *Est ultime au sens de la présente loi un déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les condi-*

*tions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux.*

- Art. 1.3. *De valoriser les déchets par réemploi, recyclage ou toute autre action visant à obtenir à partir des déchets des matériaux réutilisables ou de l'énergie.*

Au niveau européen, deux directives de 1989 (89/369/CEE et 89/429/CEE) encadrent l'incinération des déchets en réglementant les polluants rejetés. Suivies plus récemment par la directive 2006/76/CE de 2006 qui tend à assimiler dans la législation déjà existante les progrès réalisés sur le contrôle des émissions de fumées polluantes lors des procédés d'incinération.

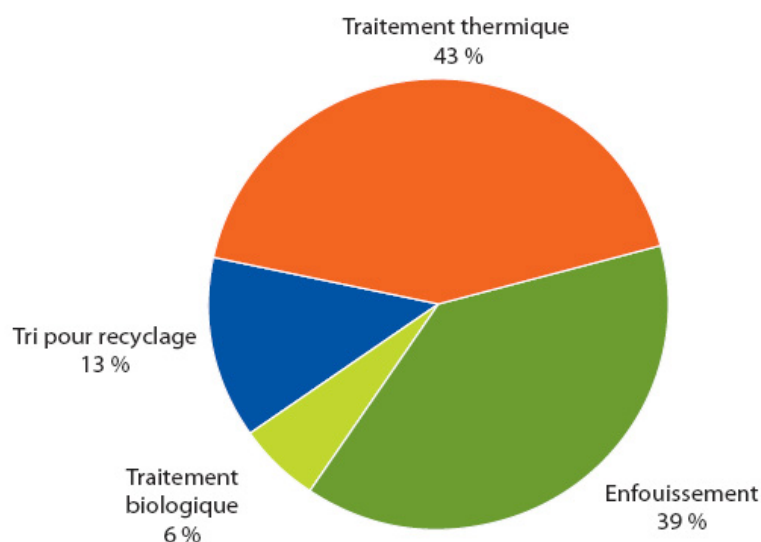


FIGURE 1.3 – Les différents modes de traitements des déchets ménagers en France en 2005 (ADEME)

Il existe plusieurs façons de traiter les déchets (voir figure 1.3) en fonction de leur toxicité et de leur potentiel à être valorisés (G. Miquel, Rapport du Sénat, 1999 [15])

que nous allons détailler ci-dessous exception faite de l'incinération qui fera l'objet d'une sous-partie complète (évolution, voir annexe 1) :

- La valorisation matière avec le recyclage (13 poids% pour le tri initial)
- La valorisation organique (environ 6 poids%)
- La valorisation énergétique qui peut se produire lors de l'incinération
- La thermolyse qui n'est pas très répandue en France
- L'incinération (43 poids% des déchets)
- La mise en décharge (39 poids% des déchets)

**La valorisation matière ou recyclage** qui consiste à réintroduire directement un déchet *dans un cycle de production* dont il est issu, en remplacement total ou partiel d'une matière première. Ceci a pour conséquences la réduction du volume de déchets et la préservation des ressources naturelles. Ce procédé peut être simple comme très complexe (voir l'exemple sur les piles).

Pour illustrer ce procédé, on citera l'aluminium qui est trié et récupéré afin de fabriquer des canettes ou des constituants automobiles (boîtes de vitesses, culasses, jantes ...). Ou encore, pour les déchets dangereux, dans le cas des PCB (PolyChloroBiphényles) où le chlore peut être récupéré par incinération pour être utilisé sous forme d'acide chlorhydrique.

Les mâchefers produits lors de l'incinération des déchets (voir ci-après l'incinération) peuvent aussi être recyclés, entre autres, en sous-couche routière.

**La valorisation organique** regroupe en fait le compostage et la méthanisation.

Le compostage est en fait une fermentation aérobie contrôlée qui s'achève par la production du *compost* qui est un composé organique.

La méthanisation qui est une fermentation anaérobie qui entraîne la production de *biogaz*. Cette technique de valorisation est utilisée pour un grand nombre de déchets tels que les déchets alimentaires, journaux, boues des industries agroalimen-

taires ou encore les déjections animales.

**La valorisation énergétique** désigne l'incinération de déchets susceptibles de produire de l'énergie thermique ou électrique. Ces déchets contiennent donc des molécules d'hydrogène, de chlore ou encore de carbone (plastiques, solvants, bois, cartons, tissus). On parle d'incinération simple, lorsque l'énergie produite n'est pas récupérée.

**La thermolyse** ou Pyrolyse est une décomposition des matières organiques entre 400 et 600 °C sous atmosphère réductrice, qui seront ensuite transformées en combustibles gazeux, liquides (hydrocarbures) ou solides (charbons).

**La mise en décharge** depuis le 1<sup>er</sup> juillet 2002 est uniquement réservée aux *déchets ultimes, qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment* (voir ci-dessus). On notera que suivant l'endroit où l'on se trouve, c'est-à-dire dans une zone géographique dépendant d'un incinérateur ou pas, le déchet sera ultime ou non sans être incinéré. Il existe plusieurs classes de centre d'enfouissement en fonction de la toxicité des déchets qui y sont stockés.

*CSDU de classe 1* (ou Centre de Stockage de Déchets Ultimes) pour les déchets les plus dangereux (industriels, commerciaux ou des incinérateurs) une fois stabilisés par liants hydrauliques (ciments) ou par vitrification, exception faite des déchets fermentescibles, explosifs, liquides ou nucléaires. Le stockage dans ces centres est réglementé par les arrêtés du 18 décembre 1992 modifiés par ceux du 16 mars et du 29 juin 1993 et du 18 février 1994 qui définissent trois catégories de déchets (A, B et C) voués à l'enfouissement en classe 1.

- Les déchets A : Résidus d'incinération (cendres, poussières, suies, déchets de neutralisation des gaz), résidus de la métallurgie (scories, boues d'usinage,

poussières de fabrication de métaux et d'aciers), résidus de forage et les déchets minéraux de l'industrie chimique. Les REFIOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères, voir chapitre 4) font donc partie de cette classe et, tous ces déchets depuis le 30 mars 1995 doivent être stabilisés.

- Les déchets B : Résidus d'amiante, résidus de recyclage de piles, autres résidus de la métallurgie non cités en A (sables de fonderie), mâchefers d'incinération (voir 1.3 L'incinération), résidus de peinture (ou résine, vernis), résidus de traitement de sols pollués (ou eaux industrielles, effluents). Ces déchets doivent être stabilisés depuis le 30 mars 1998.
- Les déchets C : Résidus admis au cas par cas.

*CSDU de classe 2* pour les déchets non dangereux : essentiellement des déchets ménagers et assimilables ainsi que les déchets industriels dont la fraction valorisable à été extraite.

*CSDU de classe 3* pour les déchets inertes à l'exclusion des déchets ménagers ou industriels autre que gravats ou déblais (principalement issus du BTP). Les déchets inertes sont des déchets ne subissant aucune transformation physique, chimique ou biologique importante. Ils ne sont pas biodégradables et n'altèrent aucune matière avec laquelle ils sont en contact.

### 1.3 L'incinération

L'incinération en France représente actuellement environ 43% du poids total des déchets ménagers et se fait au sein d'UIOM (Usine d'Incinération des Ordures Ménagères). Malgré les réserves sur les pollutions atmosphériques générées par les UIOM, la France semble se diriger vers *le tout incinéré*. A titre comparatif, en Chine plus de 90% de la masse des déchets est mis en décharges avec seulement 2% incinéré

et c'est 26% de la masse des ordures qui est incinérée au Danemark.

Préalablement, les déchets sont acheminés dans une *fosse de stockage* où sont stockés les déchets en attente (figure 1.4). La fosse doit être couverte pour empêcher tout envol des ordures, et en dépression pour faire entrer de l'air qui sera ultérieurement utilisé comme combustible tout en évitant la propagation des odeurs. Elle se doit aussi d'être suffisamment grande pour assurer le stockage de 3 jours de collecte et être étanche (environ 1150 tonnes).

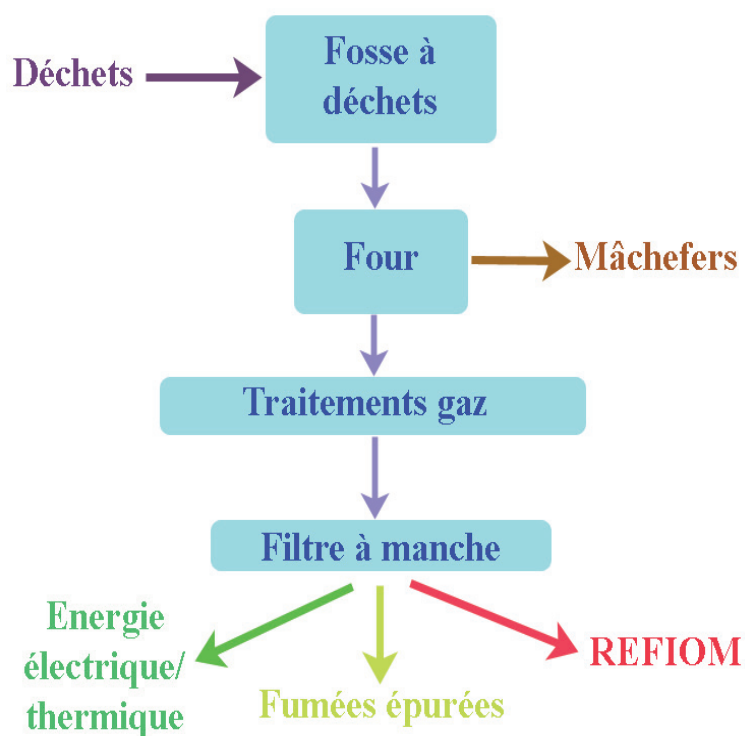


FIGURE 1.4 – Principe d'un incinérateur de déchets ménagers

Lors de l'incinération, les déchets sont séchés en étant mis en contact avec l'air chaud issu du four ; un brassage est nécessaire pour s'assurer que tous les déchets sont correctement séchés. Le brassage permet également d'extraire les matières volatiles et de décomposer les déchets en particules plus simples qui vont alors atteindre

leur température d'inflammation. Plusieurs paramètres influent sur la qualité de la combustion des déchets :

- Une température suffisamment élevée : entre 900 et 1000 °C.
- Une teneur suffisante en oxygène, avec un excès d'air au moins égal à 15% d'air en volume.
- Un temps d'incinération suffisant, soit entre 30 et 60 minutes.
- Une turbulence suffisante pour empêcher les envols de poussières.

Les gaz de combustion (dont le plomb et le cadmium sous forme de composés chlorés, entre 873 et 1673 °C, Gauthier et al, 2003 [16]) sont ensuite refroidis (de 1000 à 250 °C) pour pouvoir être filtrés, car les systèmes de filtrages ne supportent pas les hautes températures, tout en récupérant par condensation la majorité des métaux lourds contenus dans ces gaz. Ce refroidissement peut se faire par injection d'eau (très coûteux), par dilution dans de l'air ce qui implique de grandes installations (il faut un volume 4 fois plus important que celui du gaz) ou par échange thermique qui permet une production de vapeur ou d'eau surchauffée (permettant la production de chauffage ou d'électricité).

Actuellement quatre techniques de filtrages sont utilisées pour le traitement des gaz de combustion :

- Le procédé humide qui consiste en une double filtration et est le plus adapté aux grosses UIOM. Les gaz dépoussiérés par *électro-filtration* (voir le chapitre 4 pour les électrofiltres) sont refroidis en-dessous de leur point de rosée (environ 70 °C) et pénètrent dans une solution aqueuse de lavage dans laquelle de la soude ou chaux est injectée en fines gouttelettes. Les eaux de lavages doivent être traitées pour être neutralisées, ce qui produit des gâteaux de filtration contenant les métaux lourds sous formes d'hydroxydes. Cette méthode permet de récupérer les fluorures, chlorures, le soufre et une partie des métaux

lourds mais elle produit des cendres (liés aux électrofiltres) et des « gâteaux de filtration » qui seront transmis dans des installations de lavages puis stockés en CDSU de classe 1 (entre 2 et 5 kg par tonne de déchets incinérés).

- Le procédé sec où les gaz une fois passés dans les électrofiltres sont ensuite filtrés à l'aide de filtres à manches recouvert de chaux ou de bicarbonate de sodium (procédé NeutRec de Solvay). Ce procédé produisant uniquement des REFIOM (REFIOM et REFIOM PSR pour Produits Sodiques Résiduels), est utilisé par l'usine Novergie-Suez de Saint-Thibault des Vignes (annexe 2), et est plus amplement détaillé dans le chapitre 4 sur les REFIOM.
- Le procédé semi-humide où du lait de chaux est pulvérisé pour neutraliser les gaz acides. Les gaz vont réagir avec le réactif basique en phase liquide finement pulvérisé par une turbine. L'évaporation de l'eau provoque une chute de température des gaz, ce qui favorise des réactions de condensation des métaux lourds. Une fois l'eau complètement évaporée (différence avec le procédé humide), les gaz restants sont neutralisés en phase sèche avec le réactif basique restant. Puis les gaz sont filtrés soit avec un électro-filtre soit avec un filtre à manche.
- Le procédé semi-sec où les gaz sont refroidis par vaporisation d'eau. Procédé identique à celui-ci-dessus, sauf que les solutions de lavages sont ensuite mélangés aux gaz de combustion.

Concernant l'évolution des métaux lors de l'incinération des déchets ménagers, plusieurs études existent afin de déterminer sous quelles formes ils vont être et à quels endroits.

Ainsi Cahill et al (1982 [17]), ont discuté la possibilité, pour les métaux lourds, d'être soit en surface des particules, soit incorporés à l'intérieur même des poussières ou résidus, selon les points d'ébullition des métaux.

- Lorsque le point d'ébullition est faible (inférieur à 1 550 °C), les métaux se



déposent en surface. Le plomb ou le cadmium se déposent alors en surface des particules et seront dès lors facilement extractibles suite à une volatilisation (lors de la combustion des déchets dans le four) puis une condensation.

- A l'inverse, lorsque le point d'ébullition est haut (supérieur à 1 550 °C), les métaux seront alors directement incorporés au sein des résidus et donc moins extractibles. A titre d'exemple, le fer, calcium, titane, silicium et aluminium seront transportés sous formes d'oxydes par des flux gazeux à l'intérieur des poussières en restant stables quelque soit la température.

Les métaux lourds se retrouvent sous différentes formes selon la température durant l'incinération (purs, chlorures...). D'après Verhulst et al (1996 [18]), le cadmium se volatilise sous la forme de  $CdCl_2$  dès 300 °C, et sous la forme de cadmium gazeux à  $T > 1000$  °C. Pour le plomb, la volatilisation sous forme de  $PbCl_2$  commence à partir de 300 °C, puis au-dessus de 800 °C  $PbCl_2$  se décompose en  $PbCl$  et en  $PbO$  et enfin à  $T > 1000$  °C, il y a apparition de plomb gazeux.

Il peut y avoir la présence de sulfures lors de la combustion qui vont contrarier la formation des chlorures (ou oxydes) en se transformant en sulfates métalliques.

Néanmoins, selon Chen et al (1998 [19]), les oxydes de plomb ou de cadmium restent majoritaires si la combustion est entre les métaux et l'oxygène, contrairement à une combustion entre métaux, ou entre oxygène et x chlore où les composés chlorés sont alors majoritaires. Si la combustion se produit avec du soufre en plus, le cadmium sera sous forme de sulfates et le plomb sous forme de chlorates ; toutefois dès 1000 K atteint, plomb et cadmium seront sous forme d'oxydes.

*L'incinération produit des déchets ultimes.* Pour une tonne de déchet incinéré, il y a production de 40 Kg de REFIOM, 300 Kg de mâchefers et 660 Kg de fumées épurées (rejetées dans l'atmosphère), et, dans le cas d'une filtration par procédé sec,

d'au maximum 5 Kg de gâteaux de filtration.

Dans la table 1.4 ci-dessous, nous pouvons constater que le cadmium se retrouve principalement dans les mâchefers (résidus solides, lié à son utilisation, table 1.2) et que le plomb au contraire sera plus présent dans les REFIOM.

	Plomb	Cadmium	Mercure
Gaz	1% - 5%	12%	72% - 87%
Résidus/cendres	12% - 37%	12%	3% - 4%
Mâchefers	10% - 24%	76%	10% - 24%
Total	100%	100%	100%

TABLE 1.4 – Répartition des métaux lourds au sein d'une UIOM en poids% selon l'ADEME

Les REFIOM sont extraits des traitements des fumées d'incinération (dépoussiérage et lavage) afin qu'elles ne polluent pas l'atmosphère. Ce sont des poudres de faible densité composées d'envol de fines particules et de poussières condensées lors du refroidissement des fumées d'incinération. Elles sont composées majoritairement (>10% molaire) de silicium, calcium ou aluminium (Miquel, 2001 [14]), avec des métaux lourds tels que le plomb, le mercure ou le cadmium en quantités significatives (détaillées amplement dans le chapitre 4). Ils représentent 2 à 3% de la masse d'ordures ménagères incinérées (850 000 tonnes par an environ) et surtout ils concentrent la majorité des polluants, et notamment des métaux lourds comme le plomb (voir la table 1.4). Actuellement, quelle que soit les compositions des REFIOM (détaillées dans le chapitre 4), ils sont enfouis en CSDU de classe 1 une fois stabilisés, ce qui entraîne un problème à long terme pour le stockage (place) sur lequel nous reviendrons en détail dans le chapitre 4, vu la part de l'incinération dans les traitements des déchets ménagers illustrée sur la figure 1.3.

Les mâchefers, qui sont récupérés sur la grille de combustion dans le four, sont des résidus solides (assez grossiers) pouvant être valorisés ou non selon leur concentration en métaux lourds. Dans la table 1.5, on peut distinguer trois sortes de mâchefers. Les V sont valorisables de suite (environ 46 % massique), les M vont passer par une phase de maturation avant d'être valorisés (environ 37 %) et les S sont uniquement stockables (17 %). Les mâchefers sont notamment utilisés en sous-couches routières ou remblais de chemin de fer.

Eléments	Mâchefer V	Mâchefer M	Mâchefer S
Plomb	< 10 mg/Kg	< 50 mg/Kg	> 50 mg/Kg
Cadmium	< 1mg/Kg	< 2 mg/Kg	> 2 mg/Kg
Mercure	< 0,2 mg/Kg	< 0,4 mg/Kg	> 0,4 mg/Kg
Arsenic	< 2mg/Kg	< 4mg/Kg	> 4 mg/Kg

TABLE 1.5 – Différentes catégories de mâchefers suivant leur caractère polluant d'après la circulaire du 9 mai 1994

Globalement Chandler et al (1997 [20]) ont déterminé les constituants principaux des mâchefers (en pourcentages massiques) :

- Matière organique inférieure à 5 %
- Céramiques : entre 5 et 10 %
- Matériaux vitreux entre 20 et 40 %
- Graviers entre 10 et 30 %
- Poussières entre 30 et 50 %

De façon plus précise, on peut aussi déterminer des compositions minérales (voir Clozel-Leloup et al, 1999 [21]) de mâchefers européens par exemple, avec par ordre croissant au niveau des concentrations :  $CaSO_4$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaMgSiO_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_2SiO_4$ ,  $CaAl_2Si_2O_8$ ,  $NaAlSi_3O_8$ ,  $KAlSi_3O_8$ ,  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$  et  $Fe_3O_4$ .

La table 1.6 représente la composition d'un mâchefer étudié dans la thèse de L. Guérin (2000 [22]). Il a aussi déterminé par diffraction de rayons X, les principales phases minérales, dont le quartz ( $SiO_2$ ), calcite ( $CaCO_3$ ), anhydrite ( $CaSO_4$ ), portlandite ( $Ca(OH)_2$ ), halite ( $NaCl$ ).

Atomes	Ca	Na	K	Cl	S	Si	Al	Zn	Cu
%At	33	5	<3	<3	4	38	7	—	<3

TABLE 1.6 – Composition d'un mâchefer, d'après la thèse de Loic Guerin, 2000 [22]

Ce sont donc des matériaux constitués de particules relativement poreuses, ce qui conduit à une surface de réaction importante dans le cas de tests de lixiviation. De plus, d'après L. Guérin (2000 [22]), les mâchefers que l'on produit en Europe possèdent des particules assez fines (inférieures à  $63 \mu m$ ), ce qui peut être embarrassant lors des cycles de gel et de dégel avec une absorption importante d'eau.

## 2 Métaux lourds ciblés

### 2.1 Le cadmium

Le mot « cadmium » a une double étymologie, à la fois latine (cadmia, ancien nom du carbonate de zinc d'où on extrayait le cadmium) et grecque (Kadmeia, nom de la ville où était extrait un résidu d'oxyde de zinc, nommé cadmie).

Ce métal a été découvert en 1808 par Magnus Martin Pontin et synthétisé pour la première fois par Friedrich Stromayer en 1817.

Le cadmium est un métal de transition, de masse molaire 112,411 g/mol et de numéro atomique 48 ; il est gris argenté métallique et a un état d'oxydation de +II (d'où la formation d'oxyde de cadmium, CdO, de couleur marron sur la figure 1.5).

C'est un métal malléable (capacité de se déformer plastiquement sous l'action d'une force sans rupture) qui émet des vapeurs jaunes très toxiques lors de son ébullition.



FIGURE 1.5 – Oxyde de cadmium  $CdO$  utilisé pour nos travaux

Le cadmium est présent dans presque tous les minerais de zinc où la teneur est comprise entre 0,01 et 0,05 at%, et est obtenu comme sous-produit de la métallurgie du zinc. Il est aussi présent dans deux minéraux, la sphalérite et la wurtzite ( $ZnS$ ) comme impureté. Le cadmium est également présent dans l'atmosphère, de manière naturelle avec les incendies de forêts, les émissions volcaniques (environ 1 300 tonnes par an sur toute la planète) mais aussi avec les activités humaines qui en rejettent de 3 à 10 fois plus que les émissions naturelles.

### Utilisations du cadmium

Actuellement, il est utilisé majoritairement pour les piles (50% de la production mondiale), enduits (20%) et pigments de peintures jaunes, orangées et rouge (18%) à cause de ses propriétés en tant que colorant et opacifiant, dans les stabilisants dans les plastiques et dans les produits synthétiques (6%), et les alliages (6%).

De plus, on le retrouve à l'état de trace dans les tubes des écrans de télévision, les radiateurs automobiles, les fils de téléphone, les barres de commande et les blindages de réacteurs nucléaires, ainsi que dans les huiles de moteur ou dans les agents de vulcanisation du caoutchouc.

Pour les accumulateurs Nickel-cadmium, il peut y avoir 15 à 20% de cadmium, ce qui augmente très vite les quantités de cadmium utilisées quotidiennement. A noter qu'il y a eu 44,7 millions d'accumulateurs portables et 11,8 millions d'accumulateurs non portables contenant du cadmium ou non, mis sur le marché en France en 2003 (ADEME, 2004).

On l'emploie également pour ce qu'on appelle le cadmiage qui consiste à déposer du cadmium par électrolyse sur des rivets d'assemblages essentiellement utilisés dans l'aéronautique (car l'oxyde de cadmium protège de l'oxydation les matériaux sur lesquels il est déposé que ce soit à l'air ou en milieu marin). Il est aussi présent dans les alliages pour soudures à base d'argent en raison d'une résistance élevée de cet alliage au collage (Argentoxyde de cadmium : 50% argent, 18% cadmium, 16% zinc et 15% cuivre) et ce pour les disjoncteurs miniatures et de fuite à la terre ainsi que les contacteurs.

Des mélanges de cadmium sont utilisés comme colorants dans les céramiques et émaux. En fait, c'est par un mélange entre le sulfate de cadmium (CdS) de couleur jaune ou le sélénure de cadmium (CdSe) de couleur rouge, ou les deux (orange) avec de l'oxyde de cadmium (CdO) qu'on obtient une solution solide après une calcination à 550- 600 °C (la coloration n'est pas due aux oxydes mais aux réactions des sulfates pendant la cuisson).

Le cadmium comme vu plus-haut dans la table 1.2 représente 4 milligramme par kilogramme de déchets ménagers secs (soit environ 3,5 tonnes par an) et se retrouve

après incinération des ordures ménagères à 76 % massique dans les mâchefers et 12% massique dans les REFIOM (voir la table 1.4).

### **Toxicité du cadmium**

Le cadmium peut être absorbé par inhalation (plus les particules sont fines et plus il est toxique, peu important les éléments chimiques mis en présence du cadmium) ou plus faiblement de manière gastro-intestinale et pas du tout par la peau.

Il provoque des problèmes rénaux (il se fixe à 30 ou 40% dans les reins où il entraîne une perte de protéines par les urines : protéinurie) et l'augmentation de la tension.

Il peut également causer des problèmes pulmonaires (diminution de la fonction pulmonaire et emphysème, irritation naso-pharyngée), des problèmes osseux (ostéoporose et ostéomalacie) ou autre (décoloration jaunâtre des dents, rhinite, ulcération occasionnelle du septum nasal, dommages du nerf olfactif et perte de l'odorat, œdème, avec aussi maux de tête, frissons, douleurs musculaires, nausées, vomissements et diarrhées). Plus grave, il a la capacité de modifier le matériel génétique (en altérant les chromosomes).

Les concentrations légales doivent être inférieures à  $2 \mu\text{g/g}$  de créatinine dans les urines (le risque rénal apparaît à partir de 4 ou  $5 \mu\text{g/g}$  de créatinine). Dans le sang, les quantités en cadmium doivent être inférieures à  $5 \mu\text{g}$  par litre (d'après Ferner, 2001 [23]). En France, on considère que chaque individu ingère en moyenne 12 mg de cadmium chaque année. Cependant, la principale préoccupation est une exposition prolongée à de faibles doses comme l'alimentation (accumulation du cadmium dans les salades, choux, épinards ou mollusques) ou le tabagisme qui peut représenter jusqu'à 75% de l'absorption alimentaire quotidienne.

Dans les années 50 au Japon, il y a eu une intoxication aiguë liée au cadmium entraînant une maladie des os que les japonais désignent sous le nom de « itai-itai ».

Au contact avec l'air, le cadmium est *stable* du fait qu'il se recouvre d'une couche d'oxyde de cadmium. Par contre, dans l'eau, la solubilité du cadmium va dépendre de l'acidité de celle-ci. En effet, il possède (sous forme de chlorure, nitrate ou sulfate) une excellente solubilité dans les acides faibles ce qui le rend d'autant plus dangereux pour l'environnement par l'intermédiaire d'eaux de ruissellements ou pour l'homme en favorisant son absorption dans l'organisme. Au contraire, le cadmium sous forme d'oxyde ou de sulfures est *quasi insoluble dans l'eau*.

Ainsi un *recyclage* du cadmium issu des déchets ménagers, pourrait être une bonne solution au problème de pollution par ce même métal, du fait qu'il n'est pas soluble dans l'air. Néanmoins, pour une réutilisation en contact avec des eaux faiblement acides, il est important de considérer du cadmium sous forme d'oxyde pour éviter tout problème de contamination.

## 2.2 Le Plomb

Le plomb (vient du latin *plumbum*) est un métal gris-bleu assez malléable de numéro atomique 82 et de masse molaire  $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$ . Au Moyen âge, il était associé à Saturne (d'où le saturnisme) car il était considéré comme le métal le plus ancien.

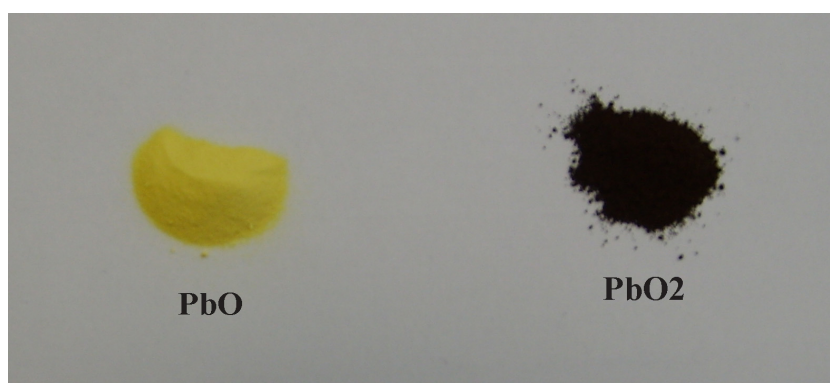


FIGURE 1.6 – Oxydes de plomb utilisés pour nos travaux



Il existe sous différents états d'oxydation : 0 (conditions très réductrices), +II et +IV (uniquement en conditions extrêmement oxydantes). Il représente 0,013% de la masse de la croûte terrestre, et est aussi présent dans l'atmosphère, la stratosphère, la biosphère ou l'hydrosphère. Le plomb est assez rare à l'état *natif* et est le plus souvent extrait de la galène ( $PbS$ ), cérusite ( $PbCO_3$ ), anglésite ( $PbSO_4$ ) ou le minium ( $Pb_3O_4$  avec  $Pb^{2+}$  et  $Pb^{4+}$ ).

Le plomb a 3 isotopes (voir la table 1.7 ci-contre) dont un, le *plomb 204* qui est non radiogénique et dont les quantités sont constantes depuis la formation de la terre. Les autres isotopes dits radiogéniques sont essentiels pour dater les événements moyens de l'histoire de notre planète et sont des produits de désintégration radioactive de (voir annexe 3) :

- L'uranium 238  $\implies$  le plomb 206
- L'uranium 235  $\implies$  le plomb 207
- Le thorium 232  $\implies$  le plomb 208

$^{204}Pb$	$^{206}Pb$	$^{207}Pb$	$^{208}Pb$
1,48At%	23,60At%	22,60At%	52,30At%

TABLE 1.7 – Proportions atomiques des isotopes du plomb sur Terre

### Ses utilisations

Le plomb est utilisé depuis la préhistoire, où les hommes s'en servaient comme pigment pour recouvrir les tombes, puis dans l'empire romain par exemple où il y a des traces de tuyaux en plomb. Il était aussi utilisé pour les cosmétiques, avec le blanc de céruse ou le khôl.

Son utilisation a par la suite été encadrée ou restreinte en découvrant son caractère nocif, avec par exemple, des décès relatifs à la consommation d'eau potable

passant par des canalisations en plomb (fin du XIX<sup>e</sup> siècle).

Actuellement, le plomb est utilisé (d'après Laperche et al, 2004 [24]) majoritairement dans les piles et batteries (64 %), pigments et stabilisants (10 %), canalisations (7 %), gaines pour câbles électriques (6 %), la verrerie et le « verre cristal » (4 %), les plombs (pêche, chasse et tir sportif, pour 3 %), l'essence (3 %) et les alliages divers (3 %). Pour les pigments, il existe plusieurs composés à base de plomb pour obtenir des pigments blanc ( $2PbCO_3Pb(OH)_2$ ), jaunes et oranges ( $PbCrO_4$ ) ou verts clairs ( $PbCrO_4$  (98 At%) +  $Fe(NH_4Fe(CN)_6)$  (2 At%)). Le plomb dans la cristallerie est utilisé sous forme d'oxyde ( $PbO$ ) afin d'abaisser la température de fusion du verre. Selon le pourcentage massique on aura un verre (inférieur à 4% massiques) ou un verre cristal de très haute gamme (34% pour Baccarat), comme illustrer dans la table 1.8. Il est aussi utilisé pour la protection contre les rayonnements, étant donné que c'est un métal très dense.

<b>Appellation</b>	<b>Oxydes métalliques</b>
Cristal supérieur	$PbO > 30\%$
Cristal	$PbO > 24\%$
Cristallin	$ZnO, BaO, PbO, K_2O$ séparément ou ensemble > 10%
Verre sonore	$BaO, PbO, K_2O$ séparément ou ensemble > 10%

TABLE 1.8 – Différentes appellations des verres cristal en fonction des pourcentages massiques métalliques

Le plomb, comme nous l'avons vu ci-dessus pour le cadmium, est aussi présent dans les déchets ménagers (voir la table 1.2) et est même le métal lourd le plus abondant avec environ 795 mg de plomb par kilogramme d'ordures ménagères sèches

(soit 674 tonnes par an). De plus, après incinération des déchets ménagers, il est présent dans les cendres ou REFIOM jusqu'à 37% en masse (le cadmium y est présent jusqu'à 12%, table 1.4).

En raison des interdictions de plus en plus nombreuses, nous aurions dû voir une baisse de la demande de plomb, mais curieusement nous assistons au phénomène inverse, avec une forte augmentation de la demande (batteries chinoises) et un prix qui ne cesse d'augmenter (marché fermé avec quelques grands groupes et problèmes sanitaires et de pollution pour les usines) atteignant environ 1000 dollars la tonne (contre 500 en 2003).

### **Toxicité du plomb**

L'intoxication au plomb peut se produire de plusieurs manières :

- Par ingestion avec des aliments contaminés ou des jouets (ou peintures) portés à la bouche par les enfants.
- Par inhalation de vapeur ou de fines particules, ce qui concerne principalement des travailleurs exposés à de grandes quantités de plomb.
- Par voie cutanée (très rare).

Après absorption, le plomb se répartit dans les principaux constituants du corps humain : le sang (environ 2%), les tissus (entre 5 et 10%, reins, moelle osseuse, cerveau, rate, foie ...) et enfin les os (environ 90%). Puis le plomb résidant dans le sang ou les tissus est éliminé à environ 75% dans les urines, salive, sueur, ongles, cheveux ... (Miquel, 2001 [14]), contrairement à celui absorbé dans les os qui se substitue au calcium.

A la différence des autres métaux lourds (comme le cadmium), le plomb est un élément toxique pour les cellules quelque soit sa concentration (organismes végétal

ou animal). Il pénètre au sein des organismes et se substitue à d'autres métaux essentiels (calcium, fer ...) et altère ou arrête les processus chimiques (fabrication d'enzymes ou autres).

### Cas de l'enfant

Les enfants sont très vulnérables par rapport aux intoxications au plomb, et ce, que ce soit lors de la grossesse ou en bas âge.

Pour le fœtus, le plomb passe directement de la mère à l'enfant par le placenta, puis après la naissance par le lait maternel. Les intoxications au plomb ne se transmettent pas au sens infectieux du terme, mais une jeune femme intoxiquée transmettra du plomb à ses futurs enfants pendant la grossesse.

Chez l'enfant le plomb a des conséquences beaucoup plus graves que chez l'adulte, car le corps est en plein développement (notamment le système nerveux), et l'intoxication ne se révèle que lors de la scolarisation avec entre autre une observation de déficience mentale ou des troubles de comportements des reins.

Nous noterons que récemment (en juin 2007), des jouets enduits de peinture au plomb venant de Chine ont été rappelés par leur fabricant (20 millions de jouets pour Mattel pour les Etats-Unis). En effet, cette même année aux Etats-Unis, deux enfants sont décédés après avoir ingéré deux éléments de jouets recouverts de peintures au plomb. Les décès ont été provoqués par le plomb libéré de la peinture grâce à des réactions chimiques entre la salive et les acides résidant dans l'estomac. En Europe la norme EN 71-3 et la directive 88/378 CEE imposent une limite de 90 ppm (un jouet d'un kilogramme ne doit pas relarguer plus de 90 milligrammes de plomb). Cependant, vu que l'organisme ne doit « théoriquement » pas absorber plus de 0,7 milligrammes de plomb par jour, nous pouvons nous interroger sur ce cadre juridique dans le cas où tout le plomb peut être contenu dans les peintures.

## Le saturnisme

On commence à parler d'intoxication et de saturnisme quand la teneur de plomb par litre de sang dépasse les 80  $\mu g$  [23] (on parle alors de plombémie). L'ensemble des manifestations d'intoxication au plomb sont regroupées sous le terme saturnisme et ont plusieurs effets dont les coliques de plomb qui sont les plus connues et qui sont des douleurs très vives de l'abdomen qui irradie de l'ombilic jusqu'aux lombes (régions du bas du dos).

Le plomb est également responsable d'atteintes neurologiques, avec des effets allant de détériorations intellectuelles à des troubles du comportement ou des encéphalopathies convulsives (maladie de l'encéphale pouvant entraîner la mort) en passant par des retards de développement pour l'enfant ou des troubles psychomoteurs . Il peut aussi entraîner une diminution du taux des globules rouges et une anémie en bloquant des enzymes primordiaux pour la synthèse de l'hémoglobine. La relation entre le plomb et une augmentation du nombre de cancers des reins reste toujours à démontrer même si un dysfonctionnement des reins ou une hyperuricémie (accumulation d'acide urique dans le sérum sanguin) est prouvé. De même, il peut entraîner des symptômes très divers comme la stérilité masculine, ou une perte auditive, des nausées ou des maux de têtes.

# Immobilisation d'éléments toxiques



# Chapitre 2

## Immobilisation d'éléments toxiques

### 1 Matrices de Confinement

#### 1.1 Verres

Les verres sont des solides amorphes (désordre structural identique à celui d'un liquide) étant donné que pendant leur refroidissement à partir de l'état liquide (fusion) la cristallisation n'a pas le temps de se produire.

Habituellement lorsque l'on se situe en dessous de la température de fusion d'un matériau, l'état cristallisé est l'état le plus stable thermodynamiquement (plus faible enthalpie). Dans ces cas là, l'enthalpie libre diminue brutalement lors de la cristallisation et évolue ensuite avec la température suivant une pente beaucoup plus faible (figure 2.1).

Toutefois, lors d'un refroidissement très rapide, un liquide *surfondu* est produit étant donné que la cristallisation ne se produit pas (Zarzycki, 1991 [25]). De ce fait aucune discontinuité de l'enthalpie libre ne se produit et sa pente en fonction de la température reste identique (figure 2.1). Le changement de pente (identique à celle du matériau cristallisé) ne se produit que lorsque le liquide surfondu devient solide



(transition vitreuse), c'est-à-dire une fois que la viscosité a augmentée de façon telle que les mouvements microscopiques au sein du liquide ne peuvent plus se produire.

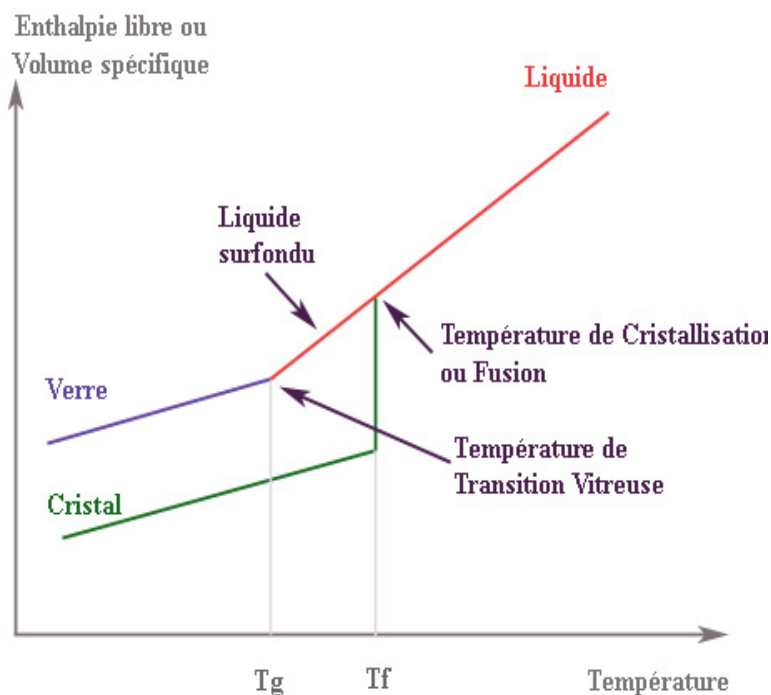


FIGURE 2.1 – Variations de l'enthalpie libre ou du volume d'un verre et d'un solide cristallisé en fonction de la température

Le verre possède donc une enthalpie plus élevée que celle d'un matériau cristallisé en-dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g$  sur la figure 2.1). De ce fait il va évoluer vers l'état cristallin à plus ou moins long terme.

L'immobilisation d'éléments toxiques par vitrification est très étudiée et très largement documentée depuis plus de 50 ans (Wicks, 1985 [26], Donald et al, 1997 [27]). Actuellement la technique la plus utilisée pour l'immobilisation des éléments chimiques dangereux contenus dans différents types de déchets (ménagers, industriels ou nucléaires) consiste en une vitrification. C'est-à-dire une incorporation de ces élé-

ments dangereux dans une matrice vitreuse qui est scellée dans du béton (alvéoles) et mises en terre.

Les verres borosilicates sont les plus étudiés pour l'immobilisation des HLW (High Level radioactives Waste), puisqu'ils sont très utilisés dans l'industrie avec par exemple le pyrex, des ustensibles de laboratoires et de cuisine (résistance à la température) ou encore pour l'isolation (fibres de verre). De plus, il est assez simple de modifier leur composition en fonction des propriétés voulues. L'oxyde de bore entre autres, abaisse les températures de fabrication d'un verre silicaté, rendant le coût de production plus raisonnable, tout en gardant une flexibilité chimique permettant l'incorporation de nombreux éléments. Une très large bibliographie existe sur ces verres pour l'immobilisation d'éléments toxiques, avec de nombreux détails sur leur propriétés et leur modes de fabrication (Cunnane et al, 1997 [28], Chick et al, 1981 [29]). L'emploi de verres borosilicatés est proposé pour l'immobilisation du plutonium venant des rames nucléaires (Kibben et al, 1993 [30]). Bien que ces verres représentent la majorité des verres étudiés pour le stockage de déchets (HLW), quelques études mentionnent les verres phosphates (Stefanovsky et al, 1995 [31], Sales et al, 1988 [32], systèmes sodium ou fer aluminophosphate, zinc phosphate). Une de ces études montre notamment que de tels verres possèdent des liaisons atomiques avec des propriétés très proches de celles des polymères organiques (Abe et al, 1989 [33]). Cependant ces études montrent aussi que ces verres au phosphate sont moins durables chimiquement (particulièrement en milieux aqueux) que les borosilicates.

En ce qui concerne les verres aluminosilicates, Vance et al (1986 [34]), ont réussi à incorporer 20 poids% d' $UO_2$ , avec une durabilité chimique supérieure en comparaison avec les verres borosilicates (Bunnell et al, 1986 [35]).

Une étude de 2002 de Jun Park et al [36], présente une vitrification de REFIOM

à 1500 °C en ajoutant environ 5 poids% de  $SiO_2$ . Ils ont testé leur vitrifiat à la lixiviation et ont trouvé de bons résultats avec entre autre un lixiviat contenant moins de 0,04 ppm pour le cadmium ou 0,2 ppm pour  $Pb^{2+}$ .

Sur les métaux lourds, nous pouvons citer un travail réalisé par Silva et al (2003 [37]) sur la synthèse d'un verre silicaté dopé en plomb et en cadmium ; toutefois ils ne peuvent pas conclure sur les propriétés de lixiviation de cette matrice vitreuse, vu qu'ils ne l'ont pas testé.

Pour conclure sur l'incorporation de déchets dans des matrices vitreuses, nous pouvons affirmer que cette voie d'immobilisation est certes assez simple à mettre en œuvre et relativement peu coûteuse. Néanmoins les verres sont des matériaux amorphes (Thermochimiquement métastables) et ils présentent une résistance aux attaques chimiques et une résistance mécanique qui ne sont pas suffisantes pour assurer une durabilité à long terme nécessaire pour protéger l'environnement de toute contamination par ces éléments toxiques et dangereux (Romich et al, 1999 [3], Paul, 1997 [4], Ringwood et al, 1978 [5], El Shamy et al, 1972 [38]). La dégradation et le vieillissement des matrices de stockage vitreuses peuvent en effet entraîner une pollution des sols, de l'eau ou de l'air, notamment suite à des cycles de lessivage avec ou sans contrainte appliquée.

Néanmoins, il peut être intéressant d'envisager les verres comme matrices de stockage provisoires en attendant une valorisation possible des éléments toxiques stabilisés.

## 1.2 Céramiques

Le terme céramique englobe beaucoup de matériaux, comme les céramiques traditionnelles fabriquées à partir d'argiles, les oxydes purs, matériaux carbonés, ciment, béton ...

Nous parlerons dans cette partie beaucoup plus des *céramiques dites industrielles*, définies selon l'ASTM (American Society for Testing and Materials) comme : *un article ayant un corps vitrifié ou non, de structure cristalline ou partiellement cristalline, ou de verre, dont le corps est formé de substances essentiellement inorganiques et non métalliques, et qui est formé par une masse en fusion qui se solidifie en se refroidissant, ou qui est formé et porté à maturité, en même temps ou ultérieurement, par l'action de la chaleur.*

Pour illustrer la structure des céramiques, nous pouvons voir sur la figure 2.2 à gauche, la micrographie d'une brique réfractaire, où apparaît une phase vitreuse et des pores entre les grains cristallins. Au milieu, figure la photo d'une céramique type alumine utilisée comme isolant électrique (98% d' $Al_2O_3$ ), et enfin, à droite, une céramique type alumine frittée dense avec des grains fins (99,7 % d' $Al_2O_3$ ).

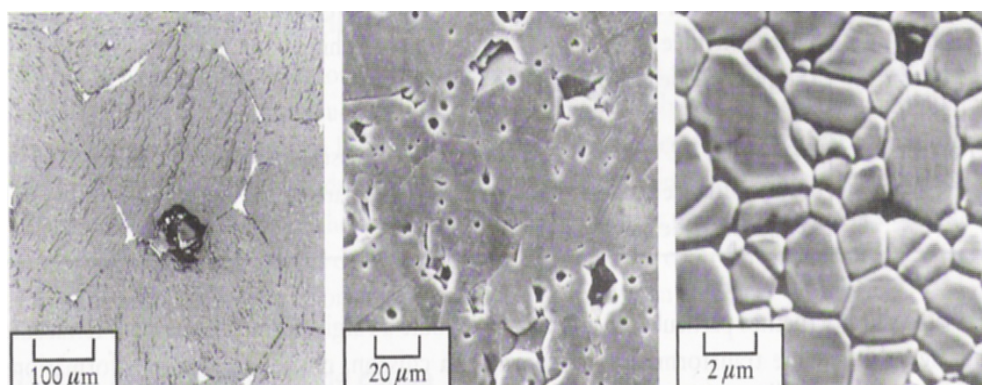


FIGURE 2.2 – Micrographies de trois céramiques diverses à différentes échelles

Les propriétés des céramiques découlent des liaisons chimiques qu'elles possèdent et de leur état cristallin (Ashby et al, 1991 [39]). Les liaisons chimiques sont fortes (covalentes ou ioniques) au sein desquelles en général les cations sont des éléments métalliques et les anions de l'oxygène (cas des céramiques oxydes). Globalement, les céramiques ne possèdent pas d'électrons libres et sont donc de mauvais conducteurs

d'électricité ou de chaleur, ce qui permet leur utilisation comme isolants thermiques ou comme diélectrique. Les liaisons covalentes et ioniques sont des liaisons très fortes qui sont à l'origine de températures de fusion très élevées pour ces matériaux d'où leur utilisation comme matériaux réfractaires dans les fours. De plus, elles seront moins sujettes aux dégradations chimiques comme l'oxydation ou corrosion. De plus, comme ces liaisons sont des liaisons fortes, les céramiques posséderont une rigidité ou module d'Young élevé en ayant une faible résistance à la traction mais un meilleur comportement à la compression.

Malgré cela, les propriétés mécaniques dépendent des matières premières utilisées (oxydes) ainsi que des protocoles de fabrication, qui vont déterminer la répartition des différentes phases présentes et fixer les microstructures finales.

Les céramiques sont obtenues par frittage à chaud avec éventuellement ajout de la pression, pendant lequel les différentes particules se soudent par diffusion à l'état solide accompagnée d'une diminution de la porosité. Toutefois à la fin du frittage, il reste une quantité plus ou moins importante de pores en fonction du temps et de la température utilisés pour le frittage. Ces discontinuités sont autant de points de concentration de contraintes et de micro-fissures. Ces pores sont donc responsables de la fragilité des céramiques, et l'ajout de la pression ne permet pas de résoudre ce problème, vu que des microstructures se forment lors de la décompression.

Les céramiques présentent des avantages pour l'immobilisation des éléments toxiques car ce sont des matériaux avec une très forte cohésion assurée par des liaisons ioniques ou covalentes. Contrairement à une matrice vitreuse, les éléments nocifs ne seraient pas répartis de manière relativement homogène mais occuperaient des positions bien définies au sein de la matrice (Ewing, 1991 [7]). Il s'agit dès lors de remplacer des atomes entrant dans la composition des céramiques (calcium, silicium, oxygène ...) par les atomes que l'on souhaite immobiliser. Ceci implique

donc des contraintes à respecter sur la taille (rayon atomique), la charge des atomes (valence) et sur les paramètres de liaisons (coordination ou distance interatomique) pour avoir un matériau stable à long terme. Toutefois, du fait de leur structure assez complexes, et en dépit d'une base de données assez importante (en raison du grand nombre d'études), Les modèles sur les corrosions de céramiques ne sont pas encore bien détaillés (Ewing et al, 1991 [7]).

### Philosophie des SYNROC

Les SYNROC (SYNthetic ROCK) constituent une famille de céramiques polycristallines à bases de titanates mises au point par le professeur Ringwood en 1978 à l'Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) pour immobiliser les HLW (1978 [5], 1988 [40]).

Oxydes	SYNROC A	SYNROC B	Supercalcine
<i>SiO<sub>2</sub></i>	13	—	68
<i>TiO<sub>2</sub></i>	33	57	—
<i>ZrO<sub>2</sub></i>	10	11	—
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	16	10	11
<i>CaO</i>	6	13	19
<i>BaO</i>	17	9	—
<i>SrO</i>	—	—	2
<i>K<sub>2</sub>O</i>	5	—	—

TABLE 2.1 – Composition des 90 poids% d'oxydes de SYNROC A et B (10 poids% HLW) ramenés sur 100% selon Ringwood (1979 [5]), et les 50 poids% de la supercalcine (+50 poids% de HLW)

Plusieurs types de SYNROC ont été synthétisées (A, et B, voir la table 2.1) mais elles sont en général composées d'une association des minéraux suivants :

- La perovskite (*CaTiO<sub>3</sub>*) qui peut permettre l'incorporation de nombreux éléments dans le site du calcium qui est très volumineux.

- La Zirconolite ( $CaZrTi_2O_7$ ) qui peut incorporer un grand nombre de cations avec ses multiples sites cationiques (Ti, Zr, Ca).
- La hollandite ( $BaAl_2Ti_6O_{16}$ ) qui possède une structure proche du rutile ( $TiO_2$ ) avec des tunnels parallèles aux axes verticaux au sein desquels des atomes volumineux peuvent être immobilisés (K, Sr, Pb, Rb).

Comme phases plus minoritaires on trouve des oxydes de titane ( $Ti_nO_{2n-1}$ ) ou des pyrochlores.

SYNROC s'inscrit dans la continuité des travaux sur l'immobilisation des HLW qui étaient en cours lors de sa découverte (Ringwood, 1978 [41]). En effet, l'immobilisation de déchets nucléaires dans des verres était et est encore aujourd'hui le moyen *le plus répandu et populaire* en raison de sa simplicité à mettre en œuvre. Le verre était obtenu en ajoutant 25 poids% de déchets à un mélange d'oxydes ( $SiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $K_2O$  etc ...). Cependant, en dépit de cette simplicité, les verres sont instables thermodynamiquement (vu plus haut) donc l'immobilisation pose des problèmes de fiabilité à long terme.

Une autre voie a été envisagée : *la Supercalcine* (McCarthy et al, 1979 [42]), qui est une céramique constituée de plusieurs phases cristallines, et qui est supposée plus stable que les verres puisque les constituants sont déjà cristallisés (pas de risque de dévitrification). La supercalcine est composée de 50 poids% de HLW et de 50 poids% d'oxydes (Si, Al, Ca), et a la possibilité d'immobiliser plus de déchets que les verres (constitués avec entre 20 et 30 poids%). Cependant, d'après Ringwood (1978 [41]), la supercalcine n'est pas adaptée pour le stockage à long terme des HLW, vu que, par exemple, le césium ou le strontium ne sont pas stables à hautes concentrations et altèrent la structure cristalline. Ce qui cause une expansion du volume des cristaux, entraînant l'apparition de fissures et augmentant ainsi la perméabilité de la supercalcine. Ringwood s'est donc basé sur les expériences des verres et de la supercalcine

afin de créer un nouveau matériau qui minimiserait les désavantages des deux matrices précédentes. L'idée fut de synthétiser une céramique beaucoup moins dopée en HLW afin de contrôler la nature des phases cristallines et donc de gérer les propriétés de ces phases, tout en gardant un procédé de fabrication relativement simple (frittage hautes températures ou frittage hautes températures et hautes pressions). D'où la fabrication de SYNROC basée sur un assemblage de minéraux qui, dans la nature, sont connus pour retenir durablement des éléments radioactifs (Lumpkin et al, 1994 [43] l'ont montré par exemple pour les pyrochlores et zirconolite).

Ringwood obtient une céramique capable d'incorporer des éléments radioactifs dans les phases cristallines (zirconolite, hollandite ...) contenues dans SYNROC (Oversby et al, 1982 [44]). De plus, les dommages de radiations qui existaient dans la supercalcine (expansion de volume) sont considérablement réduits du fait de la baisse de concentrations en HLW.

### **Hautes Pression**

Comme nous venons de l'illustrer, Les céramiques sont obtenues par frittage à hautes températures, mais les hautes pressions sont aussi utilisées dans les procédés de densification pour la fabrication de céramiques techniques très résistantes mécaniquement (et notamment SYNROC) en raison de la porosité résiduelle beaucoup moins importante.

Les hautes pressions sont couramment employées dans l'industrie depuis de nombreuses années avec, entre autres, la pascalisation pour conserver les denrées alimentaires.

La synthèse de nouveaux matériaux en utilisant la pression et la température apparait ainsi intéressante comme moyen d'immobiliser des déchets. L'apport de



la température facilite la diffusion des éléments toxiques (métaux lourds) dans les matrices minérales obtenues par frittage à hautes pressions.

Les études précédentes sur le sujet bénéficient d'une gamme de températures et de pressions (de 100 à 1000 MPa et de 200 à 1400 °C) qui restent dans le domaine d'applications industrielles.

Une étude intéressante de Begg et al (1998 [45]), montre l'incorporation d'actinides (plutonium et neptunium) au sein de la zirconolite et la pérovskite à hautes pressions et hautes températures (1350 °C et 20 MPa, pendant 2 heures). De plus, ils indiquent que l'immobilisation de ces éléments dans la zirconolite se fait sans compensation de charges, ce qui signale une grande flexibilité chimique. D'une manière analogue, Leinekugel et al (2006 [46]) exposent l'incorporation du césium dans une hollandite synthétisée à 120 MPa et 1200 °C (pendant 15 heures), formant ainsi un matériau qui résiste très bien aux tests de lixiviation.

De même, Oversby et al (1995 [47]), ont travaillé sur une SYNROC dopée à l'uranium et au gadolinium sous 1200 °C et 20 MPa, et ont réussi à obtenir avec succès de la zirconolite incorporant des quantités significatives d'éléments radioactifs.

Dans une optique plus centrée sur les déchets, Cheeseman et al (2003 [48]), ont travaillé sur le frittage à hautes températures (1110 °C) et à hautes pressions (32 MPa) de mâchefers. Ils ont constaté que du diopside ( $CaMgSi_2O_6$ ) et de la wollastonite ( $CaSiO_3$ ) se formaient, avec différentes compositions de déchets insistant donc sur le caractère reproductible de leurs travaux.

### 1.3 Vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont obtenues après une cristallisation fractionnée des *verres parents*. Il subsiste alors une phase vitreuse résiduelle.

En effet, il est important de mentionner à nouveau que le verre qui va être uti-

lisé pour la fabrication de la vitrocéramique est un solide amorphe puisque pendant son refroidissement très rapide la cristallisation n'a pas le temps de se produire. Et comme tout autre matériau, dans un verre, la structure cristalline est thermodynamiquement plus stable que la structure amorphe. Nous pouvons obtenir au sein d'un verre une cristallisation plus ou moins importante en ajoutant certains composés (*des inoculants*) et ainsi obtenir ce que l'on appelle *une dévitrification*. En conséquence ces inoculants qui sont principalement des oxydes métalliques ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $P_2O_5$ ...) vont devenir les sites de germination hétérogène.

Après sa synthèse initiale, le verre est recuit jusqu'à la température de germination (ou nucléation). La température de nucléation ainsi que le temps pendant lequel nous allons maintenir le verre à cette température déterminent le nombre de cristaux formés à partir des atomes du verre parent. Le verre est ensuite porté à une plus haute température (dite de *croissance*) qui va assurer la croissance plus ou moins importante des cristaux précédemment formés.

La résistance mécanique des vitrocéramiques est clairement supérieure à celle des verres. Vu qu'à l'intérieur des vitrocéramiques, les grains (aussi *joint de grains*) sont autant d'obstacles à la propagation des fissures, et donc ils contribuent à augmenter la ténacité des vitrocéramiques par rapport aux verres d'après Höland et al (2002 [49]) et El Shamy et al (1972 [38]). De plus comme nous venons de le voir, les vitrocéramiques dépendent de beaucoup de paramètres (inoculants, températures et durées de nucléation et de croissance ...) ce qui permet d'obtenir une très large gamme de matériaux avec des propriétés adaptées pour différents emplois. Nous citerons par exemple le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) qui peut être positif, nul ou négatif et ainsi permettre une très bonne résistance aux chocs thermiques ( $\alpha$  faible).

En raison de leur nature (cristaux dans une phase vitreuse résiduelle) les vitrocéramiques peuvent offrir une double protection en immobilisant des éléments chimiques dans des cristaux, eux-mêmes entourés d'une matrice vitreuse, ce que l'on qualifie de *double ou multiple barrière* (Ewing, 1991 [7]). Dans la vitrocéramique, certains éléments toxiques seront donc incorporés directement dans les cristaux formés et le reste peut toutefois être immobilisé dans la matrice vitreuse. Les vitrocéramiques possèdent une flexibilité chimique beaucoup plus importante que celle des céramiques pures d'après Wachtman et al (1996 [50]). De la sorte, on peut bénéficier d'une longue stabilité dans le temps du matériau avec la double barrière (Loiseau et al, 2004 [8]) (beaucoup plus viable que les verres ou céramiques, où il n'y a qu'une barrière) tout en ayant un procédé de fabrication relativement simple.

Il existe de nombreux travaux sur l'immobilisation des déchets au sein de vitrocéramiques, les plus nombreux portent sur des phases cristallines comprenant du calcium et du silicium. Parmi elles on peut citer Hayward et al (1986, [51]) qui propose la titanite ( $CaTiSiO_5$ ) pour immobiliser les CANDU (pour CANadian Deuterium Uramium) qui sont des déchets nucléaire des centrales. On notera également les travaux de Vance et al (1986 [34]), qui ont synthétisé des vitrocéramiques à base de calcium, titane et silicium et ont réussi à y incorporer jusqu'à 50 poids% d' $UO_2$  tout en démontrant qu'elles sont résistantes à la lixiviation.

D'autres compositions ont été étudiées, comme des vitrocéramiques avec des compositions similaires à des roches basaltiques (soit un mélange de silicium, fer, magnésium, calcium, aluminium et titane) comme celle de Lokken et al (1982, [52]) qui montrent que la résistance chimique de ces vitrocéramiques est supérieure à celle des verres borosilicatés.

On mentionnera ici que Silva et al (2002 [37]) ont synthétisé des vitrocéramiques incorporant du plomb et du cadmium dans des cristaux à base de Fluor, sans envisager des minéraux précis. Néanmoins les études concernant spécifiquement la

zirconolite ou le diopside dans des vitrocéramiques seront détaillées ultérieurement dans les parties consacrées à ces phases cristallines.

## 1.4 Ciments

Les ciments sont constitués de phases solides anhydres ou partiellement hydratées qui vont subir un durcissement avec une réaction d'hydratation.

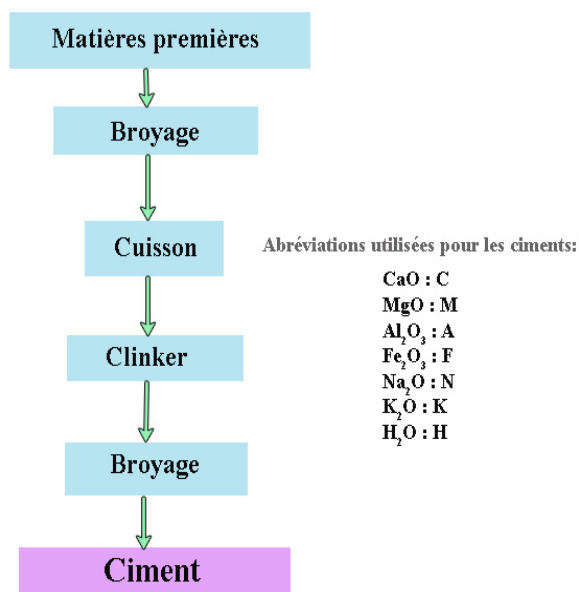


FIGURE 2.3 – Le schéma de la fabrication du ciment

La fabrication du ciment comprend plusieurs étapes (voir aussi la figure 2.3) :

- La préparation du mélange, en broyant finement les composants.
- La cuisson, où les composants s'associent pour donner des silicates et des ferroaluminates. Lors du chauffage, il y a d'abord élimination de l'eau, puis une décarbonatation du calcaire et enfin la formation des composants voulus (nommé clinker).
- Le broyage du clinker précédemment obtenu pour pouvoir avoir un ciment qui réagira au contact de l'eau.

- La solidification du ciment qui se fait par réactions chimiques, lors de son utilisation ultérieure.

D'une manière générale le ciment (liant hydraulique) est lié à des granulats pour former du béton.

Les ciments sont utilisés dans la régulation de plusieurs déchets dont les farines animales et sont très utilisés dans l'industrie d'où une très grande base de donnée sur ces matériaux. Les ciments posent problème notamment en terme de porosité, résistance mécanique (fissure jusqu'à la rupture en traction et en compression), de ce fait nous n'avons pas retenus cette voie pour notre étude, mais il paraît intéressant de noter quelques études sur le sujet.

Pour ce qui concerne le cadmium ou le plomb, de nombreuses études ont été menées sur leur incorporation dans des ciments (Gougar et al, 1996 [53]). Cette catégorie de matériaux est maintenant bien documentée avec des tests de lixiviation et des études très détaillées sur leurs caractéristiques physico-chimiques. En effet, Barros et al (2004 [54]) ont montré que les ciments portland arrivent à incorporer 50% de la quantité d'oxyde de cadmium ou de plomb mise en contact et ont aussi mené toute une série de test de lixiviation avec des résultats encourageants.

Egalement, Murat et al (1996 [55]) ont incorporé du plomb et du cadmium dans du ciment portland et en ont déduit que ce ciment peut absorber de grandes quantités de métaux lourds mais en conséquence cela conduit à une augmentation du temps de prise et une diminution de la résistance mécanique. Contrairement à Diez et al (1997 [56]) qui ne trouvent aucune corrélation entre l'incorporation du cadmium et les propriétés mécaniques du ciment.

De la même manière, Pomiès et al (2001 [6] [57]) montrent l'incorporation du cadmium dans la phase principale du ciment, la tobermorite (C-S-H :  $CaO - SiO_2 - H_2O$ ). Néanmoins, toutes les études ne sont pas enthousiastes pour ces incorpora-

tions ; Minocha et al (2003 [58]) démontrent que la résistance à la pression pour un ciment dopé au plomb est inversement proportionnelle à la concentration en plomb au sein du ciment. Cette même étude conclu aussi que, certes les ciments dopés sont en accord avec la réglementation au niveau des tests (mécaniques et chimiques) mais qu'il subsiste de grandes incertitudes sur le comportement à long-terme.

Des travaux ont été menés sur l'incorporation de REFIOM directement dans le ciment ; entre autres Yvon et al (2006 [59]) ont étudié des ciments plus ou moins âgés dopés aux REFIOM et sont assez critiques sur les caractéristiques mécaniques : ils trouvent des micro-fissures, ce qui favorise la lixiviation rendant le matériau perméable. De plus, ils trouvent des zones où la température est très élevée à cause de mouvements de convection de chaleur dus aux réactions exothermiques qui ont lieu dans le ciment sans aucune évacuation de la chaleur. De manière identique, Hills et al (1993 [60]) présentent une diminution de la capacité à se stabiliser (chimiquement) du ciment portland en même temps que la quantité de déchets incorporés augmente. Lombardi et al (1998 [61]), sont eux partagés, car des échantillons ne remplissent pas les conditions pour être dit stables à long-terme avec des résultats très largement supérieurs aux normes de lixiviation, contrairement à d'autres qui eux les remplissant.

Les ciments sont également utilisés pour stabiliser des boues ; en effet Qian et al (2006 [62]) se sont servi des REFIOM et de 5 poids% de ciment pour stabiliser des boues d'incinération. Ils observent de manière indirecte, que, l'ettringite joue un rôle important dans la stabilisation des métaux en étant synthétisée lors de l'hydratation du ciment.

Au travers de ces exemples de travaux réalisés sur l'incorporation de déchets ou oxydes métalliques au sein de ciments, nous pouvons conclure que, pour le moment, il n'y a pas de certitude quant au comportement à long-terme de ces ciments dopés

avec des déchets, en dépit de toutes ces études.

### **Autres matrices**

Nous pouvons citer, sans les détailler, plusieurs recherches qui ont été menées pour trouver de nouveaux matériaux à base de déchets en dehors des matrices décrites ci-dessus, comme par exemple :

1. La société Yprema (Seine-et-Marne), partenaire de l'incinérateur de Novergie-SUEZ de Siant-Thibault des Vignes (77), qui a élaboré une nouvelle céramique appelée CERAMIOM fabriquée à partir de mâchefers (uniquement, pas de REFIOM) ; cette céramique est utilisée pour fabriquer des carreaux et a permis de diminuer les températures de cuisson et de générer ainsi des économies d'énergie substantielles. Les produits issus du recyclage des mâchefers sont commercialisés sous la marque ECO GRAVE©.
2. Sur le site d'Europlasma de Bordeaux-Cénon qui a développé la vitrification des REFIOM par torche à plasma. Cette technique permet d'obtenir des vitrifiats qui se révèlent être résistants aux agressions biologiques et/ou physico-chimiques mais il y a des difficultés techniques et économiques : la composition du mélange fondant doit satisfaire à des contraintes assez sévères pour permettre l'obtention d'un vitrifiat de bonne qualité (des prétraitements et des ajouts spécifiques peuvent être nécessaires). De plus, la présence de matière volatile (gaz toxiques) aux températures de fusion rend essentiel un traitement des gaz et des fumées, ce qui peut générer un surcoût important et un transfert de la charge polluante du déchet. Ce concept de torche à plasma est aussi étudié pour les déchets nucléaires (Massit et al, 2000 [63]).

## 2 Minéraux

### 2.1 Avant-propos sur le calcium

Nous nous sommes intéressés exclusivement à des matrices calciques (zirconolite, titanite et diopside) en raison de l'intérêt porté au site du calcium.

Naturellement le calcium possède un rayon ionique relativement important et est le plus souvent présent dans des structures cristallines où il occupe des sites dodécaédriques avec des coordinences de 8 ou 12.

De plus, c'est un élément chimique très présent dans divers matériaux tels que les verres ou les ciments (fabriqués avec de la chaux,  $CaO$ ), même si nous n'explorons pas ces voies possibles dans cette étude.

Des études précédentes ont aussi remarqué le potentiel du calcium, en incorporant par exemple de l'uranium dans son site, au sein d'une pérovskite ( $CaTiO_3$ ), avec une compensation de charge assurée par d'aluminium d'après les travaux de L. Gautron et al (2006 [9]). Ces résultats ont été ultérieurement détaillé par S. Gréaux et al (2008 [64]) avec la substitution de deux cations  $Si^{4+}$  par deux cations d' $Al^{3+}$  pour compenser au niveau des charges le remplacement d'un cation de  $Ca^{2+}$  par un d'uranium. Ils observent aussi un seuil au delà duquel ils ne peuvent pas incorporer plus d'uranium dans la perovskite  $Al - CaTiO_3$  qui apparait à 35 poids% d' $UO_2$  (4 poids% d'uranium).

A ceci, il faut rajouter toutes les études que nous détaillons ci-dessous sur l'incorporation d'éléments toxiques au sein des différents minéraux étudiés.

Pour envisager des substitutions atomiques au sein de cristaux présents dans des vitrocéramiques, il y a certaines considérations à prendre en compte, comme la taille et la coordinence des atomes.

Dans le cas de substitutions d'atomes de calcium (ou de titane, voire de zir-



conium) par le plomb ou le cadmium, au sein de différents minéraux tels que la Zirconolite, la Titanite ou le Diopside (que nous décrivons plus bas) il paraît indispensable de comparer la taille des cations en fonction de leur coordinence.

Dans la table 2.2 figurent les rayons ioniques pour le calcium en coordinence 8, le titane en coordinence 6 et le zirconium en coordinence 7 qui caractérisent ces cations au sein de la zirconolite. Nous pouvons constater que le cadmium (1,10 Å) pourrait aisément se substituer au calcium (1,12 Å) en coordinence VIII. Pour le plomb cela est plus nuancé selon le degré d'oxydation, en effet, pour  $Pb^{2+}$  avec un rayon ionique de 1,29 Å, une substitution semble inenvisageable, alors que pour  $Pb^{4+}$  avec 0,94 Å cela semble tout à fait réalisable. Le titane (0,86 Å) n'apparaît pas comme site possible de substitution pour le cadmium (0,95 Å) ou le plomb en oxydation +II (1,19 Å), par contre cela est possible pour le plomb en oxydation +IV (0,775 Å) à condition de compenser l'excédent de charges positives au sein de la structure cristalline.

En ce qui concerne des incorporations au sein de la titanite où le calcium (1,06 Å) est en coordinence 7 et le titane en coordinence 6, une substitution du calcium ne peut qu'être envisagé pour  $Pb^{4+}$  comme vu précédemment. Un remplacement du calcium par le cadmium peut être réalisable vu que ce dernier possède dans cette coordinence un rayon ionique de 1,03 Å à l'inverse de  $Pb^{2+}$  qui en présente un de 1,23 angström. Si on envisage une compensation de charges dans la titanite (de l'aluminium remplaçant du silicium par exemple), on peut également concevoir une substitution du calcium par  $Pb^{4+}$  avec un rayon de 0,775 Å.

Le diopside pourrait prétendre à trois sites pour l'insertion des métaux lourds, à savoir : le calcium, magnésium ou le silicium. Néanmoins, étant donné les rayons très petits du magnésium (0,67 Å) et du silicium (0,26 Å) en coordinence 6 et

4 respectivement, il apparait alors impensable une quelconque substitution par le plomb ou le cadmium. Quant au calcium (coordinnence 8 avec 1,12 Å) il peut être remplacé par le cadmium (1,10 Å) ou par le plomb en oxydation +IV (0,94 Å) sous réserve de compensation de charges.

Cation	Coordinnence	Rayon Ionique (Å)
$Cd^{2+}$	VI	0,95
	VII	1,03
	VIII	1,10
	XII	1,31
$Pb^{2+}$	VI	1,19
	VII	1,23
	VIII	1,29
	XII	1,49
$Pb^{4+}$	VI	0,775
	VII	0,94
	VIII	0,775
$Ca^{2+}$	VI	1,00
	VII	1,06
	VIII	1,12
	XII	1,34
$Ti^{2+}$	VI	0,86
$Zr^{4+}$	VI	0,72
	VII	0,78
	VIII	0,84
$Mg^{2+}$	VI	0,67
$Si^{4+}$	IV	0,26

TABLE 2.2 – Rayons ioniques de différents atomes en fonction de leur coordinnence, Shannon (1976 [65])

Il est aussi nécessaire de conserver une charge neutre au sein des phases cristallines, d'où des ajouts d'éléments chimiques afin de permettre des compensations de charges comme cela à été décrit par Andrault et al (1998 [66]). C'est pourquoi dans certains de nos échantillons dopés avec  $Pb^{4+}$  dans  $PbO_2$ , nous ajoutons volontairement un oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) afin de permettre des compensations de charges et ainsi

maintenir une charge « globalement neutre » en ajoutant autant de moles de  $Pb^{4+}$  que de  $Al^{3+}$ .

La taille des cations importe pour envisager des substitutions au sein de structures cristallines, mais les valences sont aussi primordiales, de même que les types de liaisons ou encore « l'élasticité » des sites de substitution. C'est donc en fonction de toutes ces considérations que nous avons envisagé ces trois phases cristallines comme matrices possibles pour l'incorporation du plomb et du cadmium en nous basant sur les travaux existants pour l'immobilisation des déchets nucléaires.

## 2.2 Zirconolite

La zirconolite est en fait une famille constituée de très nombreux polytypes. En effet on regroupe sous ce terme tous les composés ayant pour formule chimique :  $Ca^{2+}Zr_x^{4+}Ti_{(3-x)}^{4+}O_7$  avec  $x$  compris entre 0,8 et 1,35 ([67] [68]). La plus fréquemment rencontrée et celle que nous étudierons est celle qui a pour formule chimique :  $CaZrTi_2O_7$ .

La zirconolite est un minéral très répandu (roches terrestres, lunaires et même les météorites). La structure cristallographique de la zirconolite consiste en un empilement de deux couches parallèles au plan cristallin [001] avec une couche contenant  $CaO$  et  $ZrO_2$  (que l'on notera *type 1*), et une autre de type « Bronze Tungstène Hexagonal » (BTH) contenant des polyèdres  $TiO_5$  et  $TiO_6$  représentée sur la figure 2.4.

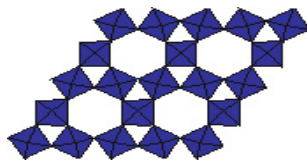


FIGURE 2.4 – Représentation schématique d'une couche BTH

Les différentes structures de la zirconolite diffèrent par le nombre de couches BTH successives :

- La zirconolite 2-M : avec deux couches BTH successives après une couche de type 1, ce qui correspond à une structure monoclinique du minéral (voir figure 2.5).
- La zirconolite 4-M : avec quatre couches BTH successives après une couche de type 1, qui présente également une structure monoclinique.
- La zirconolite 3-O : qui dispose de trois couches successives après une de type 1, et qui correspond à une structure orthorhombique.
- La zirconolite 3-T : avec encore trois couches BTH après une de type 1 et qui, donne une structure trigonale.

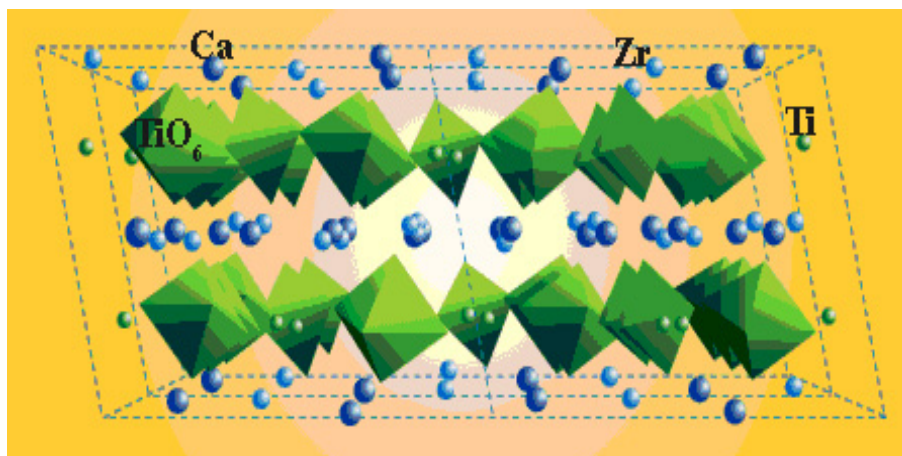


FIGURE 2.5 – Projection stéréographique de la structure cristalline de la zirconolite-2M monoclinique

La zirconolite est très étudiée pour l'immobilisation de déchets nucléaires. En dépit de sa tendance à s'amorphiser sous désintégration alpha (Lumpkin et al, 2001 [69]), elle reste l'une des structures les plus stables pour l'immobilisation durables d'actinides, de lanthanides ou du plutonium. En effet, Smith et al (2001, [70], 2004, [71], 1997, [72]) ont exposé que la durabilité chimique de la zirconolite n'est pas affectée par les dégâts d'irradiation générés par ces désintégrations alpha. Parallèlement,

Lumpkin et al (1994 [43]) ont observé des zirconolites naturelles datant de plusieurs millions d'années avec des quantités importantes d'  $UO_2$  et de  $ThO_2$ . De plus, on notera que Rasmussen et al (2004 [73]) ont montré que la zirconolite ne présentait pas de perte de plomb radiogénique en dépit qu'une forte concentration en uranium capable de provoquer de nombreux dégâts d'irradiation au sein de la structure cristalline. Actuellement, avec les traités START I et II elle est une voie d'immobilisation du plutonium militaire américain et russe. De plus, dans les céramiques SYNROC, elle est le minéral qui incorpore le plus d'actinides selon Ewing (1991 [7]).

Une étude récente réalisée par Loiseau et al (2004 [8]) a montrée une incorporation possible du thorium au sein de cristaux de zirconolite. Pour ce faire, ils ont synthétisé des verres dopés en actinides (Th) et lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) à partir d'un mélange d'oxydes ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ). Puis ils ont dévitrifié les verres parents afin d'obtenir les vitrocéramiques contenant la zirconolite dopée en actinides ou lanthanides (incorporation du thorium dans la zirconolite).

Réciproquement, les autres minéraux candidats comme matrice de confinement sont plus complexes et plus restrictifs quant aux possibles substitutions atomiques, comme par exemple les hollandites (Fillet et al, 2002 [74] et 2004 [68]). De même, pour l'immobilisation des éléments toxiques, les pyrochlores (Smith et al, 1997 [71] et Lumpkin et al, 1994 [43]) les hollandites ou les perovskites (Smith et al, 1994 [75] et Smith et al, 1997 [71]) sont de moins bonnes matrices comparées à la zirconolite. Entre autres, Guy et al, (2002 [76]) confrontent les propriétés de lixiviations ou de résistances aux dommages nucléaires des apatites et de la zirconolite et en déduisent que cette dernière reste le meilleur compromis pour l'immobilisation du plomb ou de l'iode.

De ce fait, la zirconolite paraît être une bonne alternative pour l'immobilisation du cadmium ou du plomb car elle est constituée de plusieurs éléments chimiques (donc plusieurs substitutions possibles) avec des coordinences diverses (7 pour le zirconium, 5 ou 6 pour le titane, et 8 pour le calcium). Elle offre donc une flexibilité chimique très importante et une grande durabilité avec une grande résistance à la lixiviation et aux dégâts nucléaires (voir SYNROC), tout en bénéficiant d'un procédé de fabrication pour les vitrocéramiques très facile (hors coût matières premières) à mettre en œuvre (Lin et al, 1996 [77]).

### 2.3 Diopside

Le diopside de formule chimique  $CaMgSi_2O_6$  est un minéral faisant partie des pyroxènes. C'est un composant important des roches métamorphiques et est très présent dans le manteau terrestre.

Le diopside possède une structure monoclinique (groupe d'espace  $2/m$ ) avec les caractéristiques suivantes à pression et températures ambiantes (fiche ASTM 1177) :

- $a = 9,5848 \text{ \AA}$
- $b = 8,6365 \text{ \AA}$
- $c = 5,1355 \text{ \AA}$
- $\alpha = \gamma = 90^\circ$
- $\beta = 103,9800^\circ$

Sa structure consiste en un assemblage de couches successives de tétraèdres  $SiO_4$  et d'atomes Ca et Mg (plus volumineux que Si) comme illustré sur la figure 2.7. Le calcium est l'atome qui est en coordinence la plus élevée avec 8 atomes comme plus proches voisins, tandis que le magnésium et le silicium ont respectivement des coordinences de 6 et de 4.

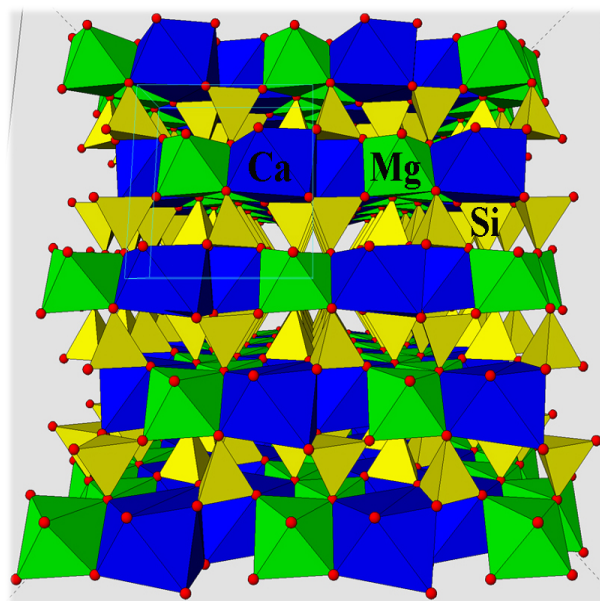


FIGURE 2.6 – Projection stéréographique de la structure cristalline du diopside selon l'Université libre de Bruxelles

Ce minéral est candidat pour incorporer le plomb ou le cadmium, du fait de sa capacité à incorporer de l'uranium et du thorium comme l'ont montré que Wood et al (1999 [10]).

De même, d'autres études approfondissent la possible incorporation d'éléments toxiques par le diopside.

Sarkisov et al (1989 [78]) et Strnad et al (1986 [79]) ont étudiés l'immobilisation des HLW au sein du diopside et en ont déduit que 50 poids% de déchets pouvaient être incorporés dans les cristallites mais avec un temps de cristallisation très élevé, puisqu'ils rapportent un temps allant de 50 à 100 heures, ce qui augmente beaucoup les coûts de fabrication.

Nous pouvons citer deux études directement en relation avec le sujet de l'immobilisation durable des REFIOM.

Barbieri et al (2002 [11]), ont produit des vitrocéramiques de diopside dopées à 2 poids% de REFIOM sans altération des cristallites formés, et ont, pour ce faire analysé les meilleurs conditions (temps, températures) permettant d'optimiser le

nombre et la taille des cristallites. La température pour une nucléation optimale a été observée pour 720 °C, et 910 °C pour la température de croissance.

Qian et al (2006 [80]), ont synthétisé des vitrocéramiques de diopside présentant des pourcentage massiques très élevés en REFION ou en mâchefers (de 63 à 83 poids%). A l'aide d'un thermographe, les températures de nucléation et de croissance ont été fixés respectivement à 730 °C (30 minutes) et 880 °C (10 heures). Ils ont effectué des tests de lixiviation et trouvent des teneurs en métaux lourds dans les lixiviats très inférieures aux normes chinoises et en déduisent que le diopside présente une forte capacité à fixer les éléments toxiques.

Toutefois, les études de Barbieri et al, et Qian et al, ne sont pas complètes, notamment au niveau des quantités exactes d'éléments toxiques incorporés dans les cristallites de diopside. De même, les difficultés liées aux synthèses de leurs verres et vitrocéramiques ne sont pas détaillées (perte de masse, volatilisation). Nous essaierons donc de répondre à ces interrogations, tout en décrivant plus amplement les différentes phases cristallines obtenues.

## 2.4 Titanite

Nous avons envisagé la titanite ( $CaTiSiO_5$ ) comme matrice possible d'immobilisation pour le cadmium ou le plomb car :

- 1. Elle peut être formée durant la synthèse de la zirconolite, et est donc par conséquent intéressante dans le cadre de notre étude sur la zirconolite.
- 2. C'est un nésosubsilicate (la structure comporte des anions qui n'appartiennent à aucun tétraèdre) calcique, avec un site du calcium en coordinence 7, qui offre une flexibilité chimique notable.

De manière plus précise, la titanite possède une structure avec un titane en coordinence 6, et un silicium avec des coordinences de 4, 5 ou 6 (Speer et al, 1970 [81]).



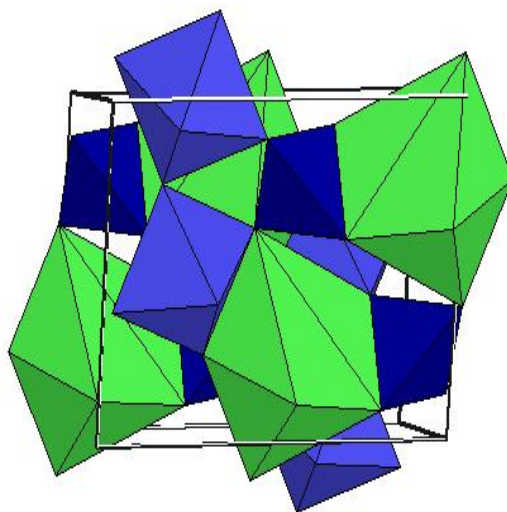


FIGURE 2.7 – Projection stéréographique de la structure cristalline de la titanite

La titanite possède une structure monoclinique, avec comme paramètres à pression et température ambiantes (fiche ASTM 4764) :

- $a = 7,0680 \text{ \AA}$
- $b = 8,7140 \text{ \AA}$
- $c = 6,5620 \text{ \AA}$
- $\beta = 113,8200^\circ$

De plus la titanite est étudiée comme minéral entrant dans la composition des SYNROC pour l'immobilisation des déchets nucléaires, du fait qu'elle retienne des actinides dans sa structure cristalline (Lutze et al, 1988 [82], Ringwood et al, 1988 [40]).

# Méthodes expérimentales



# Chapitre 3

## Méthodes expérimentales

### 1 Analyses chimiques

#### 1.1 Mineralisation

La minéralisation permet de déterminer les concentrations d'éléments donnés (Prudent et al, 1996 [83], Tessier et al 1979, [84]), tels que le plomb ou le cadmium d'un matériau, ici le REFIOM de Saint-Thibault des Vignes. La décomposition de la partie organique est obtenue avec des acides forts (Bolat et al, 1997 [85], Wu et al, 2007 [86]), puis la solution obtenue est analysée par différentes méthodes comme la Fluorescence X (Bulchholz et al, 1993 [87], Landsberger et al, 1995 [88]), ou la spectrométrie de masse comme c'est le cas dans notre étude. Au vu de la composition des REFIOM (voir par exemple la thèse de P. Frugier [2] détaillée dans le chapitre 4) majoritairement siliceuse, l'utilisation de l'acide fluorhydrique semble être le plus judicieux (Tessier et al, 1979 [84]).

La minéralisation est la dissolution des composés organiques à l'aide de la température en présence d'acides et d'eau oxygénée, dans le but de détruire les composants organiques. A la fin, ne restent plus dans la « bombe » qui est le récipient de mi-

néralisation, que des sels, des oxydes, etc. Seule subsiste la partie métallique des composés organométalliques. Sur le résidu de minéralisation, nous pouvons poursuivre la recherche qualitative (identification) ou quantitative des métaux concernés par spectrométrie de masse.

Pour tous les échantillons minéralisés nous avons procédé comme ci-dessous :

- Nous mélangeons 50 mg du produit à minéraliser avec 1 mL de  $HNO_3$  (à 65% de concentration molaire), 1 mL de HF (à 40%), et 1 mL de  $HClO_4$  (à 70%) le tout mis dans un pot en téflon bien fermé (« bombe ») à 200 °C dans un bain de sable sur plaque chauffante pendant 6 heures. D’où le nom de « bombe » pour le récipient qui retient toute les vapeurs d’acides dégagées lors du chauffage.
- Refroidissement, puis rajout de 1 mL d’eau oxygénée concentrée (à 30%) dans le pot en téflon contenant l’échantillon (sans le couvercle cette fois) en chauffant à 200 °C pour provoquer une évaporation du liquide. L’évaporation est considérée comme accomplie une fois qu’il y a apparition *d’une goutte* (voir figure 3.1).
- Nous laissons la goutte obtenue refroidir puis on rajoute 1 mL de  $HNO_3$ , puis nous reproduisons une évaporation du mélange en le chauffant à nouveau à 200 °C. Nous répétons cette étape trois fois ou plus afin d’obtenir une *goutte* de couleur jaune pâle.
- Quand nous obtenons la bonne couleur, on rajoute 1 mL d’eau pure et nous refaisons s’évaporer le mélange une dernière fois.
- Pour finir, nous récupérons la *goutte finale* dans un flacon en polypropylène en y mettant également les eaux de rinçage du pot en téflon et en pesant soigneusement le flacon à chaque ajout d’eau.



FIGURE 3.1 – *Goutte* dans le protocole de minéralisation d'un REFION

## 1.2 Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

La spectrométrie de masse (MS, Mass Spectrometry) est une technique physique d'analyse reposant sur la séparation de molécules chargées (ions) en fonction de leur masse. Un spectromètre de masse est constitué d'une source de ionisation, d'analyseurs qui séparent les ions produits en fonction de leur masse, d'un détecteur qui compte les ions (et amplifie le signal) et d'un système informatique pour étudier le signal (figure 3.2). C'est une technique instrumentale permettant de détecter des éléments présents sous forme de trace (au niveau du ppm) dans une solution à base d'eau distillée avec une précision qui varie d'un élément à l'autre mais qui reste quand même inférieure à 3%.

L'échantillon mis en solution est introduit dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur le transforme en aérosol liquide constitué de micro-gouttelettes de quelques  $\mu\text{m}$  à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol est envoyé dans une torche à plasma d'argon ( $15 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à très haute température (entre  $6000$  et  $10000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pour que ses éléments soient vaporisés, dissociés et ionisés. Les ions du plasma sont accélérés par un système de vide différentiel vers des lentilles électrostatiques (ou lentilles ioniques) qui vont extraire les ions positifs et les transporter vers un filtre de masse quadripolaire. Ce filtre de masse va transmettre uniquement les ions ayant un certain rapport masse sur charge en fonction de la fréquence du quadripôle. Les ions vont ensuite être amplifiés en heurtant des dynodes successives (amplificateur d'électrons) et ainsi amplifier l'émission d'électrons secondaires (issus du choc entre les ions et les dynodes). On obtient alors un signal composé d'impulsions (nombre de coups) qui est ensuite analysé par des logiciels de traitement.

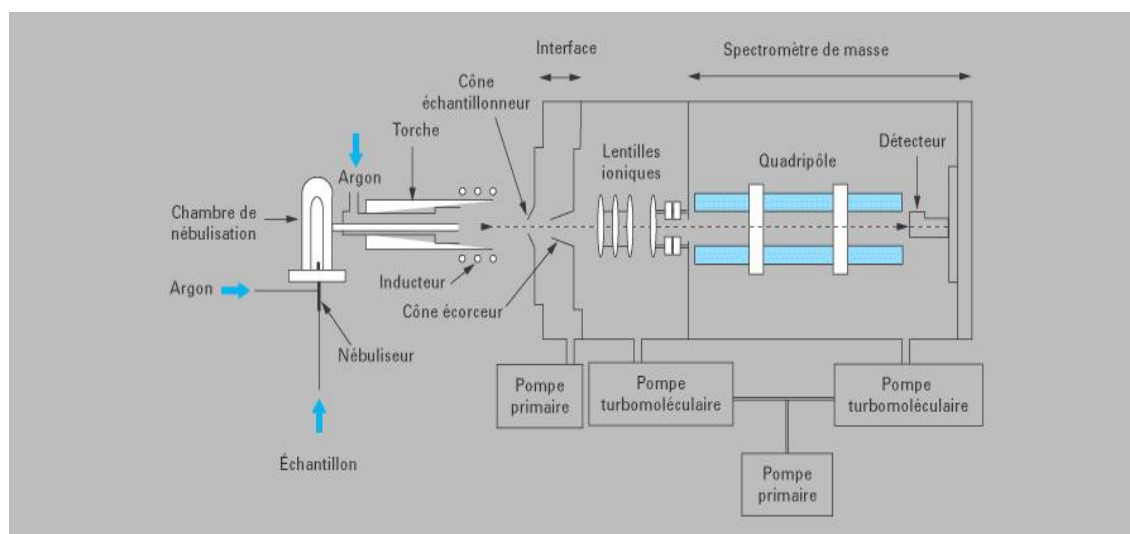


FIGURE 3.2 – Schéma du principe d'un spectromètre de masse

Les échantillons pour la minéralisation ont été analysés avec un ICP-MS Thermoelectron X7 au CEA de Saclay, dans le laboratoire Pierre Süe en collaboration avec

Clarisse Mariet et Francine Carrot. Nous nous sommes limités à la détermination de quelques métaux lourds, comme le plomb, cadmium, mercure, zinc ou arsenic en raison des risques toxicologiques qu'ils représentent. De plus ces éléments ont été choisis car ils sont pour la plupart d'entre eux les éléments toxiques les plus présents dans les déchets ménagers (rapport ADEME [1]).

## 2 Synthèses à hautes pressions et/ou à hautes températures

### 2.1 Verres et vitrocéramiques

#### Verres

Dans cette étude les compositions des verres ont été obtenues par des mélanges d'oxydes sous forme de poudres. Pour limiter la volatilisation du plomb lors de la fusion (à partir de 900 °C sous pression atmosphérique) nous avons utilisé une procédure de « pastillage ». Pour ce faire, une fois le mélange de poudre réalisé, il est ensuite compacté à l'aide d'une presse comme illustré sur la figure 3.3 où les pastilles ont un rayon fixe de 0,5 centimètre contrairement à la hauteur qui est variable (habituellement entre 0,5 et 1 centimètre) selon la quantité de matériau voulu.



FIGURE 3.3 – Pastilles d'oxydes pour la fusion du verre. A droite, un mélange d'oxydes pour un verre dopé en  $PbO_2$  et à gauche, un mélange d'oxydes pour un verre dopé en  $PbO$



La fusion du mélange est réalisée à 1500 °C dans un creuset en platine. Le liquide est maintenu pendant 20 minutes à cette température pour permettre son homogénéisation tout en évitant les risques de volatilisation. Puis nous effectuons une trempe. Sur la figure 3.4, où sont représentés les procédures pour la synthèse des verres et vitrocéramiques afin de comparer les traitements thermiques, on peut constater la présence de deux paliers thermiques avant la fusion :

- Un à 300 °C, pendant 30 minutes, qui permet l'évaporation de l'éthanol qui a servi au broyage des poudres pour préparer le mélange ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ...).
- Un à 900 °C, pendant une heure, qui permet une décarbonatation. Puisque nous avons utilisé pour certains mélanges du  $CaCO_3$ ,  $K_2CO_3$  et du  $Na_2CO_3$  pour obtenir du  $CaO$ ,  $K_2O$  ou de  $Na_2O$ . Ce palier permet une volatilisation du  $CO_2$ .

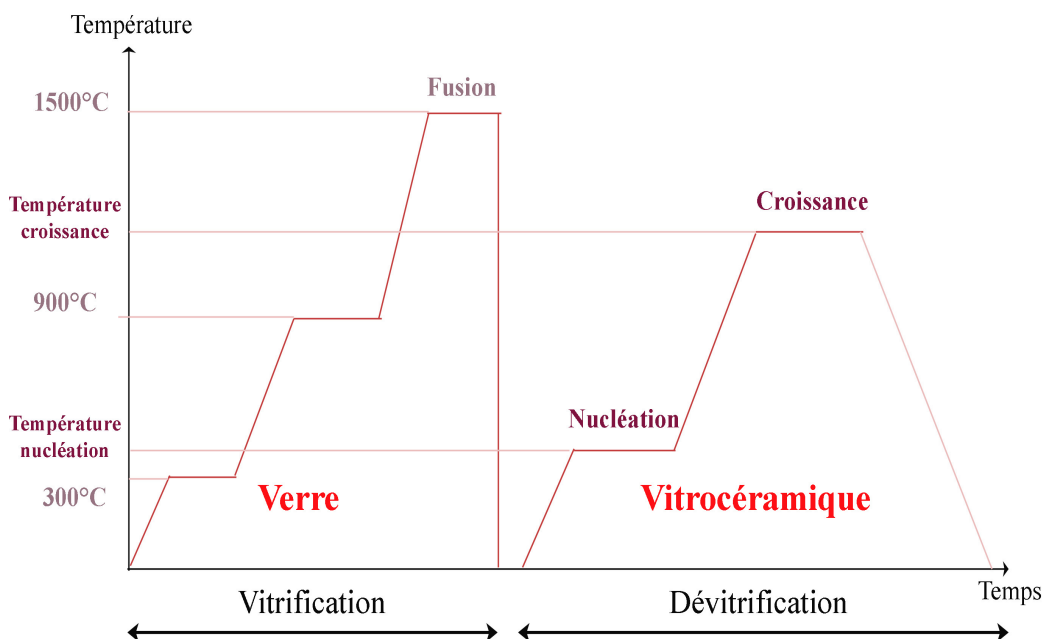


FIGURE 3.4 – Traitements thermiques

Nous pouvons noter, que pour des applications industrielles, il est possible d'abaisser les températures de fusion des verres en ajoutant des fondants. Les fondants les

plus utilisés sont par exemple l'oxyde de sodium (NaOH) ou l'oxyde de potassium (KOH) dans les industries du verre (pharmacie ou verrerie).

### Vitrocéramiques

Durant ce travail, nous avons synthétisé plusieurs cristaux au sein de nos vitrocéramiques, notamment de la zirconolite, ou du diopside. En conséquence, cela implique des traitements thermiques différents sur les verres parents avec notamment des températures et durées de nucléation et de croissance différentes.

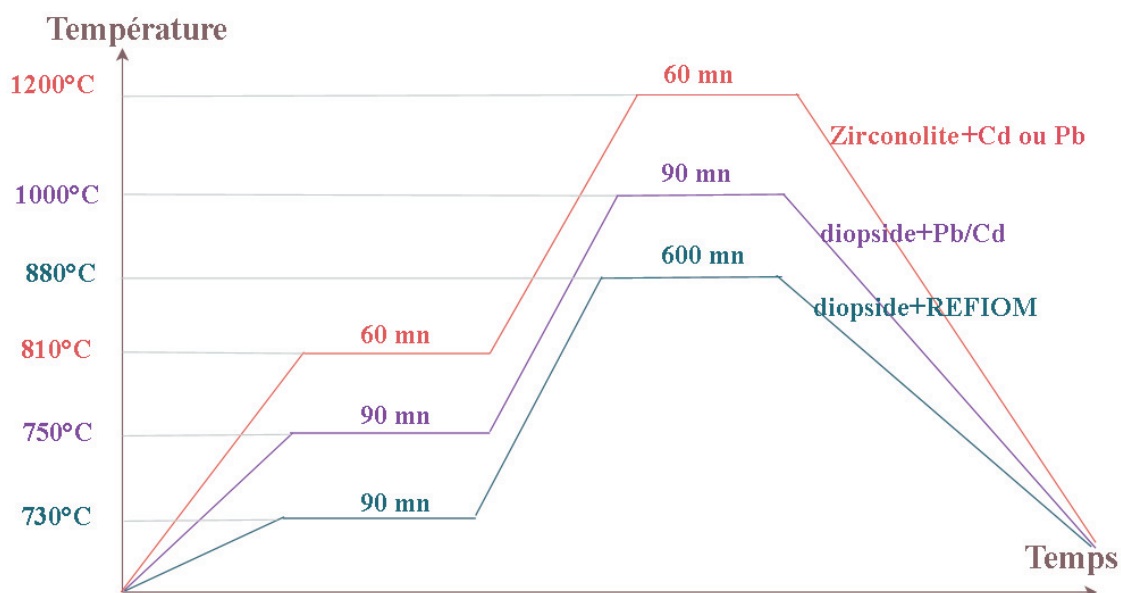


FIGURE 3.5 – Différents traitements thermiques effectués pour la synthèse des vitrocéramiques à base de zirconolite ou de diopside

Sur la figure 3.5, les protocoles de cristallisation sont détaillés pour les synthèses de vitrocéramiques à base de zirconolite et pour celles à base de diopside.

Pour la zirconolite, la nucléation est fixée à 810 °C d'après Loiseau et al (2004 [8]), et la température de croissance est fixée à 1200 °C afin d'optimiser la taille des cris-

tallites (Loiseau et al, 2004 [8], Caurant et al, 2006 [89]). En effet Loiseau et al, ont synthétisé des vitrocéramiques de zirconolite incorporant du thorium et des actinides avec ses traitements thermiques où 810 °C pour le stage de nucléation permet de maximiser le nombre de cristallites. Nous avons fixé, pour la zirconolite, quelque soit les échantillons (dopés au plomb ou cadmium) des temps de montée de 30 minutes dans le cas des vitrocéramiques dopées au cadmium (avec des compositions identiques pour les verres parents). Comme cela sera détaillé dans le chapitre 5, les durées de nucléation et de croissance diffèrent selon les échantillons (20, 60 ou 120 minutes)

Dans le cas du diopside, nous nous sommes basé sur plusieurs études :

1. Celle de Qian et al (2006 [80]), où ils ont synthétisé des vitrocéramiques très fortement dopées avec des REFION (de 63 à 88 poids%) . Ils ont déterminé les températures de nucléation et de croissance à respectivement 730 °C (pendant 90mn, après une montée de deux heures) et 880 °C (pendant 10 heures, après une montée d'une heure). En conclusion de leur travail, ils observent des cristallites de diopside incorporant du plomb et du cadmium. Ces traitements thermiques ont été utilisés pour la synthèse de nos échantillons de diopside fortement dopé en REFION. En effet, leurs compositions de départ pour les verres parents sont dépourvues de  $CaO$  et ne peuvent donc pas être employées pour du diopside dopé en plomb ou cadmium (ils considèrent que  $CaO$  est apporté par les REFION, de même que le complément pour  $SiO_2$ ).

2. Celle de Barbieri et al (2002 [11]). Cette équipe a synthétisé des vitrocéramiques contenant du diopside dopé à 2 poids% de cendres volantes. Le taux maximal de nucléation a été obtenu pour une température de germination de 750 °C durant 60 mn. Pour une température de croissance de 910 °C et un temps de 15 mn, ils obtiennent des cristallites de 3  $\mu$ m de diamètre environ. Pour nos synthèses de vitrocéramiques à base de diopside dopées au plomb ou au cadmium, nous avons décidé

de laisser pendant 90 mn l'échantillon à la température de germination dans le but d'obtenir plus de cristallites (avec un temps de montée d'une heure). En ce qui concerne la taille des cristallites (pour faciliter les analyses au MEB ou à la microsonde), nous avons décidé de porter l'échantillon à 1000 °C pendant 1h pour la phase de croissance, après un temps de montée en température d'une heure et demie.

## 2.2 Céramiques frittées à hautes pressions et températures

### Autoclave à chauffage externe

L'intérêt des autoclaves est lié à l'immobilisation possible des éléments toxiques au sein de céramiques comme cela a été étudié pour les SYNROC (voir le chapitre 2).

Un autoclave est en fait une enceinte hermétique destinée à la cuisson des matériaux composites dans laquelle on peut appliquer et contrôler simultanément un cycle thermique et un cycle de pression.

Nous pouvons réaliser des cycles thermiques précis (montées en températures, paliers ou refroidissements) grâce à un contrôle en continu et en plusieurs points de la température de l'enceinte chauffante. La pression est, quant à elle, assurée par le fluide de remplissage (ici de l'eau) et est aussi programmable aux moments souhaités (voir figure 3.6, [90]).

Nous obtenons alors une pièce bien compactée et dont le cycle de température/pression est parfaitement maîtrisé et totalement reproductible.

Ce dispositif est également employé pour la stérilisation à la vapeur (mode de stérilisation le plus utilisé en milieu hospitalier). Dans ce cas l'agent stérilisant est la vapeur d'eau saturée sous pression et la chaleur associée à l'humidité provoque la destruction des germes en réalisant une dénaturation protéique par hydrolyse partielle des chaînes peptidiques.

La pression (environ 600 MPa) est également utilisée pour la conservation des aliments avec la pascalisation. Concrètement, cela consiste à immerger l'aliment (dans un emballage flexible et étanche) dans un liquide et à appliquer une pression qui va s'exercer sur tous les côtés de l'aliment qui va alors conserver sa forme.

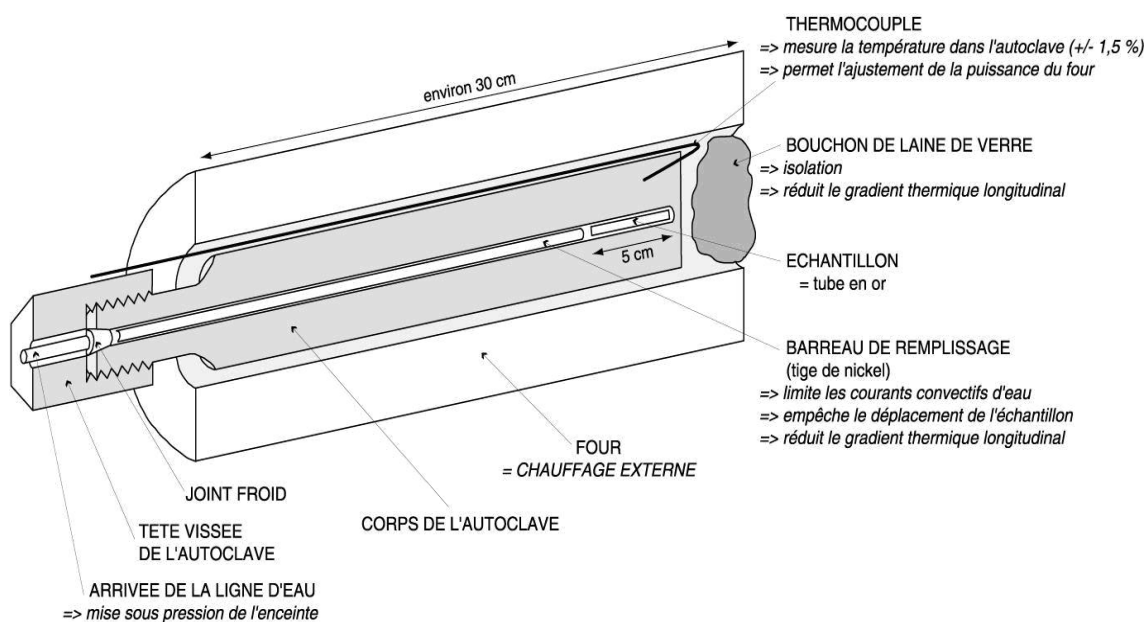


FIGURE 3.6 – Schéma d'un autoclave à chauffage externe (Brunet et al, 1995 [90])

Nous utiliserons un autoclave à chauffage externe à joint froid (voir figure 3.7) de l'Ecole Nationale Supérieure de Paris (ENS) en collaboration avec Fabrice Brunet, qui fonctionne dans la gamme de 0 à 60 MPa en pressions et de 25 à 650 °C ; ce qui nous permet de travailler en pressions fluides ( $H_2O$  ou gaz) pour des volumes des quelques  $cm^3$ . Les pressions et températures utilisées restent dans des gammes applicables dans l'industrie, avec par exemple la pascalisation à 600 MPa environ.

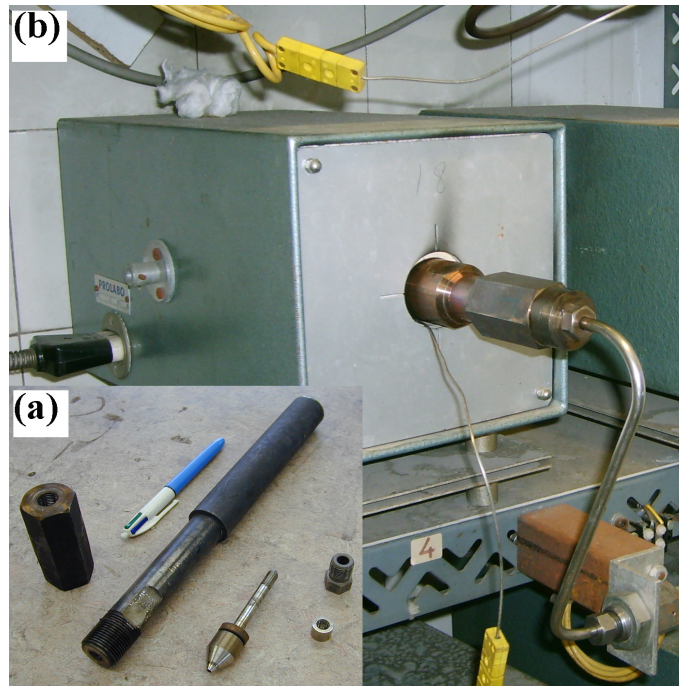


FIGURE 3.7 – Autoclave à joint froid (a), et son enceinte chauffante (b)

### préparation des échantillons

Nous utilisons un tube en or (de 0,4 cm de diamètre extérieur et de 3 cm de longueur) que l'on soude aux deux extrémités par arc électrique pour faire des capsules, dans lequel on place nos différents échantillons. Les capsules en or sont préalablement déformées *en étoile* (voir la figure 3.8) pour éviter un aplatissement au cours des expériences ; en effet, sous les pressions appliquées, elles peuvent s'aplatir et ainsi toucher les bords du corps de l'autoclave ou exploser.

Nous avons décidé d'appliquer les mêmes conditions de pressions et de températures à tous nos échantillons, à savoir une température de 650 °C et une pression de 50 MPa pendant environ 11 jours afin de rester dans le domaine de stabilité de la zirconolite (voir la thèse de J. C. Malmström, 2000 [91]) et ainsi ne pas risquer une transformation de la zirconolite (en perovskite,  $CaTiO_3$ , rutile,  $TiO_2$ ). De plus, ces conditions expérimentales sont assez couramment utilisées en autoclave à chauffage externe.



FIGURE 3.8 – Capsule en or remfermant un échantillon

Nous avons étudié plusieurs compositions en autoclave dont le détail est présenté dans le chapitre 7. Il est néanmoins important de préciser qu'il n'y avait pas de carbonates dans les mélanges d'oxydes présents dans les autoclaves, et ainsi on ne risque pas d'éclatement des capsules. De plus, dans certains échantillons, nous avons utilisés des minéraux préalablement synthétisés et caractérisés par Nicolas Trecera et Julien Dubrail (2009 [92]).

### 3 Méthodes d'analyses des échantillons synthétisés

#### 3.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de fournir des informations sur la morphologie et couplé avec un spectromètre EDX (Energy Dispersive X-ray) la

composition chimique d'un échantillon. le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet ou « rétrodiffuse » certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, les interactions électrons/matière donnent naissance à plusieurs types de rayonnements émis par l'échantillon qui transportent chacun des informations sur l'objet dont ils sont issus : électrons, rayons X (ou cathodoluminescence) (voir figure 3.9).

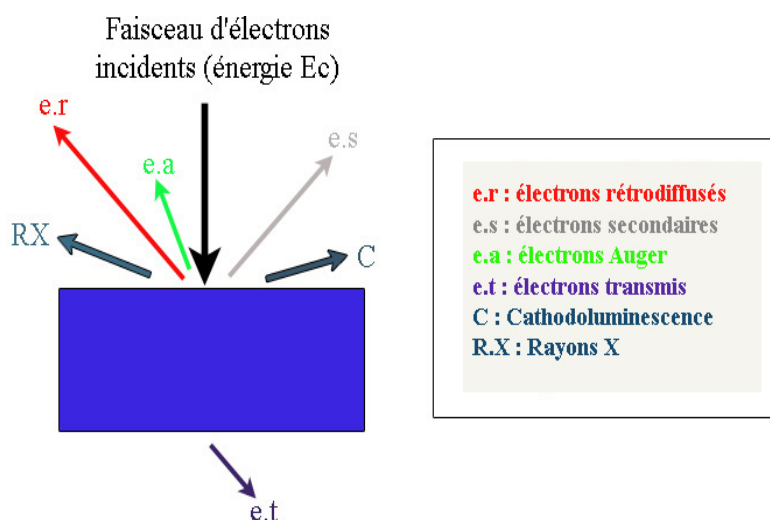


FIGURE 3.9 – Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

Lorsque les électrons primaires pénètrent dans l'échantillon, ils subissent une succession de chocs inélastiques et élastiques qui contribuent à leur ralentissement. L'ensemble des trajectoires suivies par ces électrons s'inscrit dans une *poire d'interactions* (figure 3.10). La largeur et la profondeur de la poire dépendent de l'énergie des électrons primaires et de la nature de la matrice qu'ils pénètrent. Dans le volume d'interaction, le ralentissement des électrons primaires s'accompagne de réémissions



diverses à partir de la surface irradiée. les électrons et les rayonnements électromagnétique produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Une image de la surface du matériau, de résolution spatiale d'environ 50 nm est alors formée.

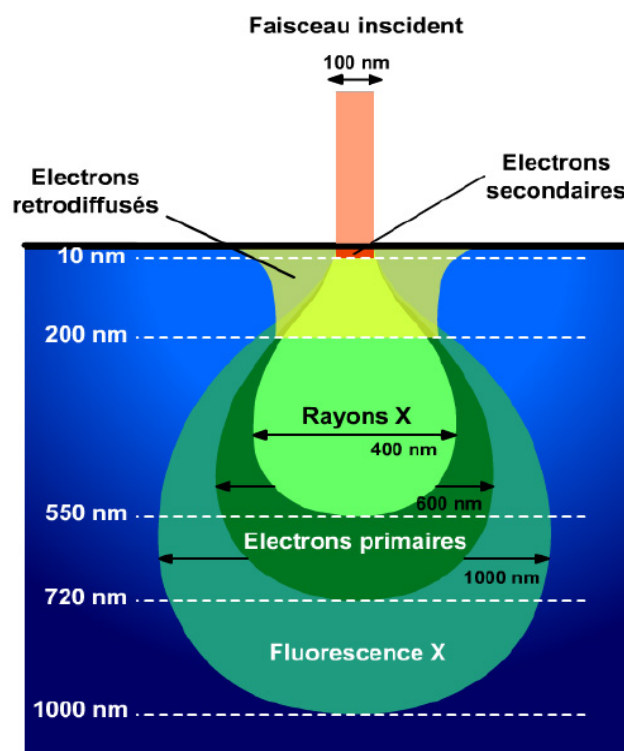


FIGURE 3.10 – Schéma théorique d'une poire d'interaction limitant la résolution de l'analyse

Les principales informations d'imagerie proviennent des émissions des électrons secondaires provenant des couches superficielles (faible énergie < 200 eV) et des électrons rétrodiffusés provenant de la diffusion élastique (énergie élevée 20 keV). On observe ainsi deux types de contrastes par émission d'électrons :

### **Contraste topographique**

L'émission des électrons secondaires est plus importante sur les arêtes et les pointes, ce qui a pour conséquence d'augmenter la brillance des détails et de révéler le relief de surface. L'image observée présente donc des contrastes d'altitude à la surface de l'échantillon : les régions cachées par une arête ou un trou apparaissent noires, et les régions exposées ont des contrastes plus clairs.

### **Contraste de composition ou de numéro atomique**

Lors de la pénétration des électrons incidents dans l'échantillon, ils suivent un parcours plus ou moins important dans la matière et perdent donc une fraction de leur énergie. Leur trajectoire est aléatoire et peuvent revenir vers la surface où ils seront détectés après leur sortie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés vont vers le détecteur avec des informations relatives à la nature des atomes qu'ils ont rencontrés. Le contraste traduit par ces électrons permet de distinguer les éléments par leur différence de numéro atomique. L'image observée présente donc des contrastes de composition : les éléments les plus lourds apparaissent avec les luminances les plus élevées, tandis que les éléments légers auront les luminances les plus faibles. Ce sont ces types de contrastes que nous utilisons principalement dans le cadre de notre étude où les phases contenant du plomb et du cadmium apparaîtront alors plus claires, tandis que les autres phases seront plus sombres.

### **Les rayons X**

Les rayons X sont analysés avec un spectromètre EDX couplé au MEB. Les photons X sont captés par un détecteur, en y provoquant des ionisations. Ainsi, les électrons libres provoquent des impulsions dont l'énergie et l'intensité sont proportionnelles à l'élément chimique émetteur et à son abondance. En général, l'analyse est très rapide à cause de l'utilisation de plusieurs canaux simultanément (1024 ou

2048) qui permettent d'analyser toutes les énergies en même temps. Toutefois, cette technique présente des limitations de résolution avec un problème de largeur des raies, ce qui peut compliquer l'interprétation.

Nous avons utilisé deux microscopes électroniques du laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques de l'université Paris VI, dont un microscope électronique à balayage numérique S 440 de LEICA commandé par un micro-ordinateur 486 DX. Le canon est un filament de tungstène soumis à une tension accélératrice pouvant aller de 200 à 30000 volts. Il produit un faisceau d'électrons focalisé en une fine sonde de 5nm de diamètre pour une tension de 15 keV (voir la figure 3.11). Le spectromètre EDX est de la marque PGT de type spirit avec une fenêtre pour éléments légers avec une diode silicium dopé au lithium. Nos analyses sont effectuées avec un « live time » de 100 secondes, c'est-à-dire le temps pendant lequel le détecteur va compter les photons émis suite à l'interaction du faisceau d'électrons, et un « dead time » de l'ordre de 20% (en tout notre détecteur est opérationnel pendant 120 s et actif pendant 100 s). La tension accélératrice des électrons est choisie à 15 KeV et le courant de sonde à 0,75 nA (plus le courant est faible et plus le diamètre du faisceau est petit), et la distance de travail, c'est-à-dire la distance entre l'extrémité du faisceau et l'échantillon est de 25 mm.

Nous avons aussi utilisé un MEB avec un FEG (Field Emission Gun ou canon à émission de champs) CARL ZEISS ultra 55, qui utilise une cathode métallique très fine et qui génère un champ électrique très intense à l'extrémité de la pointe lorsque l'on applique une tension entre l'anode et la pointe.

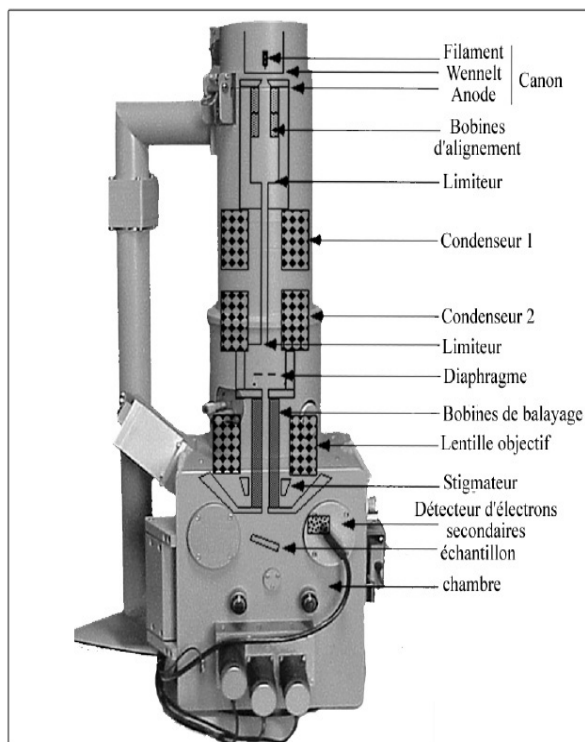


FIGURE 3.11 – Composants du microscope électronique à balayage contenus en un seul bloc

Pour rendre nos échantillons conducteurs, ils ont subi un dépôt préalable par pulvérisation cathodique d'une fine couche de carbone conductrice transparente aux électrons. Des standards d'éléments chimiques purs sont utilisés pour l'étalonnage de l'appareil (FeS pour le fer,  $CaSiO_3$  pour le calcium et silicium, MgO pour le magnésium, KCl pour le potassium, NaCl pour le sodium, ZnO pour le zinc,  $Al_2O_3$  pour l'aluminium). En ce qui concerne le plomb et le cadmium, ce sont les métaux purs qui sont utilisés comme standards. Les analyses EDX sont effectuées avec un système de bouclage, c'est-à-dire que le logiciel calcule les pourcentages massiques et atomiques des différents constituants de façon à avoir un total de 100%. Bien sûr, l'inconvénient est l'absence de considération vis-à-vis d'autres atomes pouvant être présents au sein de nos échantillons (provenant d'eau emprisonnée dans les poudres pour nos mélanges de verres, de l'atmosphère ou du creuset, bien que négligeables).

Lors des analyses, il faut prendre en compte la taille de la poire d'interaction

(figure 3.10) qui augmente en fonction de la tension appliquée et qui diminue selon la densité du matériau étudié. Nous nous sommes donc assuré de travailler sur des cristallites suffisamment grandes afin d'être garanti d'analyser la phase minérale souhaitée, de plus les analyses sont effectuées à 15 keV pour avoir un bon compromis sur le volume analysé.

Des cartographies sont également réalisées. C'est en fait l'acquisition sur chaque pixel de l'image du spectre EDX d'une zone choisie de l'échantillon, qui avec un traitement, peut ensuite permettre d'obtenir l'image du matériau avec des couleurs différentes pour chaque élément chimique et des intensités variables pour en indiquer l'abondance. Pour chaque spectre EDX, selon l'intensité on a un niveau de gris différent ce qui constitue une image pour un élément chimique avec la possibilité d'en superposer plusieurs. Avec les cartographies, nous faisons du semi-quantitatif, car les temps de comptage sont relativement faibles par point comparés aux analyses EDX sur un point précis. Mais, c'est un moyen très efficace de repérage en deux dimensions des phases présentes dans l'échantillon.

Les résultats sont à interpréter avec un certain recul car les énergies de plusieurs éléments chimiques peuvent être très proches et donc moyennement distinguables sur les spectres EDX obtenus (Cd et Ca, Pb et Zr).

## 3.2 La Diffraction des Rayons X (DRX)

### Principe

La diffraction de rayons X est une technique physique de caractérisation des matériaux qui permet de déterminer la structure des phases cristallisées. C'est une méthode non seulement applicable à des monocristaux, mais aussi à des matériaux polycristallins aux orientations non-préférentielles tels que les céramiques.

La matière cristallisée est caractérisée par la répétition d'un motif atomique périodique selon un certain nombre de directions. La symétrie de ces réseaux cristallins peut être représentée par des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires et auxquels on associe les indices de Miller  $h, k, l$ . Les distances interréticulaires (entre deux plans) sont de l'ordre de  $0,15 \text{ \AA} - 15 \text{ \AA}$  et dépendent de la taille et de la position du cristal analysé. Chaque atome constitue un centre diffractant de tout rayonnement incident sur l'échantillon, il est alors possible d'évaluer les distances interatomiques en fonction des longueurs d'ondes des rayonnements diffractés et ainsi accéder aux paramètres de maille par relation géométrique avec les distances interréticulaires.

La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (inférieur au nanomètre); l'interaction de ces rayons X avec le matériau étudié produit des diffusions cohérentes (de même longueur d'onde) de ces rayons X. Les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Nous aurons selon la direction de l'espace un flux important de photons X, ou au contraire très faible. Lorsque le faisceau de rayons X monochromatique est envoyé sur un cristal, les interférences constructives sont alors diffractées dans une direction donnée par les familles de plans réticulaires, selon la loi de Bragg (voir aussi figure 3.12) :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta_n \quad (3.1)$$

$n$  : ordre de la diffraction;  $\lambda$  :longueur d'onde du faisceau de rayons X

$d$  : distance interréticulaire;  $\theta$  :demi-angle de déviation des rayons X

Le phénomène de diffraction se produit lorsque les ondes diffractées par les différents plans sont en phase et que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde. Le faisceau de rayons X est alors dévié d'un angle  $\theta$ , qui est relié géométriquement à la distance

interréticulaire  $d$ . Nous pouvons donc si l'on connaît la longueur d'onde du faisceau de rayons X, déterminer l'équidistance  $d$  par la mesure de l'angle  $\theta$  et ainsi identifier la structure et la nature du cristal. Des fiches ASTM pour American Society for Testing and Materials répertorient les clichés de diffraction pour un nombre actualisé de matériaux, avec pour chacun les intensités et distances interréticulaires caractéristiques. Dans le cas de matériaux polycristallins, la comparaison des intensités de raies de diffraction d'échantillon étalon permet de faire une analyse quantitative du matériau étudié.

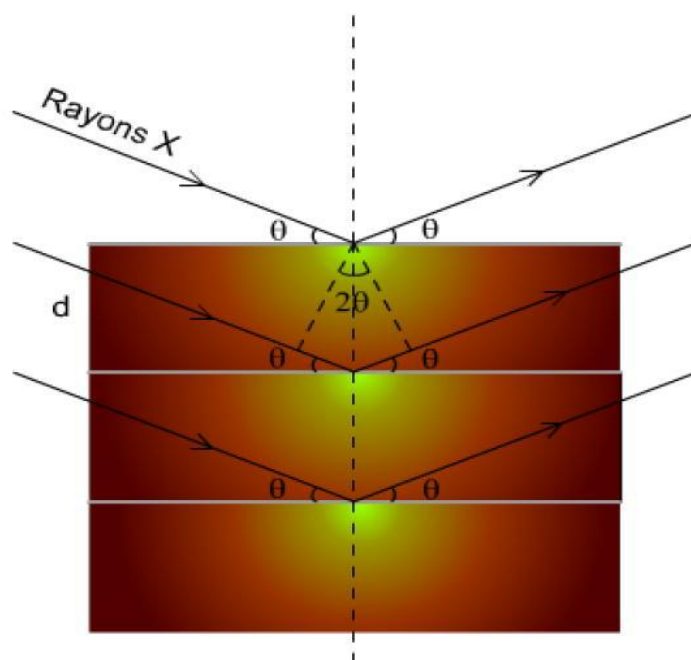


FIGURE 3.12 – Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires pour une géométrie de Bragg-Brentano  
 $d$  est la distance interréticulaire et  $\theta$  est l'angle de Bragg.

### Diffraction de poudres

Le terme « poudre » signifie simplement que le faisceau incident de rayons X tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement et suffisamment nom-

breuses pour que toutes les orientations soient réalisées. La figure 3.13 montre un montage dit de *Debye-Scherrer* qui est le plus courant et convient à la majorité des matériaux cristallisés. Le matériau étudié est étalé dans une coupelle pour distribuer les cristallites dans toutes les directions existantes, ce qui réduit le risque d'avoir des orientations préférentielles. L'ensemble des faisceaux réfléchis constituent un cône dont l'axe est donné par la direction des faisceaux incidents et dont le demi-angle au sommet est égal à deux fois l'angle de Bragg. Les faisceaux réfléchis sont recueillis par un compteur placé dans une chambre cylindrique dont l'axe est perpendiculaire à la direction du faisceau incident. Les déplacements du détecteur et de l'échantillon sont assurés par deux moteurs. Le détecteur situé au bord du cercle goniométrique se déplace à la vitesse angulaire double  $2\omega$  de celle de l'échantillon situé au centre du cercle pour avoir des conditions de focalisation. Puis les rayons diffractés sont transformés par l'électronique en signaux mesurables.

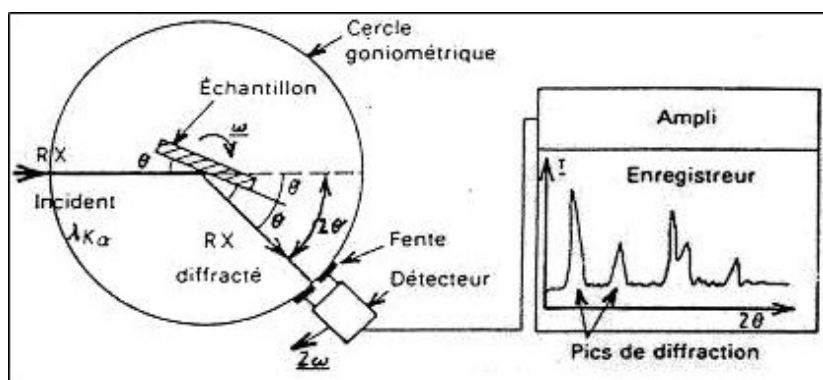


FIGURE 3.13 – Schéma d'un diffractomètre à compteur

Lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste de couple  $(\theta, I)$  que l'on peut convertir en couple  $(d, I)$  vu que la longueur d'onde est connue (équation 3.1).





FIGURE 3.14 – Diffractomètre de Rayons X D8 advance utilisé

Nous avons utilisé dans cette étude la méthode des poudres de Debye-Scherrer (voir figure 3.13) sur un diffractomètre Bruker AXS D8 advance (figure 3.14), au Centre de Géologie de l'Ingénieur (CGI) de l'école des Mines de Paris. L'anticathode est en cuivre et la raie d'émission utilisée est la  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ). Mme Yasmina Habaoui lors de la diffraction de rayons X nous a fortement aidé pour tenter d'identifier les différentes phases minérales inconnues, en couplant les spectres de diffraction de Rayons X à ses différentes bases de données informatisées.

### 3.3 Microsonde électronique

Le principe de la microsonde de Castaing est similaire à la microscopie électronique, et fait intervenir les rayonnements générés par les interactions électron/matière. Un faisceau d'électrons de haute énergie est focalisé sur l'échantillon qui, sous cette sollicitation émet des rayons X caractéristiques du matériau. Dans cette étude, la microsonde utilisée sépare les rayons X par *dispersion de longueur d'onde* (ou WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy) en diffractant sur un monocristal, selon le même principe que la méthode d'analyse cristalline par diffraction de Rayons X. Les longueurs d'onde des rayons X sont directement liées aux angles de diffraction par la loi de Bragg (relation 3.1). Cette méthode apporte non seulement une information

spatiale (cartographie X) mais aussi une quantification des éléments présents dans le matériau.

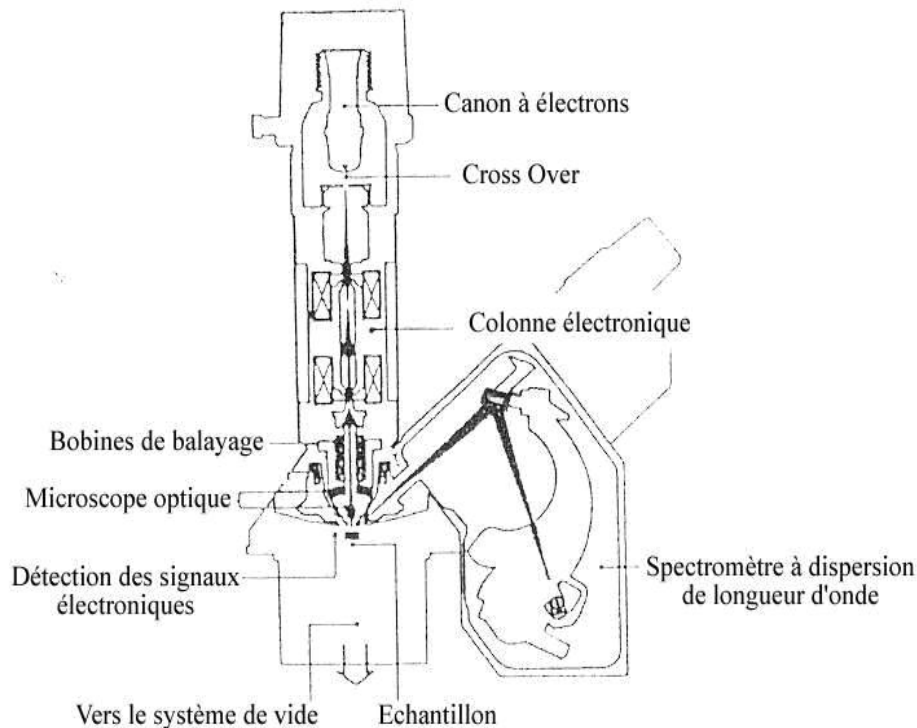


FIGURE 3.15 – Schéma d'une microsonde de Castaing

La microsonde se compose de certains éléments clés :

- Une colonne électro-optique, capable de générer un faisceau de diamètre allant du nm au  $\mu\text{m}$  et d'intensité allant du pA au  $\mu\text{A}$ .
- Un spectromètre à rayons X de dispersion de longueur d'onde. Dans notre cas, les microsondes SX 50 et SX 100 possèdent 4 spectromètres.
- Un microscope optique pour placer de manière précise l'échantillon par rapport au spectromètre de rayons X
- Un système de vide capable d'établir des pressions de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  Pa.
- Un terminal informatique qui contrôle le faisceau, les spectromètres, les déplacements de l'échantillon ainsi que toutes les données récoltées durant l'analyse.

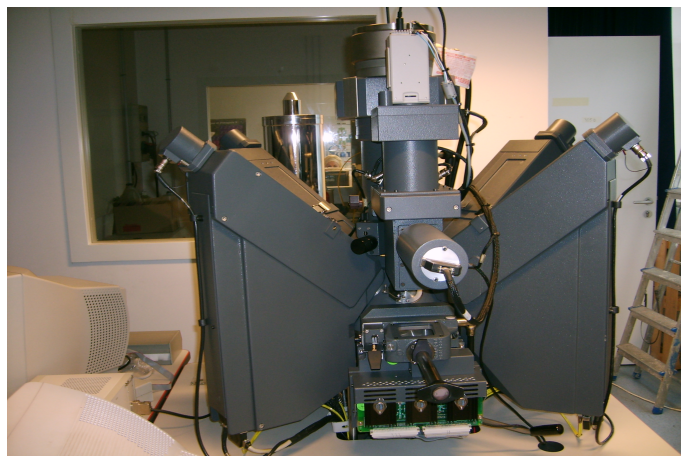


FIGURE 3.16 – Microsonde SX 100 utilisée

Nous avons analysé nos échantillons sur une microsonde de Castaing Cameca SX 50 et Cameca SX 100 (voir figure 3.16) du Service de Microanalyse CAMPARIS (voir la figure 3.15) à l'Université Paris 6, France. La microsonde SX 100 permet des analyses plus précises avec des différences de contrastes plus marquées entre les différents minéraux sur les images en électrons rétrodiffusés, et le lancement programmé de cartographies. Ces microsondes possèdent 4 spectromètres ce qui permet de répartir les différents éléments chimiques attendus (ou énergies) sur les 4 cristaux diffracteurs, et ainsi accélérer la vitesse d'analyse. Nous avons utilisé une tension accélératrice de 15 KeV et un courant d'environ 10 nA. Le courant de sonde est supérieur à celui utilisé avec le MEB (0,75 nA) car dans le cas de la microsonde, les rayons X émis par l'échantillon ont une plus grande distance à parcourir jusqu'au détecteur. Avec cette technique d'analyse, nous gagnons donc en résolution spectrale par rapport au MEB mais perdons en résolution spatiale. Un système de bouclage permettant d'avoir un total égal à 100% est utilisé pour les compositions en pourcentage atomique contrairement à celles en pourcentages massiques d'oxydes. Différents standards sont utilisés pour calibrer les deux microsondes utilisées, comme l'albite ( $NaAlSi_3O_8$ ) pour le sodium,  $MnTiO_3$  pour le titane,  $ZrSiO_4$  pour le zirconium, des apatites pour le phosphore, des sulfures ( $ZnS$  pour le zinc) l'orthose ( $KAlSi_3O_8$ )

pour le potassium ou l'aluminium, le diopside pour l'aluminium ( $CaMgSi_2O_6$ ), le silicium ou le magnésium ou encore du cadmium pur. L'étalonnage pour le plomb diffère entre les deux microsondes, la SX50 utilise un sulfure de plomb ( $PbS$ ) contrairement à la SX100 qui utilise de la vanadinite ( $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ).

### Comparaison entre MEB et Microsonde

Les résultats obtenus à la microsonde ont été comparés aux analyses effectuées au microscope électronique avec une bonne concordance à chaque fois, ce qui montre la fiabilité et la reproductibilité de nos mesures (voir la table 3.1). Des différences ont néanmoins été observées sur des échantillons avec plusieurs phases minérales ayant des contrastes proches entre le MEB et la microsonde SX 50, comme entre du blanc et du gris clair, ou du noir et du gris foncé sur des images de microscopie BSE (Back-Scattered Electron). Pour ces échantillons la microsonde SX 50 ne différencie pas ses proches contrastes à un fort grossissement (détails de l'ordre du micron) contrairement au MEB. Nous ne pouvons donc pas savoir dans quelle phase le faisceau d'électrons pénètre ce qui entraîne une confusion des analyses en microsonde. Dans ces cas là, les analyses retenues sont celles effectuées au microscope électronique à balayage. La SX 100, avec des images BSE plus contrastées présente des résultats analogues à ceux trouvés par le MEB.

Dans la table 3.1, nous pouvons constater que les deux microsondes donnent des résultats très proches de ceux obtenus au MEB, en gardant à l'esprit que ce dernier possède un système de bouclage lui permettant de calculer les compositions en bouclant à 100%, ce qui n'est pas le cas des deux microsondes. Cette proximité de mesures, s'explique par le fait que le diopside analysé ne contient pas d'éléments lourds et apparaît en noir sur les images BSE, il est donc très facile de diriger le faisceau d'électrons précisément sur cette phase.

Composition (poids%)	diopside ADCd*		
	MEB	Microsonde SX 50	Microsonde SX 100
<i>CaO</i>	26,50	25,08	24,96
<i>SiO<sub>2</sub></i>	55,70	52,99	53,84
<i>MgO</i>	17,28	17,16	17,30
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,52	0,50	0,40
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	0,00	0,13	0,04
<i>CdO</i>	0,00	0,00	0,00

TABLE 3.1 – Comparaison d’analyses entre le MEB et la microsonde de diopside d’un échantillon autoclavé à 650 °C et 50 MPa pendant 11 jours

(\*) voir chapitre 7 pour la composition de l’échantillon ADCd

Composition (poids%)	nouvelle phase au Cadmium, GcD16Cd*		
	MEB	Microsonde SX 50	Microsonde SX 100
<i>CaO</i>	4,23	5,83	4,75
<i>SiO<sub>2</sub></i>	32,88	27,98	31,93
<i>MgO</i>	20,33	16,66	19,71
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1,68	3,00	1,97
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	0,00	0,19	0,01
<i>CdO</i>	40,88	42,39	41,15
<i>K<sub>2</sub>O</i>	0,00	4,92	0,84

TABLE 3.2 – Comparaison d’analyses entre le MEB et la microsonde de la nouvelle phase riche en cadmium observée sur GcD16Cd

(\*) voir chapitre 5 pour la composition de l’échantillon GcD16Cd et de la nouvelle phase riche en cadmium

Au contraire, les phases contenant des métaux lourds présentent des écarts de mesures beaucoup plus grands selon l'appareil d'analyse. Dans la table 3.2 figurent les analyses au MEB et aux deux microsondes pour une phase très riche en cadmium mise en évidence dans l'échantillon GcD16Cd (voir le chapitre 5). Nous pouvons donc constater que le MEB et la SX 100 donnent des résultats très similaires, en considérant que le premier possède un système de bouclage. Par contre, la SX 50 donne des analyses très différentes en trouvant par exemple 4,92 poids% de  $K_2O$ . Ceci s'explique par le fait que, sur les images BSE, les luminances ne sont pas très différentes, et que les nuances de gris et de blanc ne se distinguent pas. Dès lors, on peine à diriger le faisceau d'électrons sur les phases à analyser de manière précise, lorsque celles-ci présentent des teintes gris-blanc.

En conclusion, comme expliqué ci-dessus, le spectromètre EDX possède un système de bouclage, et c'est pourquoi toutes les analyses de compositions en oxydes ou en atomes présentées ci-après dans tout ce document, seront donc des analyses EDX obtenues avec le MEB (et non des calculs en fonction des compositions de départ et des pertes de masse). Ceci est possible étant donné que les résultats trouvés par le spectromètre du MEB sont très proches de ceux trouvés avec la microsonde SX 100.

### 3.4 Traitement d'images

Il est intéressant de mener une analyse des images obtenues au MEB afin d'essayer d'estimer les proportions relatives des différentes phases minérales. En effet, nous étudions plusieurs minéraux pour savoir s'ils constituent des matrices de stockage pour des éléments toxiques, et il est donc important d'avoir une estimation de leurs proportions dans l'échantillon.

Nous utilisons pour ce faire un logiciel de traitement d'image (Adobe Photoshop) sur des images en photographie numérique que nous considérons en terme de répar-

tition surfacique, comme caractéristique de l'ensemble de notre échantillon (image globale, non centrées sur des cristaux précis).

Sur cette image caractéristique, nous allons alors considérer qu'un décompte du nombre de pixels appartenant à une certaine population (dont la luminance est comprise dans une plage de valeurs fixées) est équivalent à une analyse par intégration d'éléments de surface. Ceci est vrai si nous considérons les trois critères suivants :

1. L'image ne doit contenir que très peu de « bruit numérique ». C'est-à-dire que les valeurs des pixels dans une zone de surface uniforme présentent un écart statistique très faible, et ce quelque soit l'intensité de mesure.

Or les images MEB n'ont pas de composante « aléatoire » (ou alors très faible), ce qui exclut ce problème. Ceci vient du fait, que le système de capture n'est pas chimique ou photovoltaïque (photographie classique).

2. Les populations des différentes zones (les différentes phases minérales) à décompter doivent posséder des valeurs de luminance disjointes les unes des autres (niveau de gris bien disjointes). Pour cela, l'analyse de l'histogramme de l'image permet de différencier les populations isolées (pics distincts) qui peuvent être mesurées avec précision.

Dans le cas de populations non isolées (par exemple, 2 pics proches avec un creux entre les deux qui ne tombe pas à 0 en nombre de pixels mesurés), il convient d'effectuer un prétraitement manuel sur les surfaces présentes dans l'image. Ainsi pour pouvoir séparer les deux populations l'une de l'autre, il faut redessiner les cristaux en une autre couleur (bleu, rouge, vert ...) avec un outil de précision (méthode de calcul par surface). Ainsi nous pouvons obtenir à nouveau deux populations très distinctes, à condition, bien sur, que les cristaux soient d'une taille suffisamment grande.

Dans notre étude, quand les populations ne sont pas isolées, nous ne pouvons analyser l'image, car nos cristaux sont très souvent de formes complexes avec des tailles

insuffisantes pour pouvoir retracer leurs contours.

3. Il faut enfin, que les populations présentent des plages de valeurs réduites par rapport à la largeur totale du spectre de mesure disponible. Autrement dit, il est nécessaire que les populations ne soient pas trop « étalées ».

Lorsque ces trois points sont respectés, alors la précision de la méthode par analyse d'histogramme est aussi bonne que celle par calcul de surface, puisqu'en fait, cela revient à faire exactement la même chose, mais en intégrant pixel par pixel (le pixel devient la zone élémentaire d'intégration).

Avec la méthode par analyse d'histogramme, que nous utilisons dans notre étude, le pourcentage (ou part) de surface occupée par une population dans une image est obtenu comme suit :

- Nous définissons le pic à retenir pour la population considérée par croisement de mesures directes des valeurs de pixels dans l'image et par consultation de la population correspondante sur l'histogramme.
- Nous définissons la population à mesurer par sa valeur médiane et son écart type.
- Nous choisissons les valeurs minimales et maximales autour de la médiane pour effectuer la mesure. A noter que plus le pic est « étalé » et plus l'erreur sera grande.
- Compter les pixels sur l'histogramme, puis diviser ce nombre par le nombre de pixels de l'image afin de connaître la surface occupée par la population considérée.

Les erreurs de mesures sont liées au bruit de l'image, aux recouvrements avec d'autres populations, et aux effets de « bords » liés à l'utilisation de pixels au lieu de valeurs continues. Ces facteurs influent de façon minime sur le résultat par rapport



à l'impact statistique du choix des valeurs minimales et maximales définies plus-haut que nous choisissons en étudiant les images MEB. Avec différentes estimations effectuées sur des images MEB, nous pouvons évaluer ces erreurs de mesures à 5% des valeurs trouvées.

Cette méthode ne nous donne pas une valeur exacte de la surface occupée par les différentes phases minérales, mais en donne une estimation fiable. Ainsi, nous pouvons connaître la quantité de cristaux présents dans différents échantillons quand cela est possible (niveau de gris des cristaux bien distincts).

Nous pouvons noter que nous obtenons par ces méthodes des répartitions en surface, que nous pouvons extrapoler en répartition volumique suivant les cas. En effet, nous pouvons faire l'hypothèse que les hauteurs des cristaux analysés sont égales à la hauteur du volume d'échantillon analysé si nous travaillons avec des tensions de l'ordre de 15keV en microscopie électronique afin d'avoir une profondeur d'analyse d'environ 5  $\mu\text{m}$ .

# Caractérisation des REFIOM étudiés



# Chapitre 4

## Caractérisation des REFIOM étudiés

### 1 REFIOM brut

#### 1.1 Présentation

Lors de l'incinération des déchets ménagers, il y a production de gaz de combustion qui sont alors filtrés dans des électrofiltres (voir figure 4.1). Ces filtres électrostatiques à l'aide d'électrodes subissant des différences de potentiels de quelques dizaines de milliers de volts, génèrent plusieurs champs électriques successifs. Les *particules de poussières* contenues dans les gaz de combustion vont alors se charger électrostatiquement et se déposer sur des *plaques de précipitation*, qui sont régulièrement frappées afin d'évacuer les poussières. Ces poussières constituent ce que l'on appelle les Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères (REFIOM). Ces REFIOM sont alors recueillis dans un silo à part et stockés. D'après Novergie-SUEZ, ce procédé permet de récolter 97% des poussières et métaux lourds.

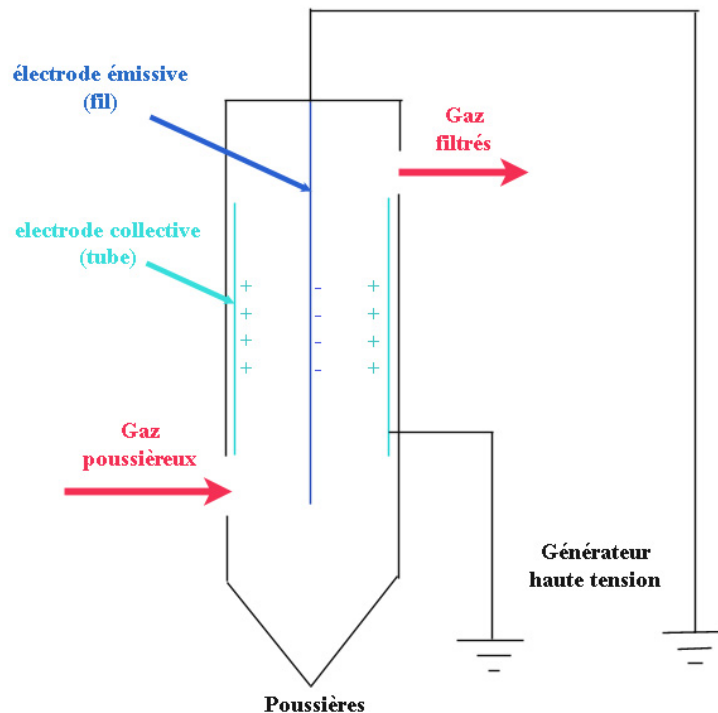


FIGURE 4.1 – Coupe schématique d'un électrofiltre

D'après les bilans massiques des incinérateurs, la combustion d'une tonne d'ordures ménagères produit environ de 25 à 50 Kg de REFIOM (24 Kg pour Saint-Thibault des Vignes). Ce sont donc des déchets de déchets ménagers ou déchets ménagers ultimes et sont par définition des polluants potentiels de l'environnement. En cas de mauvaise gestion, ils peuvent contaminer le sol et l'eau et ainsi atteindre la végétation et l'homme.

Ils comprennent :

- les cendres volantes
- les cendres sous chaudières
- les résidus de filtration des fumées.

Les REFIOM se présentent sous la forme d'une poudre grise d'une granulométrie fine (quelques micromètres), avec des particules noires de carbone graphite (figure 4.2). Ces particules de faible granulométrie concentrent des polluants métalliques, et

peuvent être très facilement inhalées par l'homme et peuvent par exemple descendre dans les poumons. C. A. Cahill et L. W. Newland (1982 [17]) ont d'ailleurs recensé les éléments chimiques qui se volatilisent durant l'incinération et qui se condensent sur de très fines particules (diamètre inférieur à quelques micromètres) comme vu précédemment dans le chapitre 1.



FIGURE 4.2 – REFOM de l'incinérateur de Saint-Thibault des Vignes (77), Novergie-SUEZ

Les compositions minérales sont variables d'un REFOM à un autre selon le mode de traitement des fumées (Chandler et al, 1997 [20]). En effet un procédé par voie sèche entraîne une augmentation de la quantité de poussières produites : ceci est provoqué par un excès de chaux. La solubilité des REFOM dans l'eau peut être importante en raison de la présence en plus ou moins grande quantité de réactifs en excès et de produits formés lors de la neutralisation des fumées. De plus les REFOM sont plus ou moins hydrophiles selon une fois encore le protocole de neutralisation des fumées. Il est à remarquer également que les REFOM ne vont pas du tout avoir la même composition selon la période de production, le lieu géographique ou social.

Depuis le 30 mars 1995, les REFION doivent être stabilisés/solidifiés en tant que déchets de classe 1 afin de diminuer leur réactivité chimique et de faciliter leur maintenance. La solidification transforme le REFION (poudre très volatile de faible granulométrie) en solide pour réduire le relargage des éléments toxiques avec ou sans réactions chimiques (contrairement à la stabilisation qui est dépourvue de réactions chimiques). Dès lors, il existe deux grandes catégories de procédés de stabilisation pour les REFION.

1. Les procédés à chaud, qui regroupent toutes les techniques de vitrification classique (par four), par arc électrique ou encore par torche à plasma.

- La vitrification par traitements thermiques consiste à introduire les REFION de manière continue dans un four au dessus de leur point de fusion (environ 1 350 ou 1 450 °C) avec une durée de séjour qui permet d'obtenir un rendement maximum et un matériau homogène. La matière en fusion est ensuite évacuée vers un dispositif de refroidissement brutal (Frugier et al, 2002 [93], et Jun Park et al, 2002 [94]) qui permet d'obtenir un matériau vitreux en évitant la formation de phases cristallisées. Il est à noter que les fumées générées lors de la vitrification des REFION sont traitées de la même façon que les gaz dégagés lors de l'incinération des déchets. Nous pouvons citer la société VIVENDI qui applique une thermolyse suivie d'une gazéification pour obtenir des vitrifiats. Les métaux et les minéraux se séparent pendant la fusion du fait de leur différence de densité. Puis, avec un refroidissement à l'eau, les métaux se solidifient beaucoup plus rapidement que les minéraux et peuvent ainsi être séparés.

- La vitrification par arc électrique diffère uniquement par son système de chauffage : L'arc se produit entre deux électrodes de graphite et le verre en fusion. Le haut du four est chauffé par le rayonnement de l'arc, et par conduction du courant vers le bain pour rejoindre la seconde électrode, le bain est chauffé par effet joule. Puis le vitrifiat est alors coulé et se présente sous la forme de blocs très épais, qui peuvent

présenter des traces de cristallisation. Nous pouvons citer le site d'Evry du groupe Stein Heurtey qui utilise ce procédé d'arc électrique pour vitrifier des REFION.

- La vitrification par torches à plasma permet d'atteindre des hautes températures (près de 4000 kelvin ou plus). Les vitrifiats obtenus se présentent sous la forme de grandes feuilles de 5 millimètres d'épaisseur (pour le site de Cenon (33) de la société EUROPLASMA).

- Pour les déchets nucléaires de forte activité à l'origine et depuis appliqué pour les REFION, le CEA a conçu un procédé implanté à Marcoule nommé EREBUS, qui utilise la *fusion par induction directe en creuset froid*. Cela consiste à chauffer la matière à vitrifier dans un champ électromagnétique alternatif qui va créer des courants induits propageant la chaleur par effet joule (typiquement pour la vitrification de REFION, aux alentours de 1 400 °C). Les déchets sont contenus dans un creuset qui peut être refroidi par circulation d'eau, ainsi il y a formation d'une couche de matériau qui est fixée sur le creuset, ce qui empêche une dégradation du creuset ou une pollution du matériau à vitrifier par le creuset. De plus, l'élévation de température va générer des dégazages de gaz contenant des métaux lourds comme le plomb ou le cadmium. Ces gaz vont pouvoir être récupérés et lavés dans un réacteur gaz/liquide pour bloquer les métaux lourds à l'intérieur d'une solution aqueuse qui va ensuite passer dans un appareil de précipitation. Ainsi, le précipité obtenu est filtré et lavé afin de récupérer les métaux toxiques et réintroduit dans le creuset où il va pouvoir être vitrifié (puisque les métaux lourds sont sous forme d'oxydes).

2. Les procédés à froid, qui regroupent toutes les techniques d'enrobage par des liants organiques tels que les plastiques ou goudrons, ou hydrauliques comme les ciments.

Les liants hydrauliques présentent l'avantage d'assurer une stabilité chimique et physique (inertes aux ultraviolets et relativement insolubles) permettant une immobilisation pour les REFION pour un coût raisonnable tout en ayant un procédé



de fabrication relativement simple. Néanmoins, la masse des REFIONM stabilisés est multiplié par deux, ainsi que le volume, ce qui est problématique pour le stockage en CDSU de classe 1. De plus, la prise du ciment peut être retardée à cause de la présence de métaux lourds qui peuvent également créer des fissures au sein du ciment, ce qui constitue un autre problème pour le stockage état donné que les métaux lourds sont facilement solubles.

De manière générale, les liants organiques présentent des matériaux finaux possédant une meilleure perméabilité que celle obtenue avec les liants hydrauliques. Parmi les liants organiques utilisés pour les REFIONM, il y a les résines thermoplastiques (polypropylène ou polystyrène) qui sont insolubles dans l'eau et qui présentent une viscosité inversement proportionnelle à la température. Elles possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, mais mélangées avec les REFIONM, elles sont facilement malléables et doivent donc être conservées au sein de conteneur et stockés en CDSU de classe 1 (une fois les REFIONM mélangés avec la résine à la bonne température). A noter qu'il existe une autre sorte de liants organiques que sont les résines thermodurcissables (époxyde) utilisées uniquement pour les déchets nucléaires. Dans ce cas, les déchets sont mélangés avec ces résines polymère et sont encapsulés à l'intérieur sans réaction chimique. Ces techniques sont relativement coûteuses vu qu'elles nécessitent de grandes quantités de polymères et imposent de fortes contraintes techniques (avec par exemple une instabilité par rapport à la température ...). Les liants ont pour objectif *d'encapsuler* les REFIONM sans réaction chimique.

Bien que la vitrification offre un matériau davantage stabilisé si l'on considère les tests de lixiviation (pour les REFIONM vitrifiés) qui donnent des résultats satisfaisant en-deça des seuils des valeurs définies pour un mâchefer valorisable (voir table 1.5 dans le chapitre 1), d'après Kraus et al (1997 [95]), il y a une absence de couche d'altération superficielle qui ne peut donc pas empêcher la dissolution du matériau, entraînant ainsi un possible « relargage » de polluants. De plus, les coûts de fabri-

cation sont beaucoup plus élevés que ceux des techniques d'enrobage.

Il existe aussi des traitements pour les REFION, comme ceux par lesquels on extrait les REFION PSR détaillés ci-dessous, ou encore ceux du CEA qui envisage d'enlever le chlore à l'aide d'une extraction en phase solide aqueuse et d'une décarbonatation.

## 1.2 Etudes antérieures

Il existe plusieurs études concernant les REFION, on peut citer celle de Pierre Frugier dans le cadre de sa thèse (2000 [2]), qui présente une composition générale de REFION, en énumérant les différents cations constituant un REFION qui peuvent être sous différentes formes selon les conditions d'incinération (oxydes, composés chlorés, sulfates) :

- Métaux toxiques : Zinc et titane (2 % mol chacun), plomb et cadmium (0,2 % mol chacun), chrome et cuivre (0,1 % mol chacun) et des traces de cobalt, argent, arsenic et mercure.
- Des éléments présents en quantités moyennes : Sodium (9 % mol), Potassium (4 % mol), magnésium (3 % mol), fer et phosphore (2 % mol chacun).
- Les éléments majeurs : Silicium (30 %mol), calcium (25 %mol) et l'aluminium (20 %mol).

La thèse de Loic Guérin (2000 [22]), montre une analyse plus fine de ces matériaux en analysant d'une part leur granulométrie à l'aide d'une colonne de tamis et d'autre part leur composition, ce qui pourra nous servir de comparatif avec nos propres résultats.

Il en déduit qu'entre 80 et 95 % de la masse des REFION est constituée de particules inférieures à 200  $\mu m$ , avec pour les REFION une taille moyenne des particules comprise entre 45 et 83 micromètres.

En ce qui concerne la caractérisation structurale de ces matériaux, la diffraction des rayons X montre la présence de phases cristallines tels que la calcite ( $CaCO_3$ ), le quartz ( $SiO_2$ ), l'anhydrite ( $CaSO_4$ ) et l'halite ( $NaCl$ ). Ces résultats ont été complétés par des analyses en microscopie électronique analytique à balayage (MEAB) données dans la table 4.1 ci-contre.

Eléments	Compositions moyennes (At%)
Calcium	23-39
Sodium	4-9
Potassium	5-7
Chlore	27-44
Soufre	4-6
Silicium	7-9
Aluminium	4-6
Zinc	<3
Cuivre	<3

TABLE 4.1 – Composition de REFION selon L. Guérin en pourcentage atomique (2000 [22])

Nous pouvons constater que la composition des REFION diffère grandement selon les points de récupération puisque par exemple L.Guerin propose 27-44 at% de chlore contrairement à P.Frugier, pour qui le chlore est absent des REFION.

En complément, il a également réalisé une minéralisation (puis analyses par spectrométrie d'absorption atomique) pour connaître la teneur des REFION en métaux lourds et il obtient :

- Plomb : entre 2,51 et 4,34 g/Kg avec une marge d'erreur allant jusqu'à 0,9 g/Kg.
- Cadmium : entre 100 et 320 mg/Kg avec une erreur pouvant être de 60 mg/Kg.
- Cuivre : entre 0,32 et 1,02 g/Kg avec une erreur maximale de 0,09 g/Kg.
- Zinc : entre 5,7 et 15 g/Kg avec une erreur ne dépassant pas 4 g/Kg.

Dans la littérature, on trouve aussi des études traitant de la composition des REFION. Camacho et al (2005 [96]) étudient les facteurs influant sur la lixiviation des REFION et ont donc caractérisé leurs matériaux de départ et ont trouvé une concentration de cadmium de 2 ppm.

De même, Saïka et al (2006 [97]) ont étudié la lixiviation des REFION et considèrent que la solubilisation au sein de ces matériaux est très forte comparée à la lixiviation sur des boues, en ayant préalablement caractérisé leurs REFION avec entre 150 et 3490 milligrammes par kilogramme de REFION pour le plomb et entre 20 et 130 pour le cadmium.

Quelques travaux caractérisent précisément les REFION par diffraction de rayons X, par analyses EDX ou par fluorescence de rayons X. Les résultats majeurs sont présentés dans la table 4.2 avec les compositions des REFION en oxydes en poids%. Avec par exemple, Wan et al (2006 [98]) qui ont étudié les éléments traces des REFION, et trouvent 72,02 mg de cadmium par kilogramme de REFION et 4 769,96 mg pour le plomb. Pour cette étude, comme illustré dans la table 4.2, le total est de 97,6 poids%, auxquels il convient de rajouter les 0,15 poids% de  $Cr_2O_3$ , 0,44 poids% de  $SnO_2$ , 0,55 poids% de  $PbO$ , 0,93 poids% de  $ZnO$  et 0,32 poids% des éléments traces (Ni, As, Cd, Co, Ag, Hg) portant la composition de ces REFION à 99,99 poids% au total.

A titre de comparaison, nous présentons aussi la composition des REFION de Qian et al (2006 [62]), qui les ont étudié afin de les stabiliser et de s'en servir comme moyen de stabiliser des boues d'épuration. Ainsi ils obtiennent (comme vu dans la table 4.2) un total de 99,25 % auquel il faut rajouter 0,42 poids% de  $BaO$ , 0,39 poids% de  $ZnO$ , 0,33 poids% de  $Br$  et 0,15 poids% pour  $Sb_2O_3$  et  $SnO_2$  ce qui fait un total de 101,86 poids% pour leur composition de REFION.

<b>REFIOM</b>	$K_2O$	$Na_2O$	$CaO$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$MgO$	$TiO_2$
REFIOM (a) Poids%	10,00	7,28	17,08	15,21	6,42	2,17	1,35
REFIOM (b) Poids%	5,60	5,28	22,78	23,64	8,18	2,64	1,36
REFIOM (c) Poids%	4,31	4,82	42,55	5,44	3,10	1,83	0,92
REFIOM (d) Poids%	2,1	0,7	7,0	46,6	24,3	1,9	1,0
<b>REFIOM</b>	$Fe_2O_3$	$P_2O_5$	$Cl$	$CuO$	$SO_3$	$MnO$	<b>total</b>
REFIOM (a) Poids%	1,71	2,84	16,10	0,28	12,00	-	92,44
REFIOM (b) Poids%	4,83	2,49	6,40	0,14	13,99	0,27	97,6
REFIOM (c) Poids%	1,69	1,62	20,11	0,13	12,73	-	99,25
REFIOM (d) Poids%	8,8	0,5	-	-	1,7	0,07	94,67

TABLE 4.2 – Différentes compositions de REFIONM selon la littérature en pourcentage massique :

- (a) Arvelakis et al (2003 [99]), pour un REFIONM canadien
- (b) Wan et al (2004 [98]), pour un REFIONM chinois
- (c) Qian et al (2006 [62]), pour un autre REFIONM chinois
- (d) Vassilev et al (2006 [100]), pour un REFIONM moyenné sur différents pays (Espagne, Italie, Bulgarie, Grèce et Turquie)

Il est à noter que Arvelakis et al (2005 [99]) ont étudié plusieurs compositions de REFION en fonction du nombre de filtres passés lors du dépoussiérage des fumées et trouvent 1 poids% de  $PbO$  et 5,98 poids% de  $ZnO$  dans leur REFION au niveau de l'électrofiltre, ce qui ramène leur total à 99,42 poids%.

Parallèlement, Vassilev et al (2006 [100]), présentent une composition qui possède 5,4 poids% de LOI (Loss On Ignition) qu'il faut considérer pour retrouver un total de 100,7 poids%. Cette étude montre une moyenne de composition de REFION à travers plusieurs pays et c'est sur cette même composition que nous nous sommes basés pour préparer un REFION de synthèse pour certaines de nos expériences, en remplaçant les 5,4 poids% de LOI par du cadmium pour accentuer les réactions qui peuvent apparaître au cours des synthèses. Le choix s'est fait de part la grande diversité des REFION comme vu dans la table 4.2 avec les études d'Arvelakis et Wan qui diffèrent grandement à travers plusieurs pays (0,7 ou 5,28 poids% de  $Na_2O$ ) ou à l'intérieur d'un même pays (pour la Chine, Wan propose 22,78 poids% de  $CaO$  contre 42,55 pour Qian). A noter que l'objectif était de travailler sur une composition la plus générale possible.

Quelques études traitent de valorisation des REFION, notamment de synthèses de vitrocéramiques. L'une d'entre elles se distingue par l'utilisation des REFION comme matériau non seulement à stabiliser, mais aussi comme moyen de stabiliser des déchets comme les boues d'épuration au sein de ciments. De ce fait, Qian et al (2006 [62]) démontrent que les matrices constituées des boues et des REFION présentent une forte capacité à fixer les métaux lourds.

Kehagias et al (2005 [101]), ont travaillé sur un mélange de résidus des réservoirs de stockages d'essence contenant de fortes teneurs en fer et en oxyde de plomb (avec 40 à 70 poids% de résidus). Ils ont observé, après une vitrification et une dévitrification, une cristallisation en surface qui ne permet pas l'immobilisation du plomb et une cristallisation dans le bulk qui stabilise le plomb. Ils constatent aussi qu'en

présence d'une trop forte concentration de  $SiO_2$ , il n'y a pas de dévitrification.

Dans la même optique, Erol et al (2007 [102]) ont synthétisé des verres et vitrocéramiques à partir de résidus d'incinération de déchets industriels, et ont pu observer la formation de phases minérales. Ainsi, Le diopside ( $Ca(Mg, Al)(Si, Al)_2O_6$ ) et l'augite ( $Ca(Mg, Fe^{3+}, Al)(Si, Al)_2O_6$ ) sont les phases majoritaires créées, et ils constatent que le volume cristallisé augmente en fonction de la durée des traitements thermiques. Ils ne précisent pas le devenir des éléments toxiques.

Similairement, Romero et al (1999 [103]) obtiennent des phases minérales en synthétisant des vitrocéramiques à partir de déchets d'incinération (Akermanite :  $Ca_2MgSiO_7$  et de la clinoenstatite :  $MgSiO_3$ ). Ils prouvent aussi que la résistance mécanique de ces vitrocéramiques est bien supérieure à celle des verres parents (notamment en terme de résistance à la rupture fragile).

## 1.3 Méthodes physiques de caractérisation du REFIOM

### 1.3.1. Pastille de cellulose

Nous avons analysé par EDX le REFIOM (que nous avons utilisé pour des synthèses de vitrocéramiques) en le mélangeant à de la cellulose afin de pouvoir obtenir une pastille qui est ensuite enrobée et polie pour permettre les observations au MEB. Ainsi, comme représenté sur la figure 4.3, nous observons de nombreux composés différents ( $MgSiO_3$ ,  $ZrSiO_4$  ...) rendant ce matériau très complexe à caractériser.

De plus, nous observons quelques cristallites qui apparaissent en blanc sur la figure 4.3, et qui possèdent une forte teneur en métaux. Ces composés à base de métaux sont très divers, nous citerons  $ZnCl_2$ ,  $BaSO_4$  ou encore  $CuO$ . Cela nous renseigne sur la forme chimique sous laquelle se trouvent les principaux métaux (oxydes, sulfates, pur ou chlorures) à la sortie de l'incinérateur. Ainsi, le cuivre est présent sous forme oxydé, contrairement au zinc qui est présent sous forme de composé chloré et

le baryum sous forme de sulfate, l'aluminium est plutôt sous forme pure. Compte tenu de la résolution du MEB-EDX, nous n'avons pas pu observer de plomb dans le REFION étudié. A noter que très peu d'informations sont disponibles sur la composition de ces REFION, SUEZ-Novergie ne contrôlant régulièrement que la tenue à la lixiviation de ces déchets de classe 1.

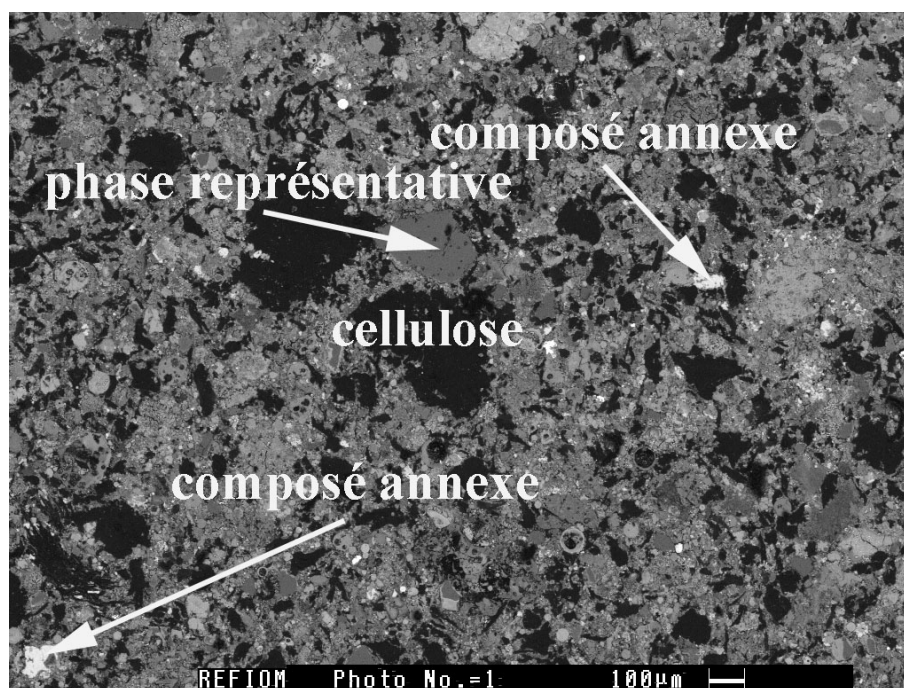


FIGURE 4.3 – Image MEB du REFION de Saint-Thibault des Vignes

La phase représentative est une phase alumino-calcique silicatée avec du magnésium dont nous ne pouvons pas pour le moment proposer une analyse structurale et dont la figure 4.4 et la table 4.3 représentent le spectre et l'analyse EDX.



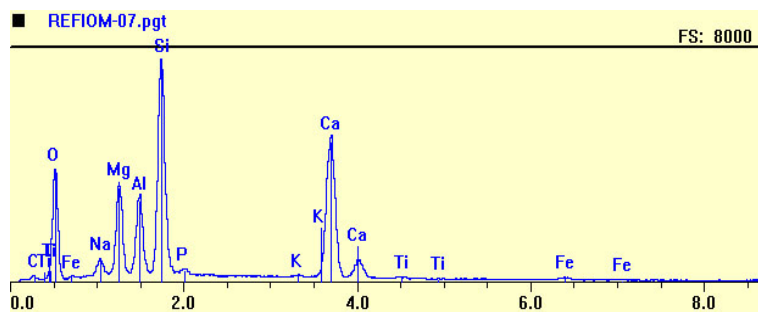


FIGURE 4.4 – Spectre EDX de la phase représentative du REFIONM de Saint-Thibault des Vignes

Elément	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Si	25,85	20,18	$SiO_2$	55,30
Fe	2,61	1,03	$FeO$	3,36
Ca	17,26	9,44	$CaO$	24,15
Ti	0,16	0,07	$TiO_2$	0,27
P	1,16	0,82	$P_2O_5$	2,66
Al	4,04	3,28	$Al_2O_3$	7,63
Mg	4,00	3,61	$MgO$	6,64
O	44,92	61,56	-	-

TABLE 4.3 – Analyse EDX de la phase minérale représentative du REFIONM de Saint-Thibault des Vignes

Comme nous n'avons pas directement observé de cadmium ou de plomb au microscope électronique, nous avons réalisé des cartographies sur différents endroits de notre échantillon de REFIONM non traité. Il est dès lors apparu une zone isolée de relativement forte concentration en cadmium (9,02 poids% de CdO) comme illustré dans la table 4.4 qui représente l'analyse EDX sur plusieurs pixels de l'image ayant servi à la cartographie. Le cadmium semble donc être sous forme d'un composé chloré avec du calcium et sodium.

Sur toutes les zones cartographiées et/ou observées en direct au MEB, nous n'avons pu apercevoir que d'infimes quantités de métaux lourds (autres que le cadmium comme le plomb, mercure ou arsenic) sous la forme de points lumineux dans les cartographies. Ceci est relativement étonnant au vu de la réputation des REFIONM

de contenir des quantités importantes de polluants. Les métaux lourds toxiques attendus dans les REFIOM sont en général le zinc, le plomb, le cadmium et le chrome avec des pourcentages molaires allant de 0,1 à 2 mol%, auxquels s'ajoutent quelques traces de mercure, arsenic ou cobalt (voir paragraphes 1.1 et 1.2 dans ce chapitre). Par exemple, le plomb devrait se retrouver à hauteur de 0,2 mol% (Frugier, 2000 [2]).

Elément	Poids%	At%
Ti	3,27	1,74
Ca	12,23	7,76
K	6,06	3,94
<b>Cd</b>	<b>9,02</b>	<b>2,04</b>
Cl	22,06	15,83
S	1,81	1,43
Na	7,05	7,80
Si	2,58	2,33
O	35,93	57,13

TABLE 4.4 – Analyse EDX de la zone contenant du cadmium du REFIOM de Saint-Thibault des Vignes

Sur la figure 4.5, où est représenté un spectre de diffraction de rayons X sur un REFIOM brut (pas PSR), nous pouvons constater une grande multitude de pics de diffraction dont certains restent non identifiés. Toutefois, quelques minéraux peuvent être facilement identifiés, tel que le quartz ou l'ilmenite  $MgSiO_3$  que l'on a pu également observer au microscope électronique. Les pics non identifiés, peuvent être entre autres les minéraux observés au MEB et analysés par EDX (oxyde de cuivre, aluminium pur ...) dont les pics de diffraction sont altérés à cause de la présence de la phase représentative qui se retrouve au sein de tout l'échantillon.

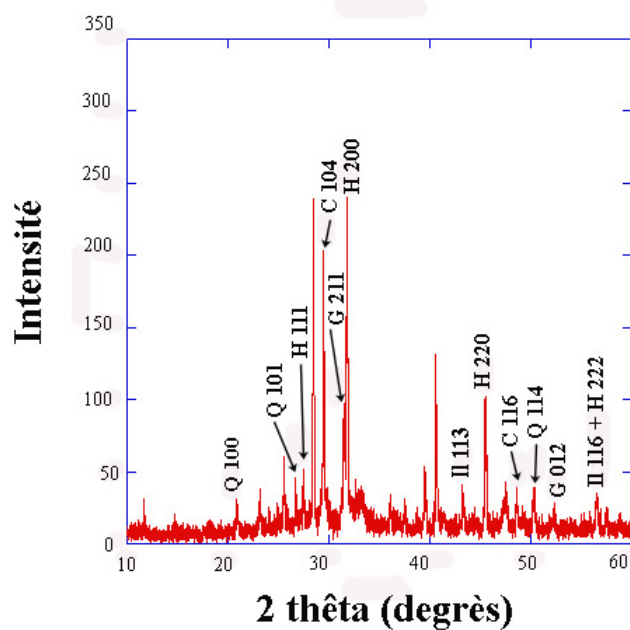


FIGURE 4.5 – Diffraction de rayons X sur un REFIOM de Saint-Thibault des Vignes. C : Calcite ( $CaCO_3$ ), G : Gehlenite ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ), H : Halite ( $NaCl$ ), Il : Ilmenite ( $MgTiO_3$ ), Q : Quartz ( $SiO_2$ )

### 1.3.2. Vitrification du REFION

Nous avons réalisé un verre de REFION que nous avons analysé au microscope électronique à balayage. Lors de la vitrification, nous avons constaté une perte de masse très élevée qui atteint environ 42 poids%, ce qui indique que les REFION sont constitués de beaucoup de composés volatils. Nous donnons l'analyse EDX de ce verre dans la table 4.5, à titre indicatif du fait de cette forte perte massique.

Elément	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Na	0,49	0,50	$Na_2O$	0,66
Al	7,30	6,41	$Al_2O_3$	13,79
Si	13,03	10,99	$SiO_2$	27,87
Ti	1,50	0,74	$TiO_2$	2,50
Zn	0,72	0,26	$ZnO$	0,90
Fe	0,98	0,42	$FeO$	1,26
Ca	33,78	19,96	$CaO$	47,26
P	1,17	0,89	$P_2O_5$	2,67
Mg	1,87	1,82	$MgO$	3,10
O	39,18	58,01	-	-

TABLE 4.5 – Analyse EDX d'un verre de REFION de Saint-Thibault des Vignes

Si on compare ces résultats aux études précédentes (évoquées plus-haut dans le paragraphe 1.2), les pourcentages massiques d'oxydes correspondent au niveau des ordres de grandeur à ceux des différents travaux cités dans le paragraphe précédent.  $TiO_2$  par exemple, est dans notre REFION, présent à 2,50 poids% comparé aux études antérieures qui lui attribuent une concentration comprise entre 0,92 pour Qian et al (2006 [80]) et 1,36 poids% pour Wan et al (2004 [98]). De même  $P_2O_5$  apparaît dans nos analyses à 2,67 poids% alors que Wan et al lui attribue 2,49 poids% et Arvelakis et al (2003 [99]) 2,87 poids%. Et enfin,  $CaO$  est pour Qian et al présent à hauteur de 42,55 poids% alors que nous en trouvons 47,26 poids%.

Nos résultats d'analyses sur ce verre de REFION, même avec la forte perte mas-

sique et une forte volatilisation présente une composition qui est en assez bon accord avec les compositions trouvées par ailleurs. Cependant, des différences existent, sans doute liées au fait que ce soit un REFION prélevé en France, en Seine-et-Marne, au cours du mois d'avril. Nous savons en effet que selon les lieux, les dates de prélèvement, les REFION peuvent présenter de grandes disparités de compositions.

En conclusion, le REFION fourni par Novergie-SUEZ est une association d'oxydes, de silicates et de chlorures au contact de composés métalliques, où les métaux lourds ne sont pas autant présents (quantités inférieures aux seuils de détection, soit 0,1 at%), ce à quoi nous pouvions nous attendre du fait de précédentes études et de la législation (voir plus haut).

## 1.4 Méthode chimique de caractérisation du REFION

Nous avons réalisé une minéralisation du REFION de Saint-Thibault des Vignes afin de connaître exactement les éléments toxiques présents et leurs concentrations exactes.

Le protocole qui nous a été décrit par Clarisse Mariet et Francine Carrot du CEA de Saclay (Laboratoire Pierre Süe) est détaillé dans le chapitre portant sur les méthodes expérimentales. Pour réaliser une caractérisation fiable, nous avons préparé et minéralisé trois échantillons :

- le REFION brut
- Un échantillon dit « blanc » constitué uniquement d'eau et des acides intervenant dans le protocole
- Un standard de REFION que nous nous sommes procuré

Nous avons choisi le standard qui présentait les concentrations les plus élevées en cadmium et en plomb (parmi trois choix possibles par le fabricant) afin de bien étalonner le spectromètre pour les analyses sur le REFION brut. Il s'agit du

*Coal Fly Ashes 2689* du National Institute of Standards and Technology dans le Maryland (Standard Reference Materials Program, 100 Bureau Drive, Stop 2300, Gaithersburg, Maryland 20899-2300). Toutefois, il est important de garder à l'esprit que les concentrations en éléments chimiques au sein du standard sont uniquement garanties par le fabricant pour les éléments majoritaires (Al, Ca, Fe, Si, Mg, Na, K et Ti) et non pour les éléments traces tels que le plomb ou le cadmium (voir la table 4.6).

<b>Elément</b>	<b>concentration ppm</b>
As	200
Cd	3
Co	48
Cr	170
Ni	32
Pb	52
Sb	9
Zn	240

TABLE 4.6 – Concentrations non certifiées en éléments mineurs du REFIOM standard utilisé lors de la minéralisation.

Une fois les trois échantillons mis en solution (REFIOM, Blanc et standard), les éléments mineurs ont été détectés avec l'aide d'un spectromètre de masse Thermoelectron X7 au CEA de Saclay (détaillé également dans le chapitre des méthodes expérimentales). Les analyses ont été effectuées cinq fois et moyennées, de même pour les pourcentages d'erreur.

Dans la table 4.7, figurent les concentrations en éléments traces pour le REFIOM brut, le REFIOM standard et le « blanc » constitué d'eau pure et distillée (avec les rinçages) et des acides employés lors du protocole de minéralisation. On peut constater que les valeurs obtenues sont très proches de zéro pour le blanc et les er-

reurs ne sont pas très élevées même si les pourcentages d'erreur sont très importants (des erreurs élevées sur de très faibles valeurs n'implique pas de grandes marges d'erreurs).

Composition (At%)	Blanc		Standard		REFIOM	
	ppm	$\Delta$ %	ppm	$\Delta$ %	ppm	$\Delta$ %
As	-0,104	131,3	27,72	7,832	10,81	11,31
<b>Cd</b>	<b>0,023</b>	<b>9,26</b>	<b>1,223</b>	<b>17,25</b>	<b>149,2</b>	<b>0,995</b>
Co	-0,002	82,29	15,68	1,716	17,58	3,039
Cr	0,525	14,8	58,66	2,963	315,5	2,223
Cu	-0,003	758,2	102,2	2,082	533,9	2,039
Ni	-0,106	45,18	42,99	1,783	29,66	3,033
<b>Pb</b>	<b>0,025</b>	<b>18,75</b>	<b>30,22</b>	<b>1,052</b>	<b>1927</b>	<b>0,633</b>
Sb	0,017	7,851	1,596	6,62	340,2	1,98
Zn	-0,079	65,21	220,9	2,385	9828	1,34

TABLE 4.7 – Concentration en éléments traces et erreurs relatives dans le blanc, le REFIOM standard et le REFIOM brut

En ce qui concerne le standard, on retrouve à peu près les mêmes ordres de grandeur (voir la table 4.6 également) avec par exemple 3 ppm d'indiqué par le fabricant pour le cadmium contre 1,223 ppm de trouver par ICP-MS, ou 240 ppm de zinc d'indiquées contre 220,9 trouvées et de même pour 52 ppm de plomb supposées contre 30,22 ppm présentes. Malgré cela, des différences existent, notamment pour l'arsenic qui est estimé à 200 ppm théoriquement contre 27,72 ppm effectivement présentes. Toutefois, comme les valeurs ne sont pas garanties, nous ne pouvons nous fier aux teneurs indiquées par le fabricant NIST.

Dans le REFIOM fourni par Novergie-SUEZ, nous trouvons notamment 1927 ppm de plomb et 149,2 ppm de cadmium. Nos résultats présentent des incertitudes très faibles (en moyenne 0,633 %) et sont en accord avec les précédentes études. Loic Guerin (2000 [22]) lors de sa thèse présentait des valeurs comprises entre 100 et 320

mg/Kg de REFIOM pour le cadmium contre 149 mg/Kg pour nous, et entre 2510 et 4340 mg/Kg pour le plomb contre 1927 mg/Kg pour nos résultats.

Globalement, les concentrations trouvées pour les métaux lourds sont plus faibles que celles d'autres études. Ce qui peut accentuer la détection de ces éléments lors des analyses EDX.

## 2 REFIOM PSR

### 2.1 Présentation

Lors de l'incinération des ordures ménagères, après le passage dans les électrofiltres, les gaz de combustion vont à nouveau subir une neutralisation. Cette-fois par du charbon actif dans des *filtres à manches* (voir figure 4.6). Les filtres à manches sont des tubes en PTFE (PolyTetraFluoroÉthylène) recouverts de bicarbonate de sodium et de charbon actif, permettant respectivement la neutralisation des polluants acides et l'absorption des dioxines ou furanes contenues dans les fumées. Les gaz pénètrent par la base de ces tubes (les manches). En traversant la paroi recouverte de charbon actif et de bicarbonate les poussières contenues dans les gaz vont alors se déposer sur les manches, qui vont alors être dépoussiérées par injection d'air comprimé (à contre courant des gaz). Les dépôts ou REFIOM PSR (Produit Sodique Résiduel) sont ensuite récupérés et stockés dans un silo (protocole commun aux incinérateurs pour produire des REFIOM PSR).

D'après Novergie-SUEZ, ces filtres présentent un taux de dépoussiérage dépassant 99%, et le tonnage annuel de REFIOM PSR s'élèverait à 1400 tonnes pour l'usine de Saint-Thibault des vignes.



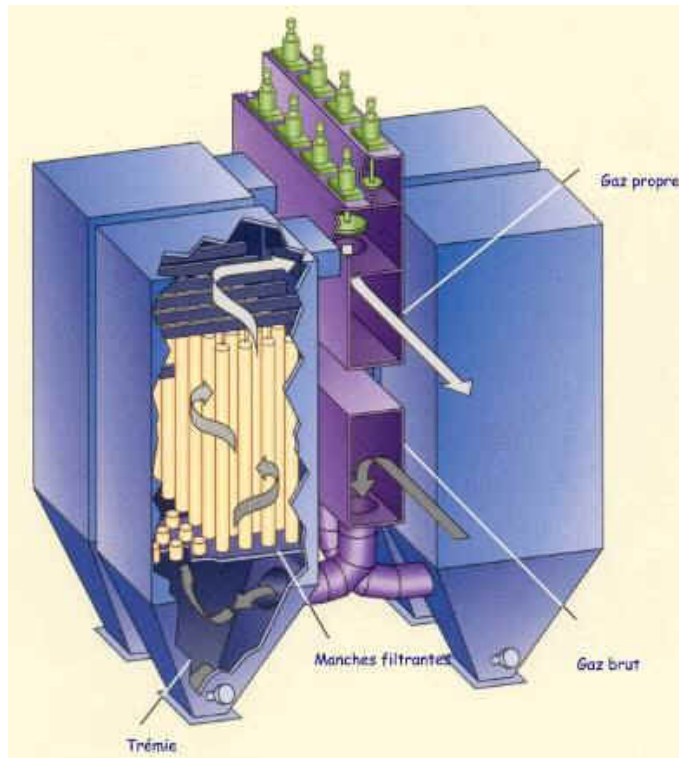


FIGURE 4.6 – Coupe schématique d'un filtre à manche

Les REFIOM PSR se présentent sous la forme d'une poudre grise foncée uniforme (figure 4.7) comparée au REFIOM vu ci-dessus (figure 4.2). La granulométrie reste cependant très fine et rend ce matériau inhalable par l'homme (quelques micromètres).



FIGURE 4.7 – REFIOM PSR de l'incinérateur de Saint-Thibault des Vignes (77), Novergie-SUEZ

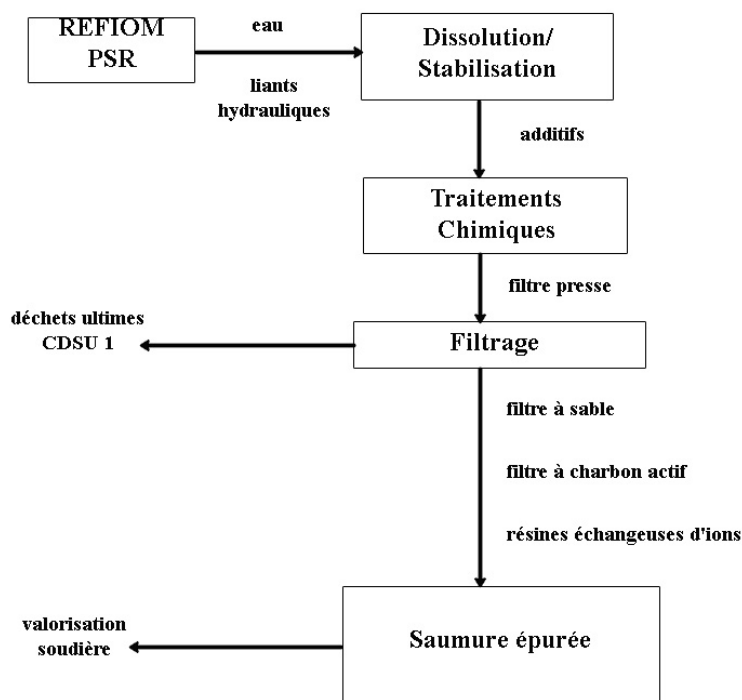


FIGURE 4.8 – Recyclage des REFIOM PSR par RESOLEST sous la forme d’une saumure purifiée

RESOLEST avec l’aide des groupes SOLVAY et SITA (filiales du groupe SUEZ) recycle ces REFIOM PSR (après analyses et vérification des compositions) sous la forme d’une saumure purifiée utilisée dans la synthèse du carbonate de soude (pour l’industrie du verre) par le procédé Revatech. Préalablement, les REFIOM PSR, subissent un traitement physico-chimique pour séparer les métaux lourds (restant dans le gâteau de filtration, qui seront stabilisés par ajout de liants hydrauliques et envoyés en centre de stockage de déchets ultimes) du reste qui va être rendu soluble. Puis, cette fraction soluble va passer dans trois filtres avant d’être contrôlée et valorisée (environ 30 000 tonnes de PSR par an) :

1. Un filtre à sable pour les matières en suspension.
2. Un filtre à charbon actif pour les matières organiques.
3. Des colonnes à résines échangeuses d’ions pour les traces de métaux lourds.

## 2.2 Caractérisation

Pour ce composé, il est important d'avoir à l'esprit qu'il s'agit d'un REFIOM (le même au départ que le non traité) qui a subi un traitement chimique dont nous ne connaissons pas tous les détails, probablement à cause de secrets industriels. Nous pouvons néanmoins indiquer que le REFIOM après avoir été récupéré, est ensuite traité avec du  $Na_2CO_3$  dans un manchon. Ce procédé est destiné à une utilisation dans l'industrie des verres ou ciments. Selon la valeur en métaux lourds, l'usine traitant les déchets ménagers du groupe Novergie-SUEZ vend ses REFIOM ou verse une indemnité pour l'écoulement de ces matériaux aux entreprises qui réutiliseront ces REFIOM PSR pour la synthèse du carbonate de soude.

Le REFIOM PSR est, comme nous l'avons décrit plus haut une poudre de faible granulométrie et donc très friable. Il a donc fallu le mélanger avec de la cellulose pour pouvoir obtenir une pastille suffisamment résistante permettant un polissage en vue des observations au MEB.

Sur la figure 4.9, on constate qu'il y a plusieurs luminances sur une photographie obtenue au MEB, et donc plusieurs phases minérales. Notamment, toutes les grises claires qui sont en fait de minuscules cristaux de  $NaCl$  qui proviennent pour le sodium du traitement des REFIOM au bicarbonate de sodium. Pour la forte teneur en chlore, en raison de l'absence de données précises concernant le processus de traitement des REFIOM, nous ne pouvons présenter d'hypothèses.

On peut apercevoir des phases grises claires sur la photographie qui sont très présentes au sein de l'échantillon, et qui sont en fait de l'oxyde de sodium ( $Na_2O$ ). La forte présence d'un tel oxyde peut s'expliquer par les traitements au bicarbonate de soude (apport de sodium) sous atmosphère *ambiante* (d'où la forte présence d'oxygène). A noter que nos analyses EDX au MEB ou à la microsonde sont effectuées en

supposant les composés oxydés, nous pouvons dès lors supposer que ce n'est pas du  $Na_2O$ , mais en fait un composé à base de sodium avec de l'hydrogène ou du carbone par exemple (résultat du traitement des fumées, et  $Na_2O$  rare).

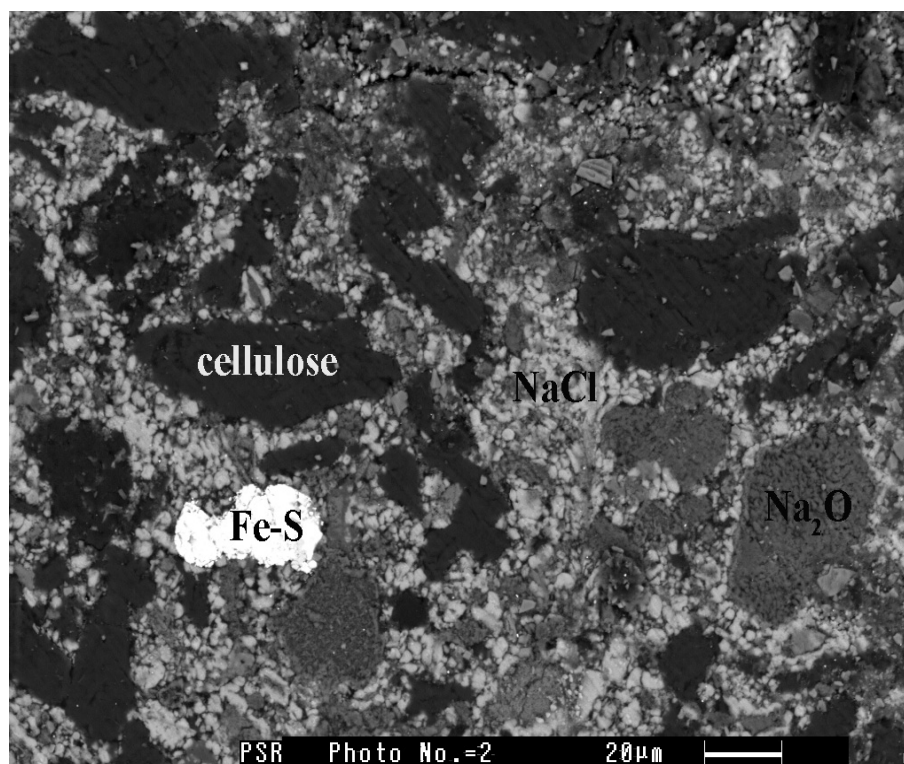


FIGURE 4.9 – Image MEB du REFOM PSR étudié de Saint-Thibault des vignes.

Ponctuellement, on trouve des phases riches en métal, comme illustré sur la figure 4.9, où on peut apercevoir un alliage fer-soufre confirmé par analyses EDX. Toutefois, cet alliage est à considérer avec précaution, car il est assez rare au sein de ce matériau.

Nos analyses sur ce REFOM PSR ne nous permettent pas de mettre en évidence la présence de métaux lourds, étant donné que nous n'en avons pas détecté (plomb, cadmium ou mercure). Toutefois, étant donné la résolution faible du MEB-EDX, les analyses sont peu fiables pour des éléments chimiques dont la concentration est inférieure à 1 poids% en oxyde.

Les plus ou moins grandes étendues très sombres qui ponctuent l'échantillon sont

en fait de la cellulose  $((C_6H_{10}O_5)_n)$ .

Lors de l'analyse de ce REFIOM PSR à la diffraction de rayons X (voir figure 4.10), nous retrouvons le  $NaCl$  (sous forme de halite) précédemment observé en MEB-EDX. Nous pouvons aussi constater que le matériau est totalement cristallisé, et que les autres phases minérales ultérieurement observées n'apparaissent pas sur le spectre de diffraction probablement à cause de la présence très largement majoritaire de  $NaCl$  qui occulte les autres minéraux.

L'absence de  $Na_2O$  sur le cliché de diffraction nous conforte dans notre hypothèse que le  $Na_2O$  observé par les analyses EDX est en fait du sodium, mais mélangé avec des éléments autre que l'oxygène.

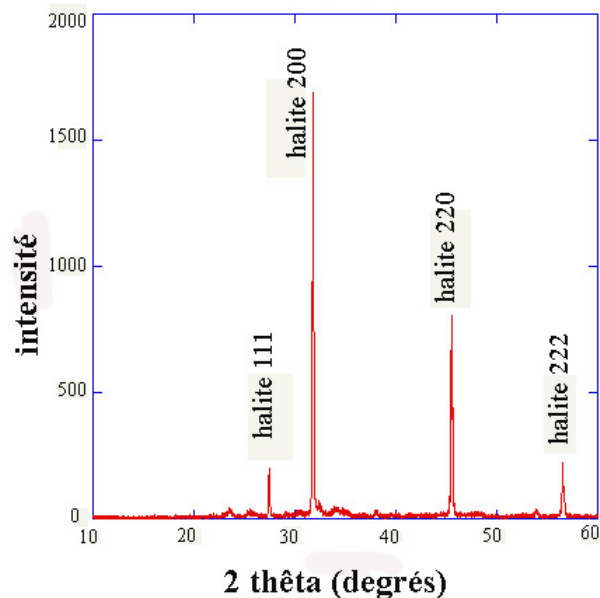


FIGURE 4.10 – Diffraction de Rayons X sur un REFIOM PSR de Saint-Thibault des Vignes

### 3 Conclusion

Ce chapitre a permis de caractériser le REFION brut et le REFION PSR qui sont utilisés dans cette étude dans nos différentes synthèses (vitrocéramiques et échantillons autoclavés).

Le REFION PSR est un produit de faible granulométrie avec une composition très homogène et très « simple » avec principalement du  $NaCl$  et du  $Na_2O$ .

Le REFION brut est un produit beaucoup plus complexe, dont nous avons pris le soin de détailler de manière précise les précédentes études afin de mieux l'appréhender. Avec les observations MEB réalisées, nous avons pu constater que le REFION contient des composés minéraux principalement sous forme d'oxydes (Si, Ca, Al et Mg) et divers alliages métalliques.

La diffraction des rayons X a mis en évidence quelques unes de ces phases minérales, dont  $MgSiO_3$  et  $SiO_2$ . Globalement, les métaux lourds ne sont pas très présents, ou alors en de très faibles concentrations, et pour les détecter, il a fallu soit faire des cartographies, soit une minéralisation des échantillons. Nous avons chiffré la concentration en métaux lourds à 149 ppm pour le cadmium et à 1927 ppm pour le plomb, ce qui est en accord avec les précédentes études que nous avons décrites. Néanmoins, il paraît important de souligner que les compositions des REFION varient en fonction de multiples facteurs (géographie, période de l'année ...), et que même si les REFION étudiés ici ne présentent pas de fortes concentrations en éléments toxiques, ils sont quand même considérés comme toxiques et stockés en CDSU de classe 1.

Etant donné les proportions relativement « faibles » de plomb et de cadmium dans les REFION étudiés, nous avons aussi réalisé des expériences avec du REFION brut ou synthétique (basé sur les précédentes études) dopé en parallèle des expériences

réalisées avec le REFIOM brut.

# Vitrocéramiques à base de zirconolite





# Chapitre 5

## Vitrocéramiques à base de zirconolite

### 1 Méthodologie

#### 1.1 Etude antérieure

Loiseau et al (2004 [8]) ont synthétisé des verres aluminosilicates riches en  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  et  $CaO$ , dopés en oxydes d'actinides ( $ThO_2$ ) et de lanthanides ( $Ce_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ). Avec des traitements thermiques contrôlés, ils ont fait croître des cristaux de zirconolite ( $CaZrTi_2O_7$ ) au sein de la matrice vitreuse. Leur travail avait pour but d'étudier la répartition des lanthanides et actinides entre la matrice vitreuse et les cristaux de zirconolite. Ils ont ainsi pu constater que le thorium et les lanthanides s'incorporaient préférentiellement dans la zirconolite, et plus précisément dans le site du calcium.

Au cours de leur étude, ils ont mis en évidence une augmentation du nombre de cristallites lors d'un palier de nucléation à 810 °C. Pour le palier de croissance, ils remarquent une augmentation de volume des cristallites pour une température de 1200 °C, tandis qu'à 1050 °C les cristallites présents sont plus petits mais ont une forme dendritique de manière plus visible.

Nous avons donc décidé d'étudier l'incorporation du plomb et du cadmium dans la zirconolite, en s'inspirant des travaux de Loiseau et al (2004 [8]), en réalisant des verres dopés avec du  $CdO$ ,  $PbO$  ou  $PbO_2$  dans le système  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - ZrO_2 - TiO_2$ .

Pour ce faire, nous sommes partis de leur composition de verres « neutres », c'est-à-dire sans actinides ou lanthanides, dont la composition est donné dans la table 5.1 et qui constitue notre échantillon témoin (sans Pb ou Cd).

<b>Composition</b>	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$ZrO_2$	$CaO$	$Na_2O$
Poids%	43,156	12,709	13,249	9,002	20,884	1,000
mol%	48,848	8,477	11,282	4,968	26,328	1,097

TABLE 5.1 – Composition du verre témoin pour la vitrocéramique de zirconolite, GZtem

Tous les échantillons ont été préparés dans l'optique d'avoir un mélange de poudres valant 2g, afin de permettre les différentes analyses tout en gardant l'avantage d'une masse faible et donc d'en faciliter l'homogénéisation lors de la fusion.

Plusieurs compositions ont été étudiées pour les verres et vitrocéramiques contenant de la zirconolite avec un pourcentage variable de plomb ou de cadmium (détaillé dans les parties suivantes). Pour ce faire, nous sommes partis de la composition témoin donnée dans la table 5.1, à laquelle nous avons ajouté diverses quantités d'oxydes de plomb ou de cadmium.

## 1.2 Echantillons témoins

Afin de bien comparer les diverses réactions chimiques qui se sont produites dans tous les échantillons que nous allons présenter, il est apparu nécessaire d'avoir une vitrocéramique de référence (GcZtem, Gc pour « glass-ceramic », Z pour zirconolite

et tem pour témoin). Pour ce faire, nous avons repris la composition de verres non dopés en actinides et lanthanides de Loiseau (2004 [8]), que nous avons présenté plus haut dans la table 5.1 et qui a servi de base à tous nos échantillons. Les traitements thermiques appliqués pour la vitrocéramique ont été de 60 minutes chacun, à 810 °C pour la nucléation et 1200 °C pour la croissance des cristaux (avec les mêmes temps de montée en température décrits dans le chapitre 3).

Nous avons pu constater que les pertes de masse lors de la fusion (GZtem, avec G pour « glass ») ou de la dévitrification sont négligeables en absence de métaux lourds (inférieure ou égale à 0,008 poids%, voir en annexe 4).

La matrice vitreuse contient des gros cristallites anguleux de titanite riche en zirconium (voir le spectre et l'analyse EDX dans la figure 5.2 et dans la table 5.2 respectivement), une solution solide d'anorthite et d'albite sous la forme de baguettes noires (également de la bytownite). La zirconolite apparait sous la forme de petits cristaux blancs, avec par endroits des cristallites en forme « étoilée » dont le spectre EDX et l'analyse figurent sur la figure 5.2 et dans la table 5.3.

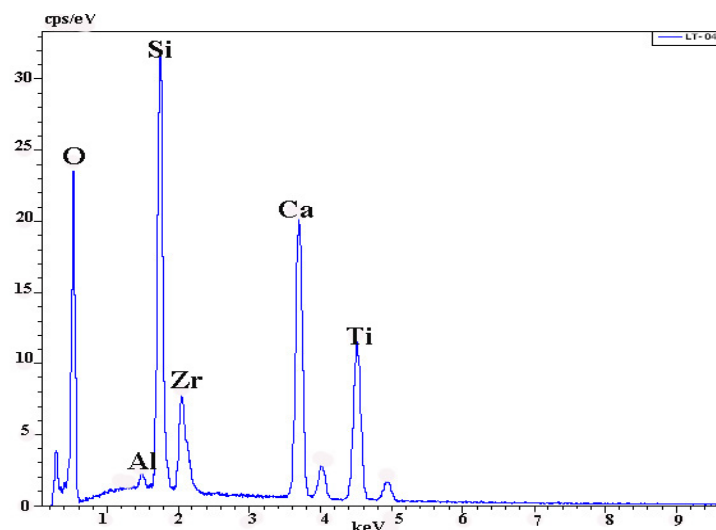


FIGURE 5.1 – Spectre EDX de titanite de la vitrocéramique témoin, GcZtem

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Mg	0,04	0,04	<i>MgO</i>	0,06
Al	0,43	0,41	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,78
Si	12,64	11,56	<i>SiO<sub>2</sub></i>	25,89
Ti	19,39	10,41	<i>TiO<sub>2</sub></i>	30,98
Zr	8,70	2,45	<i>ZrO<sub>2</sub></i>	11,25
Ca	19,99	12,82	<i>CaO</i>	26,79
O	38,80	62,31	-	-

TABLE 5.2 – Analyse EDX de titanite de la vitrocéramique témoin, GcZtem

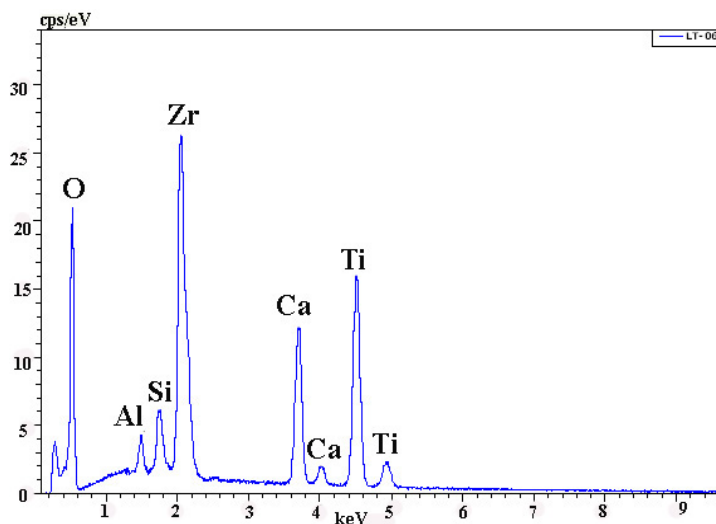


FIGURE 5.2 – Spectre EDX de zirconolite de la vitrocéramique témoin, GcZtem

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Al	0,86	0,97	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1,61
Si	1,63	1,77	<i>SiO<sub>2</sub></i>	3,44
Ti	24,44	15,55	<i>TiO<sub>2</sub></i>	40,16
Zr	28,35	9,47	<i>ZrO<sub>2</sub></i>	37,72
Ca	11,29	8,59	<i>CaO</i>	15,56
O	33,42	63,64	-	-

TABLE 5.3 – Analyse EDX de zirconolite de la vitrocéramique témoin, GcZtem

Nous pouvons noter qu'environ 19 % de la surface de l'échantillon sont occupés par des cristaux de titanite, et seulement 2 % par des cristallites de zirconolite. Ces estimations ont été réalisées par un traitement d'images MEB globales de l'échantillon (images non centrées sur des détails précis) et obtenues à un « faible » grossissement.

Nous procéderons de la même manière pour les échantillons dopés au plomb ou au cadmium (faible grossissement, images représentatives), à condition que les images présentent des niveaux de gris bien distincts (et donc distincts sur l'histogramme des images).

## 2 Vitrocéramiques dopées au plomb

### 2.1 Synthèses des échantillons

Le protocole est identique à celui détaillé plus haut pour la vitrocéramique témoin. Les mélanges d'oxydes initiaux sont de 2 g. Toutes les compositions sont données dans la table 5.4. Nous avons choisi de nommer les verres avec par exemple GZ4Pb pour un verre (G pour glass) de zirconolite (Z) dopé à 4 poids% (4) de plomb ( $PbO$ ). On remarquera que la notation GZ12Pb2 indique qu'il s'agit d'un verre dopé avec 12 poids% de  $PbO_2$ .

Echantillon		$SiO_2$	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$ZrO_2$	$CaO$	$Na_2O$	$PbO$	$PbO_2$
GZ4Pb	Poids%	41,429	12,201	12,719	8,642	20,049	0,960	4,000	-
	mol%	47,088	8,371	11,14	4,906	25,010	1,083	2,400	-
GZ8Pb	Poids%	39,704	11,692	12,184	8,282	19,213	1,000	8,000	-
	mol%	47,550	8,250	10,984	4,838	24,671	1,066	2,578	-
GZ12Pb-1	Poids%	37,977	11,184	11,659	7,922	18,378	0,880	12,000	-
	mol%	46,899	8,139	10,832	4,771	24,317	1,053	3,989	-
GZ12Pb2	Poids%	37,977	11,184	11,659	7,922	18,378	0,880	-	12,000
	mol%	46,907	8,143	10,836	4,775	24,321	1,057	-	3,961

TABLE 5.4 – Compositions des verres parents des vitrocéramiques de zirconolite dopées en plomb

Le détail des expérimentations est donné dans le chapitre 3, avec entre autre, la description de la synthèse des verres parents avec les différents paliers successifs, et le système de pastille utilisé dans le but d'éviter une trop grande volatilisation du plomb.

Nous pouvons remarquer que dans la table 5.4, deux échantillons , GZ12Pb-1 et GZ12Pb-2 ont la même composition. Ceci a pour but d'étudier l'impact des temps de nucléation et de croissance, en travaillant sur des échantillons identiques , mais avec des durées différentes pour les traitements thermiques (voir la table 5.5).

<b>Palier Thermique</b>	<b>GcZ4Pb</b>	<b>GcZ8Pb</b>	<b>GcZ12Pb-1</b>	<b>GcZ12Pb-2</b>	<b>GcZ12Pb2</b>
Nucléation 810 °C	2 heures	1 heure	20 minutes	2 heures	20 minutes
Croissance 1200 °C	2 heures	1 heure	20 minutes	2 heures	20 minutes

TABLE 5.5 – Traitements thermiques appliqués aux différentes vitrocéramiques dopées en plomb

Gc pour « Glass-ceramic », Z pour la zirconolite suivi du pourcentage massique de dopage en Pb pour  $PbO$  ou Pb2 pour  $PbO_2$

Les échantillons de verres sont divisés en deux parties : une qui est broyée pour la synthèse des vitrocéramiques et une qui est enrobée, polie et rendue conductrice (dépôt de carbone) pour pouvoir effectuer les analyses à la microsonde ou au MEB-EDX.

Pour la dévitrification, le verre broyé est remis dans le four dans un creuset en platine, puis porté à une première température pour la nucléation qui est ici fixée à 810 °C (Loiseau et al, 2004 [8]), puis à une deuxième température pour la croissance des cristallites à 1200 °C avec des durées variables selon les échantillons (table

5.5). Nous avons décidé de tester des temps allant de 20 minutes à 2 heures, afin de trouver le meilleur compromis entre le nombre et la taille des cristallites d'une part et la volatilisation du plomb d'autre part.

## 2.2 Résultats expérimentaux

### A. Les Verres

Les verres dopés au plomb présentent une légère teinte jaune plus ou moins prononcée suivant le pourcentage initial d'éléments dopant.

Des pertes massiques ont été observées qui sont de l'ordre de 10 % par rapport au mélange de départ d'oxydes en dépit de la fabrication initiale de pastilles mise en œuvre afin d'éviter la volatilisation du plomb. Ce qui se traduit principalement par une diminution du % massique de  $PbO$  ou  $PbO_2$  présent dans le verre comparé au pourcentage de dopage initial, comme on peut le constater dans la table 5.6 (analyses EDX).

Verre	Poids % de $PbO$ ou $PbO_2$ avant fusion	Poids % de $PbO$ ou $PbO_2$ après fusion	$\Delta$ poids% de $PbO$ ou $PbO_2$ après fusion
GZ4Pb	4 %	3,18 %	-20,50 %
GZ8Pb	8 %	6,30 %	-21,25 %
GZ12Pb (1 et 2)	12 %	10,24 %	-14,67 %
GZ12Pb2	12 %	9,19 %	-23,41 %

TABLE 5.6 – Teneurs en plomb des verres parents

### B. Les vitrocéramiques

Toutes les vitrocéramiques sont opaques (cristallisation) et présentent une teinte rose claire, pouvant indiquer la formation de  $Pb_3O_4$  (loiseau et al, 2004 ??) qui pos-



sède une coloration rouge. Les pertes massiques sont d'environ 1-2 poids% et sont donc négligeables

Dans la suite de notre description, nous nous focaliserons sur l'échantillon GcZ12Pb-1 qui est représentatif de tout ce qui a pu être observé sur toutes les vitrocéramiques. On rappelle que c'est une vitrocéramique dopée à 12 poids% de  $PbO$  avec des étapes de nucléation et de croissance de 20 minutes.

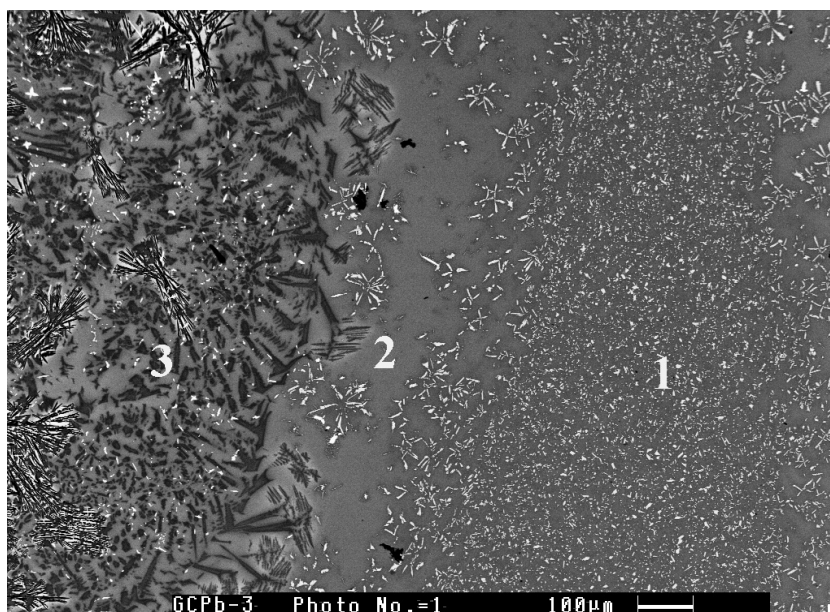


FIGURE 5.3 – Image MEB d'une vitrocéramique de zirconolite dopée au plomb à 12 poids% avec des temps de nucléation et de croissance de 20 minutes, GcZ12Pb-1

Dans les vitrocéramiques dopées au plomb, nous pouvons observer trois régions distinctes où les cristaux formés diffèrent. Comme illustré sur la figure 5.3, Il y a une première région qui contient des cristaux de zirconolite ( $CaZrTi_2O_7$ ) répartis dans la matrice vitreuse (zone 1 sur la photo), une deuxième où la matrice vitreuse est majoritaire par rapport aux cristallites et enfin une dernière contenant principalement des cristallites de titanite ( $CaTiSiO_5$ ) riches en zirconium (voir la figure 5.4 pour le spectre EDX et la table 5.7 pour l'analyse), des cristaux de  $ZrO_2$  et des « baguettes noires » d'anorthite-albite. Ces cristaux sont présents dans la zone 3

sont répartis dans une matrice vitreuse beaucoup moins abondante. Nous pouvons noter que les cristaux de  $ZrO_2$  n'apparaissent pas dans la vitrocéramique témoin (GcZtem). A noter que la zone 3 est en fait la zone qui est le plus à l'extérieure de l'échantillon, ce qui nous amène à penser que l'anorthite et l'albite ne sont en fait que de possibles phénomènes d'oxydation de surface.

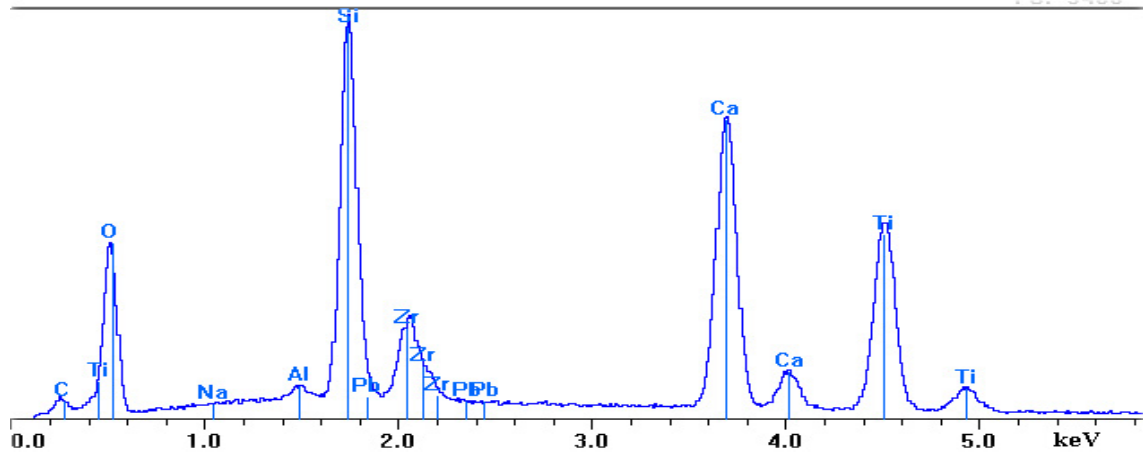


FIGURE 5.4 – Spectre EDX de la titanite riche en zirconium, GcZ12Pb-1

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Pb	0,12	0,01	$PbO$	0,13
Na	0,10	0,11	$Na_2O$	0,14
Al	0,43	0,40	$Al_2O_3$	0,81
Si	13,39	12,14	$SiO_2$	28,64
Ti	19,69	10,47	$TiO_2$	32,84
Zr	7,90	2,21	$ZrO_2$	10,67
Ca	19,13	12,16	$CaO$	26,77
O	39,24	62,48	-	-

TABLE 5.7 – Analyse EDX de titanite riche en zirconium, GcZ12Pb-1

Les cristallites de zirconolite sont facilement reconnaissables à leur forme « étoilée » comme illustré sur la figure 5.5, et ont en moyenne une taille de  $10 \times 3 \mu m$ . Ces cristallites de zirconolite occupent environ 10 % de la surface des différents

échantillons dopés au plomb (analyse d'histogramme des images MEB, sur  $PbO$  ou  $PbO_2$ ). Les cristaux de titanite sont quant à eux de formes variables, néanmoins le plus souvent représentés par de gros cristaux anguleux (voir la figure 5.6).

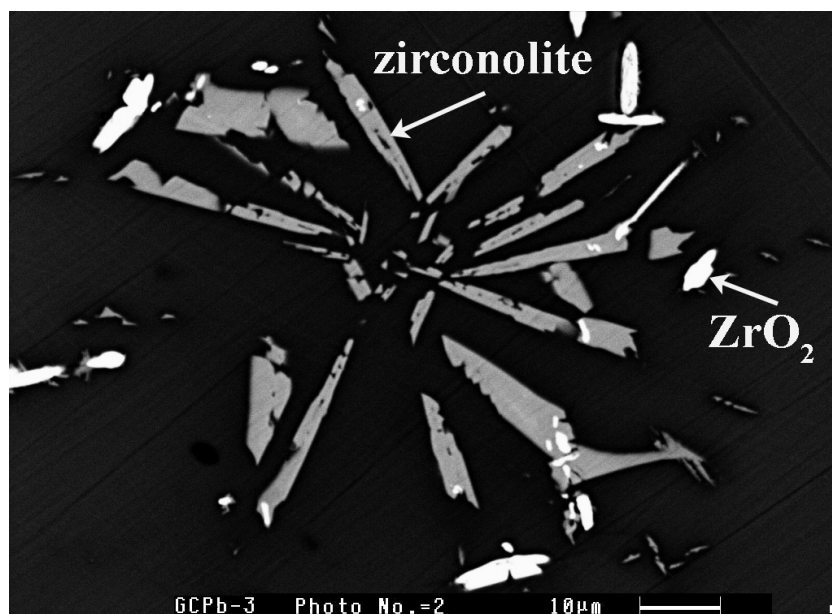


FIGURE 5.5 – Image MEB de cristallites de zirconolite au sein d'une vitrocéramique avec des stages de nucléation et de croissance de 20 minutes, GcZ12Pb-1

Lors des analyses à la microsonde ou en MEB-EDX, nous avons pu constater que le plomb ne s'incorporait dans aucune phase cristalline présente dans les vitrocéramiques synthétisées et qu'il reste dans la matrice vitreuse.

Il se forme également une solution solide d'anorthite ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) et d'albite ( $NaAlSi_3O_8$ ) qui correspond aux baguettes noires présentes dans tous les échantillons. Plus précisément, il s'agit de bytownite, qui est un mélange de 70-90 mol% d'anorthite avec 10-30 mol% d'albite.

La matrice vitreuse présente des variations de compositions suivant la proximité du point d'analyse avec des cristallites de zirconolite ou de titanite. En effet, si ce point est proche de cristaux de titanite, on observe une baisse significative de la

présence en titane due à la formation de la titanite (idem pour le taux de zirconium dans les zones proches des cristaux de zirconolite). De même, vu que le plomb n'est pas incorporé dans les phases cristallines formées, la formation des divers cristaux entraîne l'augmentation relative du taux de plomb dans la matrice vitreuse (15 poids% près de la titanite ou zirconolite et 25 poids% de  $PbO$  près des baguettes de bytownite).

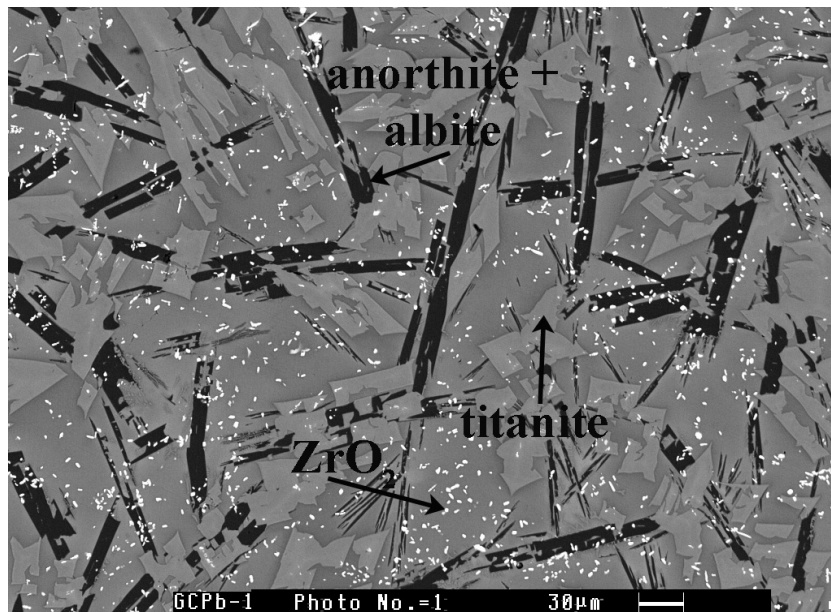


FIGURE 5.6 – Image MEB de cristallites de titanite et de  $ZrO_2$  avec la solution solide d'anorthite et d'albite dans une vitrocéramiques dopé à 12 poids% avec des temps de nucléation et de croissance de 20 minutes, GcZ12Pb-1

Pour les autres vitrocéramiques, les observations sur les phases cristallines présentes et pour la non-incorporation du plomb sont les mêmes que celles décrites ci-dessus pour GcZ12Pb-1.

Pour GcZ12Pb-2 et GcZ4Pb, qui avait un temps de nucléation et de croissance de 2 heures, on observe une nette augmentation du nombre des cristallites et une réduction de la surface de la matrice vitreuse, par rapport aux échantillons avec des durées de 20 minutes. Toutefois, la taille des cristaux reste inchangée contrairement

à ce que l'on peut penser en augmentant la durée du palier de croissance.

Entre la vitrocéramique dopée à 12 poids% de  $PbO$  et celle avec  $PbO_2$ , on n'observe aucune différence, que ce soit pour les phases cristallines présentes ou pour leur nombre et leur taille.

Nous avons réalisé de la diffraction de rayons X sur GcZ12Pb-1 (voir en annexe 5) où nous retrouvons les différentes phases observées en microscopie électronique et à la microsonde, comme la zirconolite, titanite (riche en zirconium) ainsi que la solution solide d'anorthite et d'albite. On peut noter que ce spectre de diffraction de rayons X est caractéristique d'une vitrocéramique, car nous retrouvons une « bosse » qui est très visible (annexe 5).

Contrairement à Loiseau et al (2004 [8]) qui ont observé que la zirconolite était l'unique phase cristalline formée dans leurs vitrocéramiques, nous avons en plus observé la formation de cristaux de titanite ou encore de solutions solide d'anorthite et d'albite.

Cependant le plomb reste dans la matrice vitreuse, et ce dans tous les échantillons synthétisés, avec une augmentation relative de la quantité de plomb dans la matrice au contact des divers cristaux formés..

Nous ne donnons pas pour ses échantillons d'estimations quand à l'occupation de surface par les différentes phases cristallines. En effet, les images MEB, possèdent des répartitions homogènes dans les différents niveaux de gris, ce qui rend la moindre estimation difficile et non fiable.

### 3 Vitrocéramiques dopées au cadmium

#### 3.1 Synthèses des échantillons

Le protocole expérimental est le même que celui appliqué pour les vitrocéramiques dopées au plomb et que nous avons détaillé plus haut. Nous sommes partis de la composition de la vitrocéramique non dopée (donnée dans la table 5.1) à laquelle nous avons ajouté des quantités variables d'oxyde de cadmium, tout en gardant constant tous les autres rapports entre les différents oxydes. Nous avons réalisé des mélanges initiaux de 2 g.

La table 5.8 présente tous les échantillons synthétisés, avec leurs compositions respectives. Nous nommons les verres avec G pour « Glass », Z pour zirconolite, suivi du pourcentage massique de dopage en  $CdO$  (pour Cd).

Echantillon	composition	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$ZrO_2$	$CaO$	$Na_2O$	$CdO$
GZ8Cd	Poids%	39,704	11,692	12,189	8,282	19,213	0,920	8,000
	mol%	46,694	8,103	10,782	4,749	24,221	1,049	4,402
GZ12Cd-1	Poids%	37,977	11,184	11,659	7,922	18,378	0,880	12,000
	mol%	45,555	7,905	10,519	4,633	23,631	1,023	6,734
GZ12Cd-2								
GZ12Cd-3								
GZ12Cd-4								
GZ16Cd	Poids%	36,251	10,675	11,129	7,562	17,543	0,840	16,000
	mol%	44,368	7,700	10,246	4,512	23,016	0,997	9,161
GZ20Cd	Poids%	34,524	10,167	10,600	7,202	16,707	0,800	20,000
	mol%	43,134	7,485	9,960	4,386	22,376	0,969	11,690

TABLE 5.8 – Compositions des verres parents des vitrocéramiques de zirconolite dopées en cadmium. GZ12Cd-1, -2, -3 et -4 ont des temps de nucléation et de croissance différents

En ce qui concerne les traitements thermiques de dévitrification (810 et 1200 °C), nous avons testé plusieurs durées pour chaque température (60 ou 120 minutes) afin d'étudier l'influence de la durée des étapes de nucléation et de croissance sur les

cristallites formés (voir la table 5.9).

Vitrocéramique	Palier nucleation 810 °C	Palier croissance 1200 °C
GcZ8Cd	60 minutes	60 minutes
GcZ12Cd-1	120 minutes	120 minutes
GcZ12Cd-2	60 minutes	120 minutes
GcZ12Cd-3	120 minutes	60 minutes
GcZ12Cd-4	60 minutes	60 minutes
GcZ16Cd	60 minutes	60 minutes
GcZ20Cd	60 minutes	60 minutes

TABLE 5.9 – Conditions de cristallisation des différentes vitrocéramiques de zirconolite dopées au cadmium

Gc pour « Glass-ceramic », Z pour zirconolite, suivi du pourcentage massique de dopage en  $CdO$  (Cd)

## 3.2 Résultats expérimentaux

### A. Les verres



FIGURE 5.7 – Verre GZ16Cd

Suivant la teneur en cadmium du mélange initial d'oxyde, le verre ne présente pas le même aspect. En effet, plus le pourcentage massique de  $CdO$  est élevé et plus le verre présente une couleur ambrée prononcée. De manière générale, les verres sont transparents avec une teinte jaune orangée, comme illustré ci-dessus.

Nous pouvons remarquer que les verres ne sont pas homogènes. Il y a des zones plus foncées que d'autres selon leur disposition au sein du creuset. Cela provient de l'absence d'une seconde fusion que nous n'avons pas réalisé contrairement à Loiseau et al (2004 [8]), afin de limiter la volatilisation du cadmium.

Dans la table 5.10 sont présentées les différences de % massiques en *CdO* avant et après fusion. Malgré des pertes non négligeables (voir la table 5.10), nous constatons que les verres présentent toujours des compositions avec un dopage croissant en *CdO* analyses EDX).

Verre	Poids % de <i>CdO</i> avant fusion	Poids % de <i>CdO</i> après fusion	$\Delta$ poids% de <i>CdO</i> après fusion
GZ8Cd	8 %	6,37%	-20,38 %
GZ12Cd	12 %	10,81 %	-9,92 %
GZ16Cd	16 %	11,46 %	-28,37 %
GZ20Cd	20 %	15,08 %	-24,6 %

TABLE 5.10 – Teneurs en *CdO* des verres parents

## B. Les vitrocéramiques



FIGURE 5.8 – Vitrocéramique GcZ16Cd



Les vitrocéramiques obtenues sont opaques avec des zones de couleur beige rose et d'autres légèrement violacées (voir la figure 5.8), signes de la formation de cristaux multiples et divers. Il paraît important de remarquer que les pertes en masse sont négligeables lors de la dévitrification des verres parents (de l'ordre de 1 poids%, voir annexe 4)

Pour les vitrocéramiques ayant un temps de nucléation et de croissance de 60 minutes chacun (GcZ8Cd, GcZ12Cd-4, GcZ16Cd et GcZ20Cd), nous observons les mêmes phases minérales avec des caractéristiques identiques (taille, abondance). Ces phases ont été également observées dans les vitrocéramiques dopées au plomb (voir plus haut), contrairement à l'étude de Loiseau et al (uniquement zirconolite, 2004 [8]). Sur la figure 5.9, on peut donc observer 3 zones différentes :

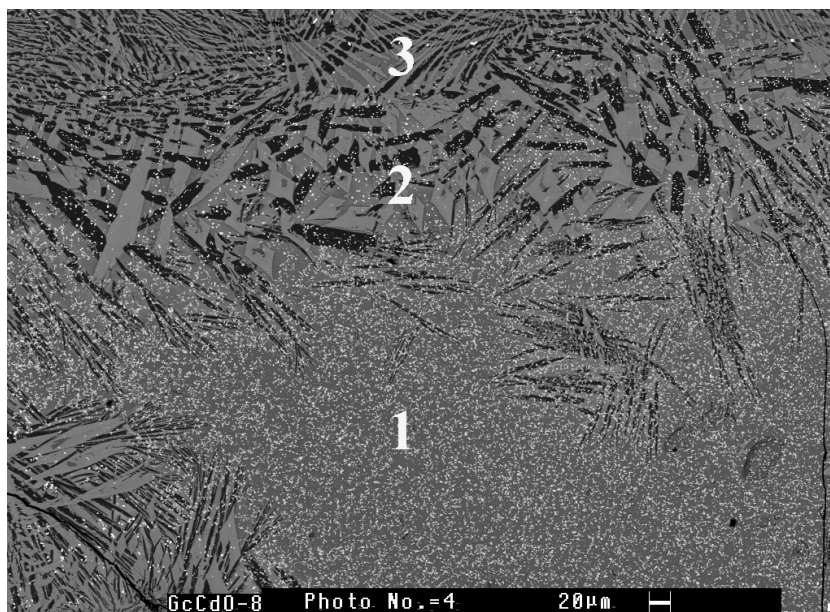


FIGURE 5.9 – Image MEB de la vitrocéramique GcZ8Cd

- Zone 1 avec des cristallites de Zirconolite (gris clair,  $CaZrTi_2O_7$ ) et des grains de  $ZrO_2$  (points blancs) au sein de la matrice vitreuse
- Zone 2 qui est la transition entre la zone 1 et la zone 3, où on peut observer

toutes les phases minérales dans la matrice vitreuse : Zirconolite,  $ZrO_2$ , titanites (gros grains gris sombres,  $CaTiSiO_5$ ) et une solution solide (baguettes noires) d'anorthite ( $CaAl_2SiO_8$ ) et d'albite ( $NaAlSi_3O_8$ )

- Zone 3 avec de gros cristallites gris foncés de titanite et des « baguettes noires » de solution solide d'anorthite et d'albite

. Cette zone est celle la plus près de la surface des échantillons. Pour les vitrocéramiques GcZ12Cd-1, GcZ12Cd-2 et GcZ12Cd-3 avec des temps de nucléation ou de croissance de 120 minutes, les mêmes phases minérales sont observées (et avec les mêmes compositions) avec les différences attendues en termes de taille et du nombre de cristallites.

### Zirconolite

Les cristallites sont très petits en général ( $2 \times 1 \mu m$ ), néanmoins, il en existe des un peu plus gros, sur lequel nous avons réalisé les analyses ( $3 \times 5 \mu m$ ). Contrairement aux vitrocéramiques dopées au plomb, nous ne retrouvons pas la forme « étoilée » de la zirconolite (voir figure 5.10).

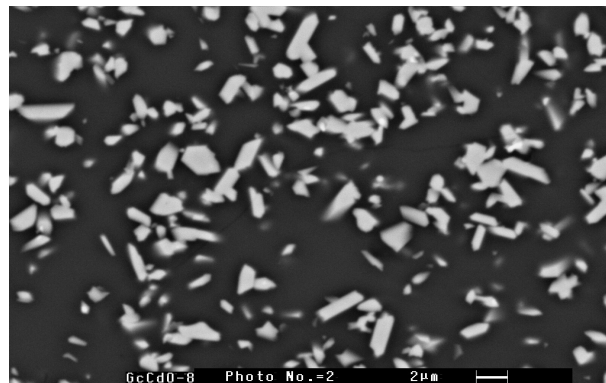


FIGURE 5.10 – Image MEB des cristallites de zirconolite de la vitrocéramique GcZ8Cd au sein de la matrice vitreuse

Sur la figure 5.11 et la table 5.11, figurent le spectre EDX et l'analyse correspondante d'une cristallite de zirconolite de GcZ12Cd-4, où nous pouvons constater

l'incorporation du cadmium.

Plus il y a de cadmium dans le verre parent, et plus on va retrouver de  $CdO$  dans la zirconolite (figure 5.14), cette quantité va de 3,62 poids% pour GcZ8Cd à 6,57 poids% de  $CdO$  pour GcZ20Cd. En supposant que le cadmium s'incorpore dans le site du calcium, nous proposons la formule chimique 5.1 suivante pour la zirconolite dopée à 6,57 poids% de  $CdO$  (GcZ20Cd) :

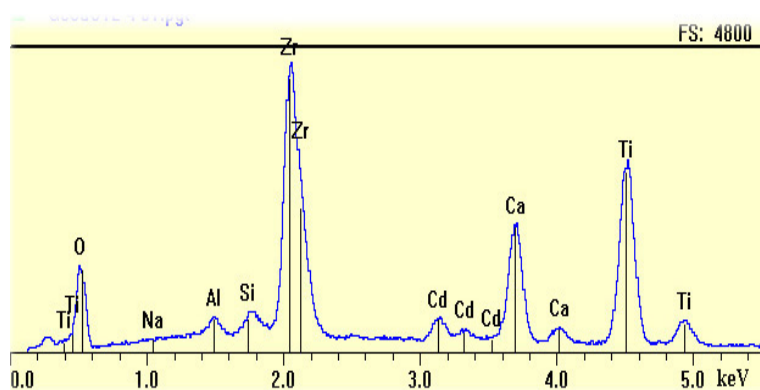


FIGURE 5.11 – Spectre EDX de la zirconolite incorporant du cadmium, GcZ12Cd-4

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Cd	4,32	1,22	$CdO$	4,93
Na	0,00	0,00	$Na_2O$	0,00
Al	0,11	0,14	$Al_2O_3$	0,22
Si	0,00	0,00	$SiO_2$	0,00
Ti	25,76	17,15	$TiO_2$	42,97
Zr	27,19	9,51	$ZrO_2$	36,73
Ca	10,83	8,62	$CaO$	15,15
O	31,79	63,36	-	-

TABLE 5.11 – Analyse EDX de zirconolite incorporant du cadmium, GcZ12Cd-4

Titanite

Les cristaux de titanite formés dans toutes nos vitrocéramiques contrairement à Loiseau et al (2004 [8]), sont très anguleux comme illustré sur la figure 5.12.

Les cristallites de titanite permettent l'incorporation du cadmium comme illustré sur la figure 5.13 et la table 5.12. Ces cristallites incorporent de plus en plus de cadmium à mesure que son taux augmente dans le verre parent, avec pour GcZ8Cd 2,82 poids% de *CdO* jusqu'à 5,85 poids% pour GcZ20Cd (figure 5.14).

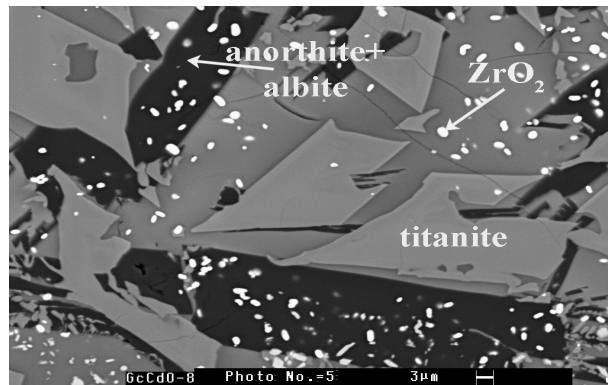


FIGURE 5.12 – Image MEB des cristallites de titanite de la vitrocéramique GcZ8Cd

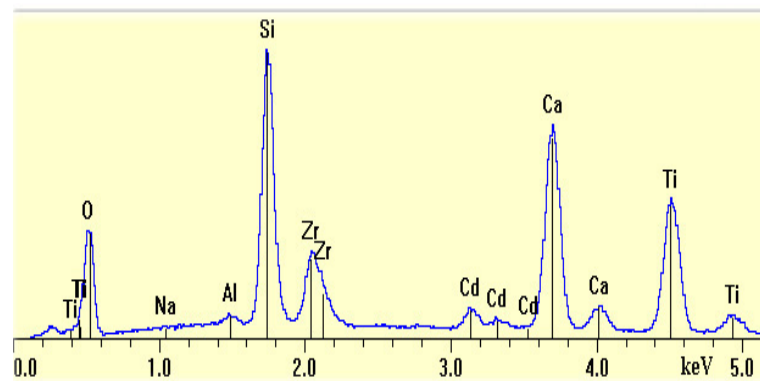


FIGURE 5.13 – Spectre EDX de la titanite incorporant du cadmium, GcZ12Cd-4

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Cd	3,52	0,82	<i>CdO</i>	4,02
Na	0,00	0,00	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	0,00
Al	0,00	0,00	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,00
Si	12,75	11,90	<i>SiO<sub>2</sub></i>	27,28
Ti	19,18	10,50	<i>TiO<sub>2</sub></i>	31,99
Zr	7,94	2,28	<i>ZrO<sub>2</sub></i>	10,72
Ca	18,57	12,15	<i>CaO</i>	25,99
O	38,04	62,34	-	-

TABLE 5.12 – Analyse EDX de titanite incorporant du cadmium, GcZ12Cd-4

En considérant que le cadmium s'incorpore dans le site du calcium jusqu'à 5,85 poids% (*CdO*), nous proposons la formule chimique 5.2 suivante pour la titanite présente dans la vitrocéramique GcZ20Cd :

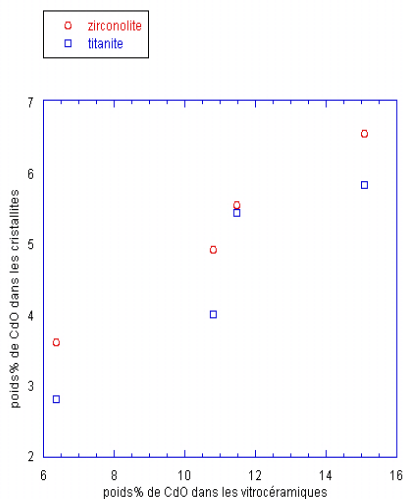
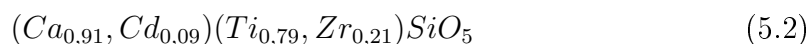


FIGURE 5.14 – Evolution de la teneur en CdO des cristallites de titanite et de zirconolite en fonction de la teneur initiale des vitrocéramiques en CdO

Pour la zirconolite et la titanite, nous avons réalisé quelques analyses en 5 keV afin de confirmer nos résultats. Car, en baissant l'énergie du faisceau d'électrons, nous diminuons la taille de la « poire d'interaction » (voir méthodes expérimentales, chapitre 3), et ainsi nous diminuons la « contamination » des analyses par les matériaux présents autour du cristal analysé. Cependant, vu que le cadmium émet principalement à 3,3 keV, et qu'il faut au moins une énergie deux fois supérieure à cette valeur pour pouvoir le détecter correctement, ces analyses ne nous apportent pas d'assurance supplémentaire.

### Autres minéraux

Comme nous l'avons décrit brièvement ci-dessus, on observe dans toutes les vitrocéramiques, des baguettes noires qui sont en fait une solution solide d'anorthite et d'albite. De même que pour les vitrocéramiques dopées au plomb, il s'agit en fait de bytownite (70 - 90 mol% d'anorthite) qui dans notre cas est constituée de 82 mol% d'anorthite et de 18 mol% d'albite.

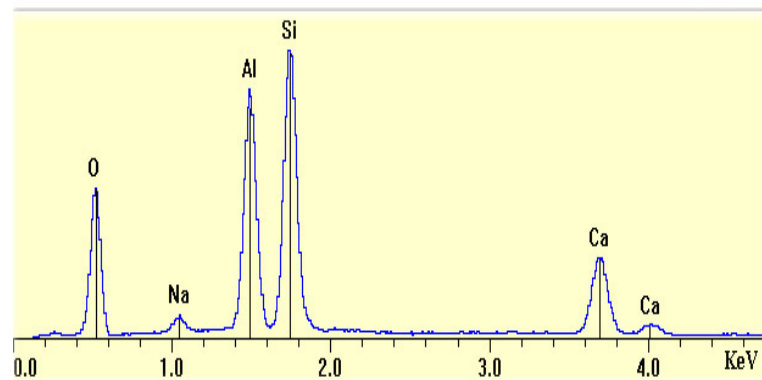


FIGURE 5.15 – Spectre EDX de la solution solide d'anorthite et d'albite n'incorporant pas de cadmium, GcZ8Cd

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Na	1,65	1,52	$Na_2O$	2,22
Al	16,94	13,28	$Al_2O_3$	32,01
Si	23,15	17,43	$SiO_2$	49,52
Ca	11,61	6,13	$CaO$	16,25
O	46,65	61,65	-	-

TABLE 5.13 – Analyse EDX de la solution solide d’anorthite et d’albite n’incorporant pas de cadmium, GcZ8Cd

Par analyses EDX (microsonde et MEB), nous n’avons détecté aucune trace de cadmium dans cette solution solide qui n’est donc pas une matrice d’incorporation pour le cadmium (figure 5.15 et table 5.13). Ce résultat est à rapprocher du fait que la solution solide d’anorthite-albite semble être localisée sur les surfaces des échantillons, ce qui pourrait indiquer que le cadmium reste dans le « bulk » des vitrocéramiques.

La matrice apparaît en gris plus ou moins foncé selon les images en électrons retro-diffusés (voir figure 5.10). Nous constatons que le % massique en  $CdO$  est plus élevé dans la matrice que dans le verre parent de chaque vitrocéramique, ce qui s’explique par une diminution des % massiques des autres oxydes qui servent majoritairement à la formation des différentes phases cristallines (zirconolite et titanite pour  $TiO_2$  ou  $ZrO_2$ ). Les concentrations en  $CdO$  vont de 8,38 poids% pour GcZ8Cd à 17,62 poids% pour GcZ20Cd.

Les concentrations précédentes sont obtenues dans des zones relativement éloignées des différents cristallites (zones qui sont prises comme référence pour le calcul des coefficients de partage du cadmium). En effet, les zones situées près des cristallites de titanite ou de zirconolite apparaissent plus sombres car appauvries en cadmium qui est incorporé dans les cristallites.

A l’inverse, les zones près de la solution solide d’anorthite et d’albite apparaissent

plus claires et donc avec plus d'éléments lourds dont  $ZrO_2$  et  $TiO_2$  (constaté par analyses).

Nous pouvons noter que dans les vitrocéramiques dopées au cadmium, il y a apparition de cristaux de  $ZrO_2$  comme cela a été vu pour celles dopées au plomb. Ce qui est contraire à la vitrocéramique témoin, où nous n'avions pas de présence de  $ZrO_2$ , ce qui semble indiquer que la formation de ces cristaux est relié à la présence de métaux lourds.

### C. Diffraction de rayons X

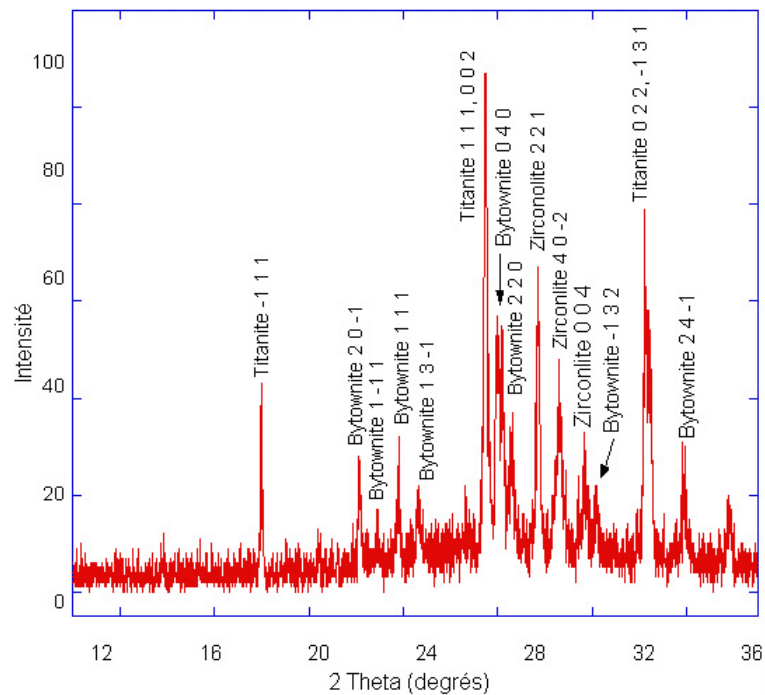


FIGURE 5.16 – Cliché de diffraction de rayons X de GcZ8Cd

Les différentes phases minérales décrites plus haut apparaissent sur le cliché de diffraction de GcZ8Cd présenté dans la figure 5.16 (voir aussi annexe 6). Il n'y a pas de décalage significatif entre les pics expérimentaux et les pics théoriques, ce qui



semble indiquer que leur structure cristalline n'est pas modifiée. La zirconolite et la titanite semblent pouvoir incorporer du cadmium en quantités significatives sans modification notable de leur structure.

#### D. Coefficients de partage

Nous avons calculé les coefficients de partage entre d'une part la zirconolite et/ou la titanite et d'autre part la matrice vitreuse. Ainsi le coefficient de partage pour la zirconolite est donné par la formule suivante :

$$K = \frac{[CdOouPbO]_{poids\%}^{zirconolite}}{[CdOouPbO]_{poids\%}^{matricevitreuse}} .$$

La table 5.14 présente les coefficients de partage de chacun des cristaux dans différentes vitrocéramiques (données statistiques sur plusieurs analyses). A noter que le partage entre cristaux et matrice est également présenté.

Echantillon	$K_{Z/MV}$	$K_{T/MV}$	$K_{Z+T/MV}$
<b>GcZ8Cd</b>	0,432	0,337	0,769
<b>GcZ12Cd-4</b>	0,415	0,338	0,753
<b>GcZ16Cd</b>	0,324	0,349	0,673
<b>GcZ20Cd</b>	0,335	0,332	0,667
<b>GcZ12Pb</b>	0,000	0,000	0,000

TABLE 5.14 – Coefficients de partage du plomb et du cadmium au sein de la zirconolite (Z), de la titanite (T) et de la matrice vitreuse (MV)

Ces coefficients de partage sont représentés dans la figure 5.17, où les barres d'erreurs ont été calculées sur la précision des analyses MEB-EDX pour les abscisses (soit environ 3%). Pour les ordonnées, les barres d'incertitudes résultent des imprécisions de mesures combinées avec la formule de calcul énoncée juste au-dessus (ce

qui équivaut à environ 5% pour toutes valeurs).

Sur la figure 5.17, nous pouvons supposer que les coefficients de partage sont en faveur de la zirconolite dans le cas des pourcentages les plus faibles de cadmium. En effet, moins il y a de cadmium dans le verre de départ et plus le partage a tendance à être en faveur des cristaux de zirconolite. En revanche, il n'y a, a priori, aucune influence entre le pourcentage de  $CdO$  dans le verre parent et le coefficient de partage entre la titanite et la matrice vitreuse qui semble rester constant.

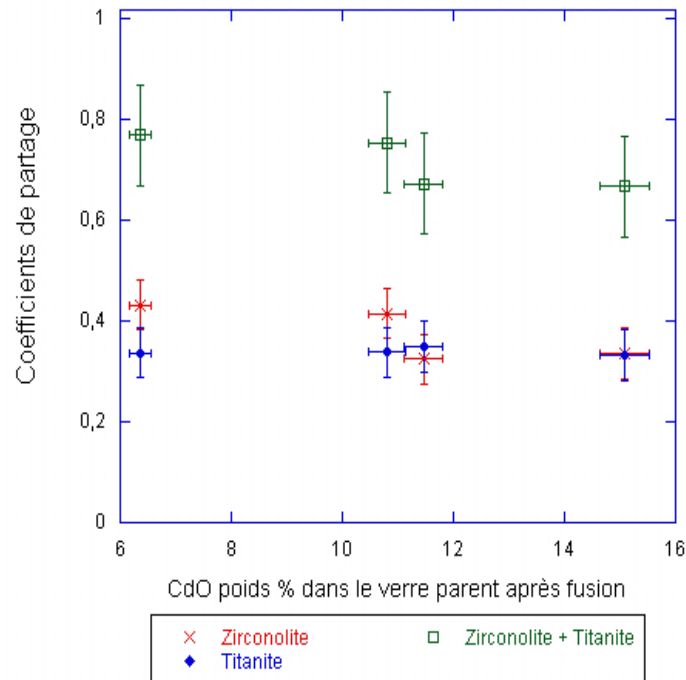


FIGURE 5.17 – Coefficients de partage du cadmium entre la zirconolite, titanite et la matrice vitreuse, et également entre les cristaux et la matrice vitreuse

Nous pouvons noter que le coefficient de partage le plus élevé, c'est à dire 0,77 pour  $K_{Z+T/MV}$  pour GcZ8Cd reste toutefois inférieur à 1. Ce qui implique que les métaux lourds restent majoritairement dans la matrice vitreuse (en concentration), avec cependant une immobilisation significative dans les différents cristaux.

E. Influence des durées de nucléation et croissance

Pour la vitrocéramique GcZ12Cd-1, où les temps de nucléation et de croissance étaient de 120 minutes chacun, nous pouvons observer beaucoup plus de grains de  $ZrO_2$  et cristaux de titanite, mais beaucoup moins de cristallites de zirconolite (voir figure 5.18). Cette observation est aussi vérifiée pour GcZ12Cd-3 (nucléation : 120 minutes, croissance : 60 minutes), ce qui pourrait suggérer que pendant les deux heures de nucléation, un autre processus apparaît entraînant une réaction entre la zirconolite formée et des constituants de la vitrocéramique (matrice vitreuse par exemple) qui conduit à la formation de  $ZrO_2$  et de titanite. Ce qui est assez surprenant, étant donné que l'on attendait au contraire plus de cristallites (zirconolite ou titanite) avec un temps de germination deux fois plus long.

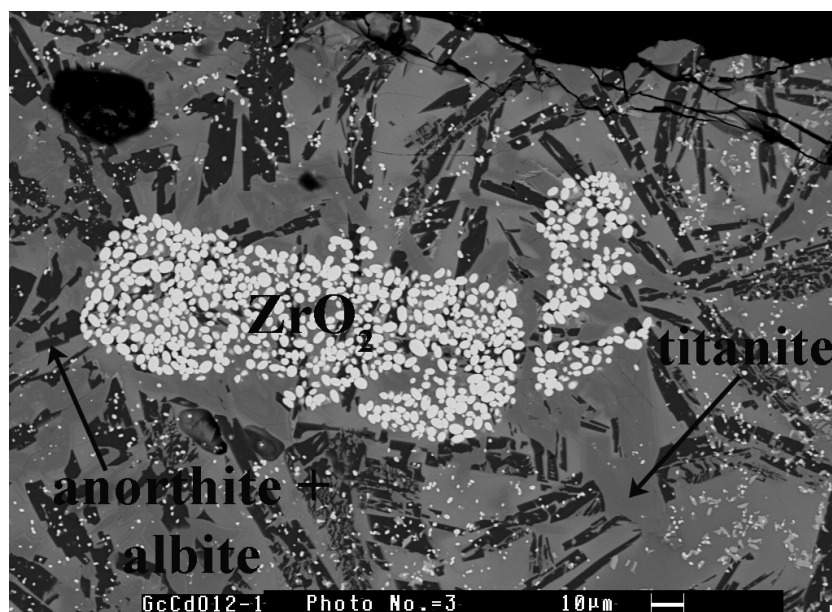


FIGURE 5.18 – Image MEB de la vitrocéramique GcZ8Cd

Afin de vérifier ces observations, nous avons calculé l'occupation en volume de telle ou telle phase minérale par analyse d'histogramme sur les images SEM (méthode expliquée dans le chapitre 3). Pour les échantillons avec 1 heure de nucléation,

la zirconolite représente environ 9-11 vol %, comme ce qu'ont observé Loiseau et al (2004 [8]), et environ 13-16 vol% pour la titanite. Par contre, pour les vitrocéramiques ayant des temps de nucléation de 2 heures, ces chiffres évoluent fortement, avec 1 vol% pour la zirconolite et 23-26 vol% pour la titanite.

A noter que l'échantillon GcZ12Cd-2, avec un temps de croissance deux fois plus grand (120 minutes) que celui de nucléation (60 minutes) présente sensiblement les mêmes abondances en phases cristallines que les vitrocéramiques ayant des temps similaires de 60 minutes pour les étapes de nucléation et de croissance (GcZ8Cd, GcZ12Cd-4, GcZ16Cd et GcZ20Cd).

Toutefois, comme attendu, des cristallites sont observés avec des tailles doublées en rapport avec des temps de croissance plus longs.

En se basant sur la vitrocéramique GcZ20Cd (dopée avec 20 poids% de  $CdO$ ) et avec des temps de nucléation et de croissance de 60 minutes. Nous avons une répartition surfacique d'environ 10 % pour la zirconolite et 14,5 % pour la titanite.

A partir de ces pourcentages surfaciques, nous faisons l'hypothèse que les % volumiques de ces phases sont égaux aux % surfaciques déterminés. Nous considérons en fait que les différents cristaux ont la même hauteur (ou profondeur) que le volume d'échantillon analysé (voir équation 5.3). Cette approximation est d'autant plus vraie, si nous considérons une petite zone analysée en surface. Par exemple, à 15 keV, la profondeur d'analyse est d'environ 4-5  $\mu\text{m}$  selon la nature de l'échantillon, rendant donc notre hypothèse valide. De plus, il nous faut faire l'hypothèse que la distribution en surface est identique à celle en volume.

$$\frac{Surface_{titanite} \times h}{Surface_{totale} \times h} = \frac{Volume_{titanite}}{Volume_{total}} \quad (5.3)$$

A partir du volume total de l'échantillon (pastille cylindrique de 0,5 cm de diamètre avec une hauteur de 0,2 cm), on peut donc en déduire le volume des cristaux de titanite et de zirconolite. Puis avec les densités de la titanite et de la zirconolite, nous pouvons remonter à la masse des cristaux de titanite et de zirconolite, comme indiqué dans la formule 5.4, avec  $V_{zirconolite} = \%Volume_{zirconolite} \times V_{total}$ .

$$m_{zirconolite} = \rho \times V_{zirconolite} \quad (5.4)$$

Les masses volumiques ont été recalculées pour la titanite et la zirconolite, en fonction des formules chimiques proposées plus-haut pour l'incorporation du cadmium au sein de ces deux cristaux, selon la formule 5.5. A noter que  $M$  est la masse molaire de la zirconolite ou de la titanite dopée en cadmium,  $V_{maille}$  est le volume d'une maille de titanite ou de zirconolite d'après les fiches ASTM (fiche ASTM 5390 pour la zirconolite et 4764 pour la titanite),  $Z$  est le nombre d'atomes présents dans une maille de titanite ou de zirconolite (8 pour la zirconolite et 4 pour la titanite)

$$\rho_{zirconolite} = \frac{Z \times M_{zirconolite}}{N_{avogadro} \times V_{maille}} \quad (5.5)$$

Nous pouvons remarquer que l'incorporation du cadmium change les masses volumiques des phases minérales, puisque la zirconolite voit sa masse volumique passer de 4,44 à 4,61  $g/cm^3$ , et la titanite de 3,52 à 3,98  $g/cm^3$ . Ce résultat est à prendre avec beaucoup de recul, vu que nous n'avons pas noté de décalage significatif sur les pics de bragg dans la diffraction de rayons X (annexe 6, où les positions des pics ont été déduit des spectres)

De ce fait, connaissant les masses des cristaux de titanite et de zirconolite dans l'échantillon entier (0,074 g pour la zirconolite et 0,092 g pour la titanite), nous pouvons connaître la quantité de cadmium incorporée dans ces deux phases minérales

au vu de leur composition en cadmium décrite plus haut (6,57 poids% de  $CdO$  dans la zirconolite et 5,85 poids% dans la titanite).

De ce fait, avec la masse totale de la vitrocéramique, et connaissant le dopage en  $CdO$  (15,08 poids% dans le verre initial, voir la table 5.10), nous pouvons estimer que environ 2,58% du poids de  $CdO$  présent dans la vitrocéramique est immobilisé dans la zirconolite et 2,84% du poids de  $CdO$  initial est incorporé dans la titanite.

Ce résultat préliminaire montre qu'environ 5,5 Poids% des éléments toxiques sont incorporés dans les cristaux au sein de vitrocéramiques. D'autres expériences doivent donc être menées afin d'augmenter ce taux d'incorporation dans ces cristaux, notamment en augmentant le nombre et la taille des cristaux en favorisant les conditions de diffusion solide des éléments polluants dans ces cristaux.

## 4 Vitrocéramiques dopées avec différents REFION

### 4.1 Synthèses des échantillons

Nous avons synthétisé plusieurs échantillons, soit en utilisant le REFION brut de Saint-Thibault des Vignes dopé ou non avec  $CdO$  (table 5.15); soit en fabriquant un REFION synthétique basé sur la composition moyenne de Vassilev (2006 [100]) que nous avons détaillé dans le chapitre 4 sur les REFION (composition présentée dans la table 5.16). Le  $CdO$  qui figure à 5,4 poids% remplace les LOI (Loss On Ignition) de l'étude de Vassilev (2006, [100]) afin d'avoir un REFION synthétique dopé avec suffisamment de métaux lourds pour mettre en évidence les tendances importantes. Comme expliqué dans le chapitre 4, nous avons choisi cette composition pour le REFION synthétique car cette composition est en fait moyennée sur plusieurs pays et permet une vision plus générale.

Les verres présentent des noms commençant pas « GZ » pour « Glass of Zirconolite », et les vitrocéramiques correspondantes présenteront le même nom à ceci près que ce sera « GcZ » pour « Glass-Ceramics of Zirconolite », le reste demeurant inchangé. A noter que « RES » désigne le REFION synthétique, précédé de sa concentration en poids% dans les vitrocéramiques.

Echantillons	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$ZrO_2$	$CaO$	$Na_2O$	REFION	$CdO$
GZ20RE	34,525	10,167	10,599	7,201	16,707	0,800	20,000	-
GZ18RE2Cd	34,525	10,167	10,599	7,201	16,707	0,800	18,000	2,000
GZ30RE	30,209	8,896	9,274	6,302	14,619	0,700	30,000	-
GZ27RE3Cd	30,209	8,896	9,274	6,302	14,619	0,700	27,000	3,000
GZ12RE18Cd	30,209	8,896	9,274	6,302	14,619	0,700	12,000	18,000
GZ40RE	25,894	7,625	7,950	5,401	12,530	0,600	40,000	-
GZ36RE4Cd	25,894	7,625	7,950	5,401	12,530	0,600	36,000	4,000

TABLE 5.15 – Composition en poids% des verres parents de vitrocéramiques de zirconolite synthétisés avec le REFION brut, dopé ou non avec  $CdO$

Dans le but d'accentuer les phénomènes d'immobilisation qui peuvent se produire, nous avons par moment dopé le REFION brut avec du cadmium (table 5.15).

Ainsi, GZ18RE2Cd, est en fait, un verre parent de zirconolite dopé à 20 poids% de REFION, lui-même dopé à 10 poids% de  $CdO$ , qui pourra être comparé à GZ20RE qui est dopé à 20 poids% de REFION.

De la même manière, GZ27RE3Cd, est un verre parent dopé à 30 poids% de REFION, lui-même dopé à 10 poids% de  $CdO$ , pour comparer avec GZ30RE (dopé avec 30 poids% de REFION).

L'échantillon GZ12RE18Cd, est dopé à 30 poids% de REFION dopé à 60 poids% de  $CdO$ , afin « d'exagérer » les comportements des différents cristaux au contact d'un REFION hautement toxique.

Les conditions de fusion sont celles décrites dans le chapitre 3, et nous avons appliqué des temps de nucléation (810 °C) et de croissance (1200 °C) de 60 minutes.

<b>Composés</b>	<b>Composition</b>	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$	$MnO_2$
REFIOM Synthétique	Poids%	47,370	24,700	7,120	0,710	2,130	0,070
	mol%	58,161	17,871	9,367	0,845	1,668	0,059
GZ30RES	Poids%	44,420	13,306	16,755	0,913	0,639	0,021
	mol%	51,484	11,137	20,807	1,026	0,472	0,017
GZ40RES	Poids%	44,843	17,506	15,376	0,884	0,852	0,028
	mol%	52,392	12,053	19,248	1,001	0,636	0,023
<b>Composés</b>	<b>Composition</b>	$TiO_2$	$ZrO_2$	$CdO$	$MgO$	$Fe_2O_3$	$P_2O_5$
REFIOM Synthétique	Poids%	1,020	-	5,490	1,930	8,950	0,510
	mol%	0,942	-	3,154	3,533	4,135	0,265
GZ30RES	Poids%	9,580	6,302	1,647	0,579	2,685	0,153
	mol%	8,353	3,562	0,985	1,000	1,171	0,760
GZ40RES	Poids%	8,358	5,401	2,196	0,772	3,580	0,204
	mol%	7,347	3,077	1,201	1,346	1,575	1,010

TABLE 5.16 – Compositions des verres parents de zirconolite synthétisés avec le REFIOM synthétique (de composition similaire à celle présentée par Vassilev et al, 2006 [100])

## 4.2 Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus avec les vitrocéramiques dopées en REFIOM sont beaucoup plus complexes. Toutefois, pour toutes les vitrocéramiques décrites ci-dessous, nous pouvons remarquer qu'il n'y a pas de trace d'anorthite ou d'albite contrairement aux mêmes vitrocéramiques dopées en plomb ou en cadmium.

En effet, la quantité de REFIOM influe fortement sur les cristaux formés. Pour les vitrocéramiques dopées à 20 poids% de REFIOM (GcZ20RE), ou à 20 poids% de REFIOM dopé à 10 poids% de  $CdO$  (GcZ18RE2Cd), nous obtenons des cristallites de titanite et des cristaux d'une phase minérale oxydée alumino-calcique à base de silicium et de titane entourés par une matrice vitreuse.

Pour les échantillons dopés à 30 poids% de REFIOM (GcZ30RE et GcZ27RE3Cd), nous retrouvons une matrice vitreuse dans laquelle apparait des cristallites de tita-



nite (identiques à ceux observés dans l'échantillon à 20 poids% de REFION), et des cristallites de zirconolite ( $CaZrTi_2O_7$ ).

Nous avons aussi synthétisé une vitrocéramique dopée avec 30 poids% de REFION synthétique (GcZ30RES). Au niveau des résultats, pour GcZ30RES, nous observons toujours des cristallites de zirconolite dans une matrice vitreuse de façon identique à GcZ30RE ou GcZ27RE3Cd. Par contre les cristallites de titanite présents dans GcZ30RE sont remplacés par une phase minérale calcique riche en silicium.

Les différences observées ne semblent pas provenir de la teneur en  $CdO$ , puisque GcZ27RE3Cd en contient 3 poids%, GcZ30RE une quantité infime (de l'ordre du ppm, voir les analyses du REFION dans le chapitre 4), et GcZ30RES en contient environ 1,65 poids%, ce qui situe ce dernier échantillon en position médiane. Par contre, les différences majeurs de composition entre GcZ30RE (ou GcZ27RE3Cd) et GcZ30RES se concentrent dans les teneurs en silicium (44 poids% au lieu de 30 poids% environ dans GcZ30RE), ce qui peut expliquer la disparition de la titanite (présente dans GcZ30RE et GcZ27RE3Cd) au profit d'une phase minérale beaucoup plus riche en silicium présente dans GcZ30RES (tables 5.15 et 5.16).

Pour GcZ40RE et Gc36RE4Cd, nous retrouvons une matrice vitreuse dans laquelle coexistent des cristallites de zirconolite très riche en zirconium ( $CaZr_2TiO_7$ ) et  $CaTiO_3$ . Contrairement à ce que nous avons pu observer pour les vitrocéramiques dopées à 30 poids%, cette fois-ci nous observons les mêmes résultats pour les vitrocéramiques dopées à 40 poids% de REFION ou de REFION synthétique.

Toutefois comme le pourcentage de dopage en  $CdO$  est très faible, nous avons donc synthétisé GcZ12RE18Cd en dopant plus largement le REFION, afin d'accroître les réactions chimiques au contact d'un métal lourd (composition dans la table 5.15).

Contrairement à ce que nous avons observé dans GcZ30RE (et GcZ27RE3Cd) nous ne retrouvons que des grains de  $ZrO_2$  et des cristallites d'une phase calcique

riche en zirconium et en titane (caractérisée par son spectre et son analyse EDX dans la figure 5.19 et dans la table 5.17), dans une matrice vitreuse. Le cadmium présent en grande quantité dans cette vitrocéramique est présent dans cette phase minérale à hauteur de presque 6 poids% de  $CdO$ .

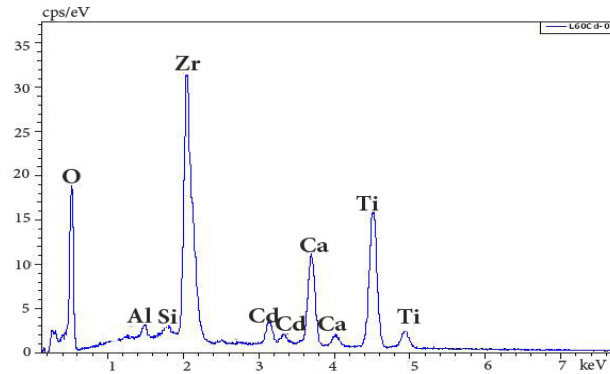


FIGURE 5.19 – Spectre EDX d'une phase minérale de GcZ12RE18Cd incorporant du cadmium

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Zr	30,70	10,94	$ZrO_2$	41,47
Na	0,09	0,13	$Na_2O$	0,12
Cd	5,06	1,46	$CdO$	5,78
Ti	22,94	15,58	$TiO_2$	38,27
Mg	0,14	0,18	$MgO$	0,22
Al	0,53	0,64	$Al_2O_3$	1,01
Si	0,14	0,16	$SiO_2$	0,30
Ca	9,16	7,43	$CaO$	12,82
O	31,23	63,47	-	-

TABLE 5.17 – Analyse EDX de la phase minérale de GcZ12RE18Cd incorporant du  $CdO$

Les résultats obtenus dans le cas d'échantillons synthétisés avec du REFION brut ou synthétique sont contrastés et difficiles à interpréter. Le taux initial de REFION

est un facteur essentiel, ainsi que son taux de dopage en éléments toxiques.

Nous pouvons remarquer cependant que dans le cas de REFION fortement dopé en éléments toxiques, de nouvelles phases peuvent se former. Par exemple, pour  $GcZ_{12}RE_{18}Cd$ , une nouvelle phase minérale occupant 7% environ de la surface de l'échantillon (analyse d'images MEB par histogramme expliqué dans le chapitre 3), apparaît incorporant du cadmium. Si nous considérons plusieurs hypothèses détaillées plus haut, nous pouvons considérer que cette phase minérale représente 7% du volume de notre vitrocéramique.

## 5 Conclusion

Nous avons synthétisé plusieurs vitrocéramiques de zirconolite dopées avec du plomb et du cadmium. Les échantillons synthétisés sont relativement semblables entre eux, et ils présentent les mêmes phases minérales au sein d'une matrice vitreuse :

- Des cristallites de zirconolite, présentant par endroits des formes « étoilées. »
- Des gros cristaux de titanite très anguleux.
- Des baguettes noires, qui sont en fait une solution solide d'anorthite et d'albite, probablement due à un phénomène de corrosion de surface, n'incorporant ni de plomb, ni de cadmium.

Nous n'avons trouvé aucune trace d'immobilisation du plomb dans la titanite ou la zirconolite. A l'inverse,  $CdO$  peut être incorporé dans la zirconolite jusqu'à 6,5 poids % et dans la titanite jusqu'à environ 6 poids%. Cette incorporation pourrait se faire sans modification de la structure de la titanite ou de la zirconolite (d'après les données de diffraction des rayons X), et nous avons supposé, avec les analyses EDX, que le cadmium est incorporé dans le site du calcium.

Pour les vitrocéramiques dopées au cadmium, des temps de nucléation plus longs entraînent une diminution du nombre de cristallites de zirconolite accompagné d'une augmentation de cristaux de titanite et de grains de  $ZrO_2$ . A l'inverse, des temps de croissance plus long aboutissent à des cristallites plus grosses.

Pour les vitrocéramiques dopées au plomb, à des temps de nucléation plus longs correspond un nombre plus élevé de cristallites de titanite ou de zirconolite. Par contre à des temps de croissances plus long ne correspond aucun changement de la taille des cristallites.

Ainsi, le nombre de cristallites et leurs tailles ne semblent pas être les mêmes suivant l'élément toxique contenu dans les vitrocéramiques.

Du point de vue de l'immobilisation du cadmium, l'incorporation au sein de la titanite est un résultat encourageant puisque la quantité initiale de cadmium dans les vitrocéramiques ne semble pas avoir d'influence sur la quantité immobilisée de  $CdO$  au sein de cette phase minérale. Pour la zirconolite, par contre, au vu des coefficients de partage entre zirconolite et matrice vitreuse, la probabilité de doper les cristallites diminue avec la concentration initiale de  $CdO$ , ce qui peut être encourageant pour l'immobilisation des REFIOM, vu leur relativement faible concentration en cadmium (environ 150 ppm de Cd) comparé aux échantillons synthétisés durant cette étude.

Ainsi, nous pouvons dire que les cristallites de zirconolite et de titanite dans les vitrocéramiques constituent deux matrices possibles de stockage pour le cadmium (pas pour le plomb).

En ce qui concerne les vitrocéramiques synthétisées avec le REFIOM (brut, dopé ou synthétique), les résultats sont beaucoup plus complexes à analyser, et diffèrent grandement selon la nature et la quantité de REFIOM dans les vitrocéramiques.

Un résultat intéressant consiste en l'apparition d'une phase minérale non identi-

fiée à ce jour permettant l'incorporation du cadmium, quand celui-ci est fortement présent dans la composition initiale.

De plus, nous avons pu observer que la zirconolite et la titanite ne se forment pas à chaque fois, en fonction de la quantité et de la nature du REFIONM ajouté.

# Vitrocéramiques à base de diopside



# Chapitre 6

## Vitrocéramiques à base de diopside

Dans ce chapitre, nous étudions le diopside comme minéral possible pour l'immobilisation d'éléments toxiques, vu que c'est un minéral calcique qui offre de nombreux avantages dans l'incorporation de métaux lourds, comme sa flexibilité chimique, détaillée dans le chapitre 2.

### 1 Méthodologie

#### 1.1 Etudes antérieures

Afin d'étudier le diopside comme matrice possible d'immobilisation de métaux lourds, nous nous sommes inspirés des travaux de Barbieri et al (2002 [11]). Cette équipe a synthétisé des verres et vitrocéramiques dopés à 2 poids% de REFIOM, et ont bien obtenu des cristallites de diopside. Cette équipe a étudié les conditions optimales de nucléation et de croissance du diopside, et ont conclu à une température de 750 °C pendant 60 minutes pour la nucléation et 910 °C pendant 15 ou 45 minutes. Afin d'être certains des cristallites avec des tailles relativement importante, nous avons choisi d'augmenter la température de croissance à 1000 °C, et de fixer les temps de traitements thermiques à 90 minutes. En effet, Barbieri et al (2002 [11]),



ont obtenu des cristallites de taille d'environ  $3 \mu\text{m}$  et nous souhaitons synthétiser des cristaux plus gros dans cette étude afin de faciliter les observations au MEB et à la microsonde.

Pour étudier l'incorporation du plomb et du cadmium dans le diopside, nous sommes partis de la composition de verres « neutres » de Barbieri et al (2002 [11]), c'est-à-dire sans les 2 poids% de REFIOM qu'ils ont incorporés dans leurs échantillons dont la composition est donnée dans la table 6.1. C'est à cette composition que nous ajouterons les différentes quantités de plomb ou de cadmium.

<b>Composition</b>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>
Poids%	53,000	9,000	14,000	24,000
Mol%	48,600	4,900	13,700	32,800

TABLE 6.1 – Composition du verre parent GDtem pour la vitrocéramique de diopside témoin

Comme nous l'avons détaillée dans le chapitre 3, la fusion des verres parents se fait à  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  durant 20 minutes, avec un mélange d'oxydes sous formes de pastilles, afin de minimiser les pertes par volatilisation. Les mélanges initiaux d'oxydes ont été préparés pour des échantillons de 2g.

Une autre équipe (Qian et al, 2006 [80]) a réalisé des synthèses de vitrocéramiques à base de diopside, mais nous n'avons pas pu appliquer leur méthodologie, notamment parce que leurs compositions sont très riches en REFIOM. Leurs compositions sont très faibles en silicium et magnésium et dépourvues de calcium. Ils partent du principe que Ca, Si, Mg sont apportés par le REFIOM.

## 1.2 Echantillons témoins

### 1. Verre et vitrocéramique de diopside sans aucun dopant

Dans le but de pouvoir comparer les phénomènes qui apparaissent dans les vitrocéramiques dopées au plomb et en cadmium, nous avons synthétisé un verre (GDtem avec GD pour « Glass-Ceramic ») et une vitrocéramique (GcDtem) sans aucun dopant (composition de Barbieri et al, 2002 [11], sans les 2 poids% de REFIOM, ramenée sur 100%) dont la composition est donnée dans la table 6.1.

La perte massique constatée lors de la fusion du verre est négligeable (-0,005 poids%), ce qui semble dû à l'absence de métaux lourds.

Sur la vitrocéramique GcDtem, on retrouve une matrice vitreuse avec des plages de diopside riche en aluminium. Il n'y a pas de phases minérales « secondaires ». La matrice autour des cristallites de diopside apparaît beaucoup plus foncée, sans doute du fait d'un appauvrissement en aluminium immobilisé par les cristallites de diopside (voir la figure 6.1).

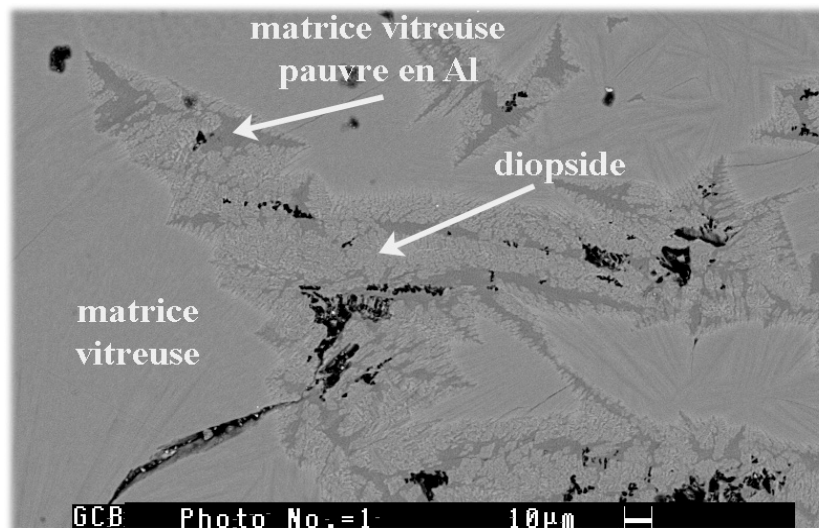


FIGURE 6.1 – Image MEB en électrons rétrodiffusés de GcDtem

Le diopside est riche en aluminium. Le spectre et l'analyse EDX caractéristiques de ce diopside sont présentés respectivement dans la figure 6.2 et dans la table 6.2.

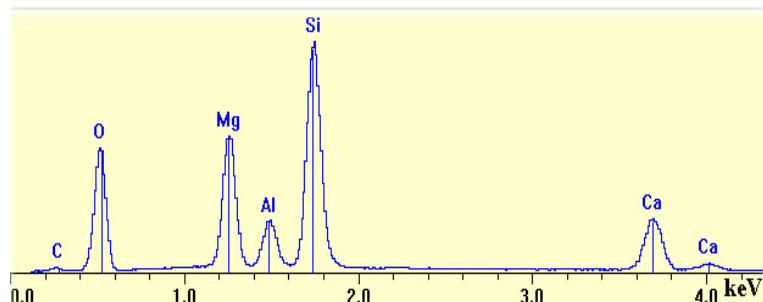
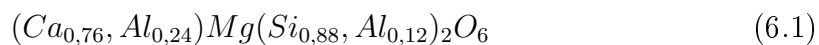


FIGURE 6.2 – Spectre EDX du diopside riche en aluminium contenu dans la vitrocéramique témoin, GcDtem

Elément	Poids%	At%	Oxyde	Composition Poids%
Al	5,32	4,15	$Al_2O_3$	10,05
Si	25,28	18,93	$SiO_2$	54,08
Ca	11,20	6,88	$CaO$	15,67
Mg	12,18	10,54	$MgO$	20,20
O	46,02	59,50	-	-

TABLE 6.2 – Analyse EDX du diopside riche en aluminium contenu dans la vitrocéramique témoin, GcDtem

Nous proposons la formule chimique suivante pour le diopside riche en aluminium :



## 2. Verre et vitrocéramique de diopside dopés avec un REFIOM synthétique

Dans le but de compléter nos observations, nous avons synthétisé un verre et une vitrocéramique de diopside dopé à 12 poids% de REFIOM synthétique (GD12RES,

« RES » pour REFION Synthétique suivant la composition de Vassilev et al (2002 [100]), détaillée dans le chapitre 4). Ces échantillons sont utilisés comme « deuxièmes échantillons témoins », étant donné que ce REFION est faiblement dopé en  $CdO$  et pas du tout en plomb.

<b>Composition</b>	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$	$MnO_2$
Poids%	52,324	10,885	13,174	0,085	0,256	0,008
Mol%	49,472	6,065	13,346	0,078	0,154	0,005
<b>Composition</b>	$TiO_2$	$CdO$	$MgO$	$Fe_2O_3$	$P_2O_5$	
Poids%	0,122	0,659	21,352	1,074	0,061	
Mol%	0,087	0,292	30,095	0,382	0,024	

TABLE 6.3 – Composition du verre parent GD12RES dopé à 12 poids% de REFION synthétique

Les conditions expérimentales sont inchangées, pour tout ce qui concerne la fusion et les traitements thermiques de dévitrification.

Les faibles quantités de  $CdO$  augmentent les pertes massiques durant la fusion, vu que nous avons perdu 3,467 poids% (annexe 4), ce qui est dû à la volatilisation des éléments toxiques (même en faible quantité).

Nous ne présentons pas les images MEB qui sont identiques à celle obtenues sur GcDtem, avec une matrice vitreuse et des cristallites très petites de diopside à l'intérieur.

De même, le diopside obtenu est très riche en aluminium, tandis que la matrice environnante est au contraire pauvre en aluminium (idem à GcDtem), faisant apparaître le diopside en gris clair dans une matrice beaucoup plus foncée (figure 6.1).

## 2 Vitrocéramiques dopées au plomb

### 2.1 Synthèses des échantillons

Le protocole expérimental est le même que celui des échantillons témoins, qui est expliqué plus haut et dans le chapitre 3. Tous les échantillons sont détaillés dans la table 6.4. Les échantillons dopés avec  $PbO_2$  (GD12PB2 et GD16Pb2), ne sont pas exactement dopés à 12 et 16 poids% en dépit de leur nom. En effet, nous avons rajouté de l' $Al_2O_3$  en même quantité que  $PbO_2$  afin de compenser les charges dans l'hypothèse d'une incorporation de  $Pb^{4+}$  dans le site de  $Ca^{2+}$ , ceci faisant baisser la teneur en poids% de  $PbO_2$  (table 6.4).

Les verres parents sont nommés avec GD pour « Glass of Diopside » avec 12 ou 16 poids% de  $PbO$  (Pb) ou de  $PbO_2$  (Pb2). Dans les résultats expérimentaux, les vitrocéramiques garderont les mêmes noms excepté GcD pour « Glass-ceramics of Diopside » à la place de GD.

Echantillon	Composition	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$PbO$
GB12Pb	Poids%	46,640	7,920	12,320	21,120	12,000
	mol%	47,005	4,704	13,320	31,731	3,256
GB16Pb	Poids%	44,520	7,560	11,760	20,160	16,000
	mol%	46,406	4,643	13,134	31,327	4,490
Echantillon	Composition	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$PbO_2$
GD12Pb2	Poids%	44,306	12,387	11,720	20,152	11,435
	mol%	45,306	7,519	12,936	30,946	2,959
GD16Pb2	Poids%	41,694	13,477	10,997	18,858	14,974
	mol%	44,691	8,513	12,630	30,134	4,032

TABLE 6.4 – Composition des différents verres synthétisés pour les vitrocéramiques de diopside dopées en  $PbO$  et  $PbO_2$

## 2.2 Résultats expérimentaux

### A. Echantillon dopés avec $PbO$

#### Verres

Les pertes massiques sont assez faibles lors de la fusion des verres parents, et elles vont de 4,15 poids% pour GD12Pb à 5,07 poids% pour GD16Pb (poids total des échantillons). Les verres sont incolores et transparents.

La table 6.5 présente les différences de compositions en  $PbO$  constatées entre les mélange d'oxydes (avant la fusion) et les verres parents obtenus (après fusion, analyses EDX).

Verre	Poids % de $PbO$ avant fusion	Poids % de $PbO$ après fusion	$\Delta$ poids% après fusion
GD12Pb	12 %	10,67 %	11,08 %
GD16Pb	16 %	14,79 %	7,56 %

TABLE 6.5 – Teneurs en plomb des verres parents de diopside

#### Vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont blanches et opaques, et les pertes de masses (vitrocéramiques entières) sont négligeables, et sont de l'ordre de -0,06 (GcD12Pb) ou -0,47 poids% (GcD16Pb).

Les deux vitrocéramiques présentent les mêmes phases minérales, comme illustré sur la figure 6.3. On y retrouve une matrice vitreuse qui apparaît en gris clair, de l'anorthite en noir, des grains de diopside en gris foncé de forme ovale et une nouvelle phase minérale qui apparaît en blanc (désignée par NPDPb) et qui occupe environ 20 vol% des vitrocéramiques (estimation sur image MEB, par analyse d'histogrammes détaillée dans le chapitre 3, pour GcD12Pb et GcD16Pb).

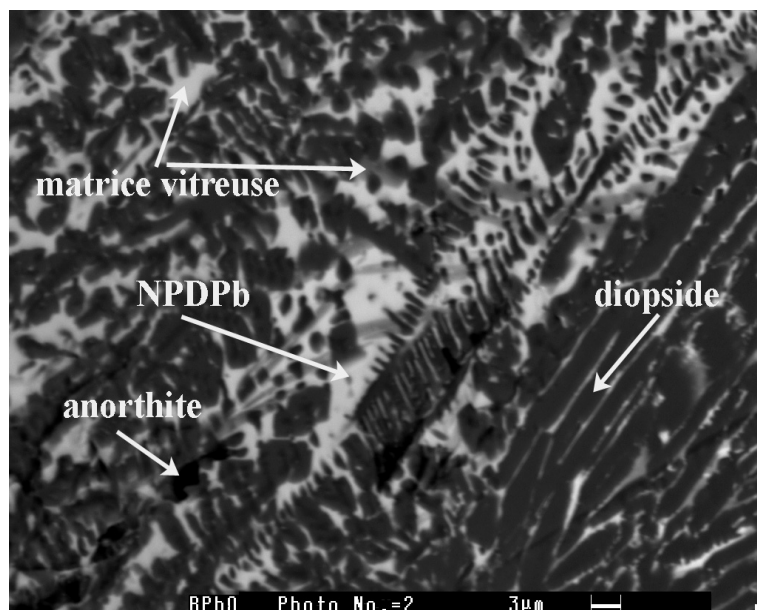


FIGURE 6.3 – Image MEB d'une vitrocéramique de diopside dopée avec  $PbO$ , GcD12Pb

Cette nouvelle phase minérale est très riche en plomb, comme l'illustre le spectre et l'analyse EDX (figure 6.4 et table 6.6) avec un taux maximum d'environ 67 poids% de  $PbO$  dans la vitrocéramique GcD16Pb.

Cette phase nouvelle NPDPb est aussi présente dans GcD12Pb comme l'illustre la figure 6.3, mais avec moins de  $PbO$ , puisqu'elle en contient que 57 poids%. A noter que les rapports restent identiques entre Si, Ca, Al et O dans NPDPb dans les deux vitrocéramiques.

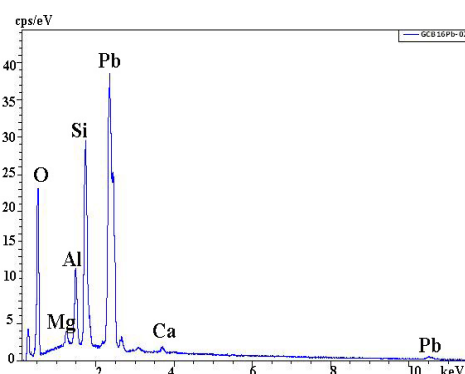


FIGURE 6.4 – Spectre EDX d'une nouvelle phase riche en plomb, NPDPb dans GcD16Pb

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Al	3,86	6,88	$Al_2O_3$	6,51
Si	10,73	17,35	$SiO_2$	22,96
Mg	0,74	1,38	$MgO$	1,09
Pb	62,75	13,75	$PbO$	67,60
O	21,26	60,29	-	-

TABLE 6.6 – Analyse EDX d’une nouvelle phase riche en plomb, NPDPb, dans GcD16Pb

Sur le cliché de diffraction, sur la figure 6.5, nous apercevons très clairement des pics de diffraction qui n’appartiennent ni au diopside, ni à l’anorthite (marqués avec une \* sur le cliché). Nous proposons donc d’attribuer ces pics à NPDPb : ces pics sont présentés dans la table 6.7.

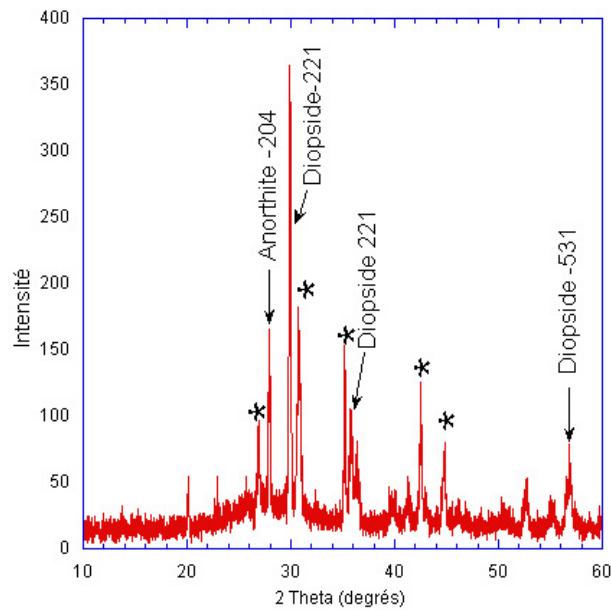


FIGURE 6.5 – Cliché de diffraction de rayons X sur GcD12Pb



$2\theta$ (°)	$I/I_0$
30,75	100
35,17	95
42,5	64
26,9	61
44,77	43

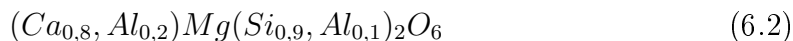
TABLE 6.7 – Pics de diffraction de NPDPb

Le diopside est très présent dans nos vitrocéramiques avec des cristallites allongés d'une taille de  $10 \times 3 \mu\text{m}$ . Le diopside obtenu présente comme attendu des cristaux plus grand que ceux synthétisés par Barbieri et al (2002, [11]) du fait d'une plus grande durée du palier de croissance à plus haute température.

Par contre, nous avons augmenté la durée du palier de nucléation (90 minutes au lieu de 60 minutes pour Barbieri et al, 2002 [11]), ce qui n'a pas eu d'impact sur le nombre de cristallites formés. En effet, la densité des cristallites dans leurs échantillons est d'environ  $8,4 \times 10^6$  par  $\text{cm}^2$ . Aux erreurs de mesures près, nous obtenons une densité légèrement plus élevée, d'environ  $10 \times 10^6$  par  $\text{cm}^2$  (dénombrement direct sur des images MEB avec un fort grossissement).

Nous présentons un spectre et une analyse EDX sur la figure 6.6 et dans la table 6.8, où nous observons que le diopside est riche en aluminium, et n'incorpore pas du tout de plomb. Le diopside ne semble donc pas être un minéral pour le confinement du plomb.

En moyennant les analyses obtenues, et en supposant que l'aluminium s'incorpore dans le site du calcium, étant donné que toutes les analyses effectuées présentent un appauvrissement en calcium, nous proposons l'écriture chimique suivante :



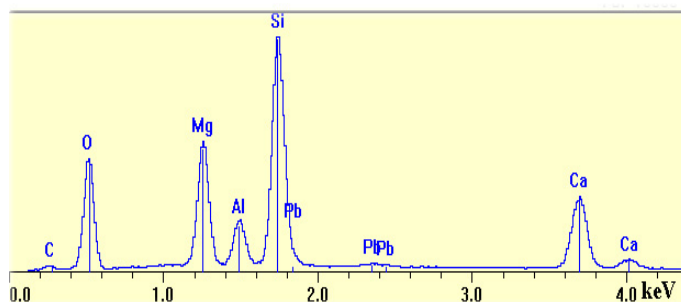


FIGURE 6.6 – Spectre EDX du diopside n'incorporant pas de plomb, GcD12Pb

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Al	4,76	3,79	$Al_2O_3$	9,00
Si	24,21	18,52	$SiO_2$	51,78
Ca	14,52	7,79	$CaO$	20,32
Mg	10,86	9,60	$MgO$	18,01
Pb	0,83	0,09	$PbO$	0,90
O	44,82	60,21	-	-

TABLE 6.8 – Analyse EDX de diopside n'incorporant pas de plomb, GcD12Pb

Comme nous pouvons le voir sur la cliché de diffraction (figure 6.5 plus haut, et annexe 7), où les pics de Bragg ne semblent pas subir de décalage, le diopside ne voit pas sa structure modifiée. L'incorporation de l'aluminium n'entraîne donc pas de modification significative de sa structure.

L'anorthite est présente dans les deux vitrocéramiques et n'incorpore pas de plomb. Seule la raie 100 de l'anorthite est apparente dans le cliché de diffraction. La formation de l'anorthite est en général dans ce genre d'expérience plutôt localisée en surface de l'échantillon par des processus assimilables à la corrosion.

La matrice vitreuse est faiblement présente (cristallisation très importante) et présente des disparités de composition selon les points d'analyses. En effet elle possède

des appauvrissement en plomb à proximité des cristaux de NPDPb (elle contient environ 6 poids% de  $PbO$ ), et au contraire un enrichissement en plomb à coté des cristallites de diopside (avec environ 32 poids% de  $PbO$  pour la matrice).

## B. Echantillon dopés avec $PbO_2$

### Verres

Les verres parents obtenus sont totalement incolores et transparents (comme pour les échantillons dopés en  $PbO$ ).

Comme pour chaque verre parent synthétisé dopé avec un métal lourd, nous constatons cependant une diminution du dopage entre le mélange d'oxyde initial et le verre après fusion (table 6.9). En observant les teneurs des verres après fusion, on constate que les vitrocéramiques dopées avec  $PbO_2$  présentent une beaucoup plus grande volatilisation du plomb que celles dopées avec  $PbO$  (tables 6.5 et 6.9).

Verre	Poids % de $PbO_2$ avant fusion	Poids % de $PbO_2$ après fusion	$\Delta$ poids% après fusion
GD12Pb2	12 %	7,45 %	37,92 %
GD16Pb2	16 %	13,71 %	14,31 %

TABLE 6.9 – Teneurs en plomb des verres parents de diopside

### Vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont d'aspect semblable à celles décrites précédemment (blanches et opaques), avec des pertes de masses négligeables (inférieures à 0,17 poids%, annexe 3).

GcD12Pb2 et GcD16Pb2 sont semblables au microscope électronique, et présentent les mêmes phases minérales (figure 6.7). Nous pouvons donc y retrouver une matrice vitreuse contenant des grains de diopside en gris foncé, de l'albite (en noir), et de grandes plages claires. Comme pour GcD12Pb et GcD16Pb, il y a formation

d'une nouvelle phase très blanche sur les images en électrons rétrodiffusés, et donc très riche en éléments lourds, qui couvre environ 20 vol% de nos vitrocéramiques (pour GcD12Pb2 et GcD16Pb2, taux similaire à celui observé dans les vitrocéramiques dopées avec  $PbO$ ).

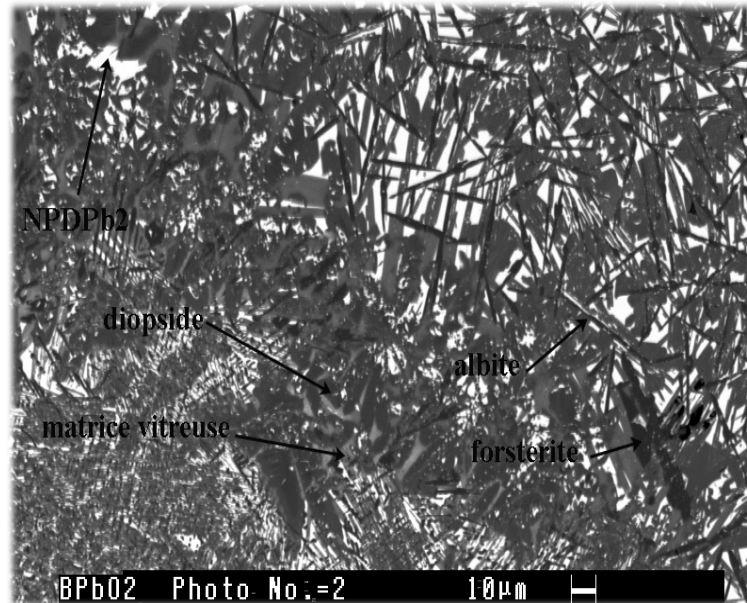


FIGURE 6.7 – Image MEB d'une vitrocéramique de diopside dopée à  $PbO_2$ , GcD12Pb2

Cette nouvelle phase minérale, NPDPb2, est très riche en plomb, comme l'illustre le spectre et l'analyse EDX (figure 6.8 et table 6.10).

De manière tout à fait analogue à ce qui se produisait dans les vitrocéramiques dopées avec  $PbO$ , cette nouvelle phase NPDPb2 est présente dans les deux vitrocéramiques GcD16Pb2 et GcD12Pb2, mais avec moins de  $PbO_2$  dans cette dernière. En effet, dans GcD12Pb2, elle ne contient que environ 45 poids% (environ 55 poids% dans GcD16Pb2), toutefois, les différents rapports entre les oxydes  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  et  $Al_2O_3$  restent constant entre eux que ce soit dans GcD12Pb2 ou dans GcD16Pb2.

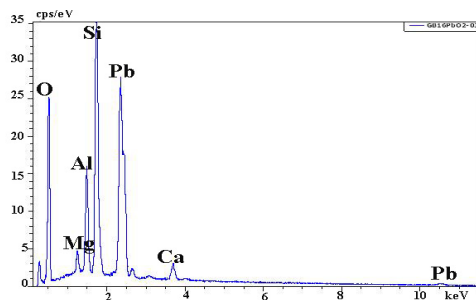


FIGURE 6.8 – Spectre EDX d’une nouvelle phase riche en plomb, NPDPb2 dans GcD16Pb2

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Al	46,85	7,75	$Al_2O_3$	10,00
Si	14,55	17,76	$SiO_2$	31,13
Mg	1,05	1,48	$MgO$	1,74
Pb	46,85	7,75	$PbO_2$	54,08
O	30,08	64,43	-	-

TABLE 6.10 – Analyse EDX d’une nouvelle phase riche en plomb, NPDPb2, dans GcD16Pb2

Nous pouvons noter que cette phase nouvelle NPDPb2 incorpore moins de plomb que dans le cas de la nouvelle phase observée dans la vitrocéramique dopée en  $PbO$ . De plus, et sans doute en conséquence, elle présente plus de  $SiO_2$  et plus de  $Al_2O_3$ . La stœchiométrie de cette nouvelle phase pourrait se rapprocher de l’alamosite aluminée  $(Pb, Al)(Si, Al)O_3$ , mais d’autres analyses sont nécessaires pour précisément déterminer la formule chimique de cette phase.

D’autre part, il est difficile de conclure sur la valence finale du plomb dans cette nouvelle phase. Nous sommes partis de Pb chargé 4+ mais il est possible que les synthèses à haute température aient été réalisées dans des conditions plutôt réductrices et conduire alors à la formation de  $Pb^{2+}$ . D’autres études sont donc nécessaires pour conclure sur la valence du plomb dans les vitrocéramiques.

La figure 6.9 représente le cliché de diffraction de rayons X sur lequel nous apercevons très clairement des pics de diffraction qui n’appartiennent ni au diopside, ni à

l'anorthite ou à la forsterite (pics marqués d'une \* sur le cliché). De façon similaire aux vitrocéramiques dopées avec  $PbO$ , nous proposons que ces pics non identifiés soient attribués à cette nouvelle phase riche en  $PbO_2$  (NPDPb2) observée en microscopie électronique (voir la table 6.11).

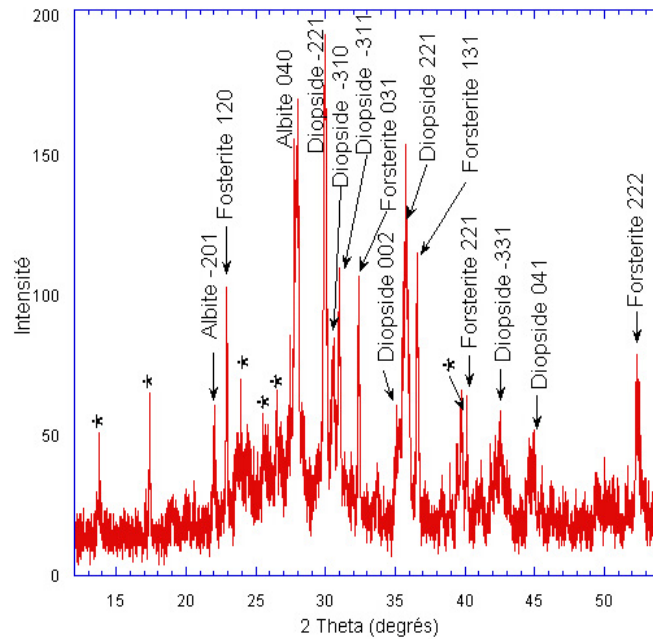


FIGURE 6.9 – Cliché de diffraction de rayons X sur GcD12Pb2

$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$I/I_0$
27,82	100
23,99	74
26,49	43
25,53	42
13,79	36
39,45	34
17,45	26

TABLE 6.11 – Pics de diffraction de NPDPb2

Le diopside, en gris foncé sur la figure 6.7, présente un aspect beaucoup moins régulier dans GcD12Pb2 et GcD16Pb2 que dans GcD12Pb et GcD16Pb. Les grains

sont de formes très diverses, avec des tailles très irrégulières, rendant très difficile l'estimation du nombre de grains au  $cm^2$ . L'impact des changements des durées des paliers thermiques et de la température de l'étape de croissance est alors beaucoup plus difficile à déterminer que dans les vitrocéramiques précédemment décrites (dopées en  $PbO$ ).

La figure 6.10 et la table 6.12 montrent le spectre et l'analyse EDX d'un gros grain de diopside de  $GcD16Pb2$ , où nous pouvons constater que le diopside est de façon analogue à  $GcD12Pb$  et  $GcD16Pb$  sans plomb et riche en aluminium. Le diopside ne constitue donc pas un minéral hôte pour  $Pb^{4+}$  et pour  $Pb^{2+}$  dans les vitrocéramiques synthétisées dans cette étude.

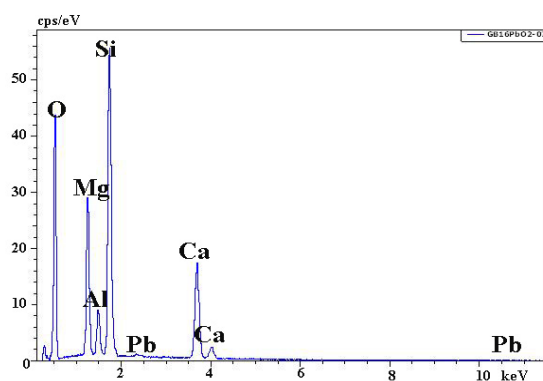
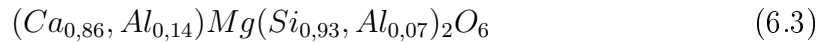


FIGURE 6.10 – Spectre EDX du diopside n'incorporant pas de plomb,  $GcD16Pb2$

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Al	3,33	2,69	$Al_2O_3$	6,30
Si	23,59	18,28	$SiO_2$	50,46
Ca	17,50	8,50	$CaO$	24,48
Mg	10,70	9,58	$MgO$	17,75
Pb	0,88	0,09	$PbO_2$	1,01
O	44,00	59,86	-	-

TABLE 6.12 – Analyse EDX de diopside n'incorporant pas de plomb,  $GcD16Pb2$

Toutes les analyses effectuées sur des grains de diopside au sein de GcD12Pb2 et GcD16Pb2, présentent des déficits en calcium. Nous pouvons supposer que l'aluminium peut être incorporé dans le diopside dans les sites du calcium et du silicium, nous pouvons donc proposer la formule chimique suivante du diopside dans la vitrocéramique GcD16Pb2.



Cette formule se base sur une moyenne d'analyses effectuées sur des grains de diopside assez gros pour avoir une poire d'analyse couvrant essentiellement les grains de diopside.

De plus, le cliché de diffraction (figure 6.9 et annexe 8), montre des pics de Bragg du diopside aux positions  $2\theta$  attendues : ainsi l'incorporation de l'aluminium ne semble pas entraîner pas de modifications structurales significatives.

Sur GcD12Pb2 et Gc16Pb2, nous apercevons une phase minérale qui était absente des vitrocéramiques dopées avec  $PbO$  (plages noires sur la figure 6.7). Avec les analyses réalisées au MEB et à la microsonde, nous constatons qu'il s'agit de forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ), dont nous présentons le spectre et l'analyse EDX sur la figure 6.11 et dans la table 6.13.

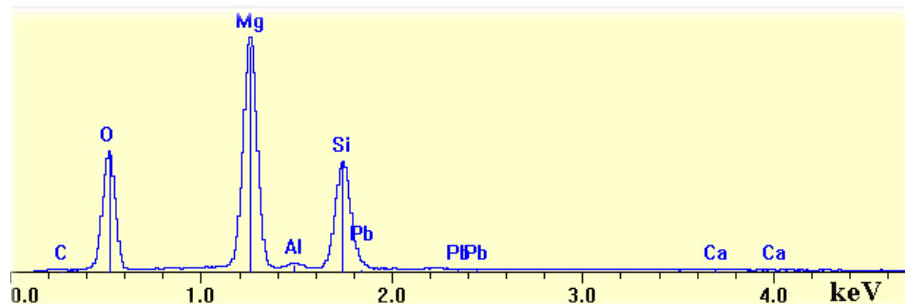


FIGURE 6.11 – Spectre EDX de forsterite, GcD12Pb2



<b>Element</b>	<b>Poids%</b>	<b>At%</b>	<b>Oxyde</b>	<b>Oxyde Poids%</b>
Al	1,04	0,78	$Al_2O_3$	1,97
Si	20,82	14,93	$SiO_2$	44,54
Ca	0,34	0,17	$CaO$	0,47
Mg	31,94	26,46	$MgO$	52,97
Pb	0,05	0,00	$PbO_2$	0,05
O	45,81	57,66	-	-

TABLE 6.13 – Analyse EDX de fosterite, GcD12Pb2

Nous avons également avec la diffraction de rayons X, la confirmation qu'il s'agit de forsterite, puisque nous retrouvons 5 pics de Bragg correspondant à ce minéral (dont la raie 100).

L'albite est présente dans GcD12Pb2 et GcD16Pb2 (figure 6.7), et apparait sur le cliché de diffraction avec 3 pics bien identifiables (dont la raie 100). Vu le niveau de gris de cette phase minérale observé en électrons rétrodiffusés, nous pouvons penser que l'albite n'incorpore pas de plomb. De plus, il est plutôt attendu que l'albite se forme par des processus de corrosion de surface.

Comme dans toutes les vitrocéramiques précédemment décrites (chapitre 5 et 6), la matrice vitreuse présente des variations de compositions selon la localisation des points d'analyse.

Il est utile de souligner, que la matrice vitreuse est faiblement présente dans les vitrocéramiques GcD12Pb2 et GcD16Pb2, et que la cristallisation est très importante, ce qui est identique aux observations sur GcD12Pb et GcD16Pb.

Nous pouvons noter que comme il y a une forte cristallisation dans ces vitrocéramiques, le concept de « double barrière » est un peu limité. Il peut être intéressant d'envisager des synthèses de vitrocéramiques avec des temps de nucléation plus faible afin de diminuer le nombre de cristallites.

### 3 Vitrocéramiques dopées au cadmium

#### 3.1 Synthèses des échantillons

La méthodologie des échantillons de diopside dopés en cadmium est exactement la même que celle appliquée pour ceux dopés au plomb, expliquée plus-haut et dans le chapitre sur les méthodes expérimentales.

Dans la table 6.14, figurent les échantillons synthétisés, qui sont directement liés aux vitrocéramiques de diopside dopées au plomb, vu que les proportions d'éléments dopants sont identiques.

A noter aussi que nous avons synthétisé un échantillon dopé avec 12 poids% de *CdO* et de *PbO*, afin de connaître le comportement des différentes phases minérales dans les vitrocéramiques au contact de deux métaux lourds en fortes quantités.

Echantillon	Composition	<i>SiO</i> <sub>2</sub>	<i>Al</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>CdO</i>	<i>PbO</i>
GB12Cd	Poids%	46,640	7,920	12,320	21,120	12,000	-
	mol%	45,902	4,593	12,992	30,987	5,526	-
GB16Cd	Poids%	44,526	7,560	11,760	20,160	16,000	-
	mol%	44,917	4,497	12,712	30,321	7,553	-
GB12Cd12Pb	Poids%	40,280	6,840	10,640	18,240	12,000	12,000
	mol%	43,972	4,362	12,415	29,670	6,093	3,488

TABLE 6.14 – Composition des différents verres parents synthétisés pour les vitrocéramiques de diopside dopées en *CdO*

Nous rappelons juste, que les traitements thermiques appliqués sont :

- Nucléation : 750 °C pendant 90 minutes
- Croissance : 1000 °C pendant 90 minutes

La nomenclature appliquée pour nommer les verres et vitrocéramiques est identique à celle décrite pour les échantillons dopés au plomb. Ainsi, les verres sont désignés par GD pour « Glass of Diopside » avec 12 ou 16 poids% de *CdO* (Cd).

## 3.2 Résultats expérimentaux

### Verres

Les trois verres obtenus sont incolores et transparents. Malgré le système de pastille utilisé pour éviter la volatilisation des métaux lourds durant la fusion, les verres parents obtenus contiennent beaucoup moins d'éléments dopants que le mélange d'oxydes initial (table 6.15).

De plus, il semblerait que dans nos verres le cadmium se volatilise plus facilement que le plomb, étant donné que nous perdons plus de  $CdO$  durant la fusion (voir tables 6.5, 6.9 et 6.15).

Verre	Poids % de $CdO$ ou $PbO$ avant fusion	Poids % de $CdO$ ou $PbO$ après fusion	$\Delta$ poids% de $CdO$ ou $PbO$ après fusion
GD12Cd	$CdO$ : 12 %	8,15 %	32,08 %
GD16Cd	$CdO$ : 16 %	11,48 %	28,25 %
GD12Cd12Pb	$CdO$ : 12 % $PbO$ : 12 %	8,47 % 11,48 %	29,42 % 4,3 %

TABLE 6.15 – Teneurs en cadmium (et plomb) des verres parents de diopside

### Vitrocéramiques

#### 1. Vitrocéramiques dopées uniquement au cadmium

Les vitrocéramiques obtenues sont d'aspect semblable à celles dopées au plomb ( $PbO$  et  $PbO_2$ ) en étant opaques et blanches (pertes négligeables sur le poids des vitrocéramiques).

GcD12Cd et GcD16Cd sont semblables en présentant les mêmes luminances sur les images en électrons rétrodiffusés. Sur la figure 6.12, nous pouvons observer des gros cristaux de diopside en gris foncé qui ressemblent fortement aux grains observés dans GcD12Pb et GcD16Pb dopés au plomb. Des plages très blanches apparaissent

également laissant deviner une phase minérale très riche en éléments lourds. Globalement les vitrocéramiques dopées au cadmium, ressemblent à la figure 6.12, avec en plus des traces de la matrice vitreuse (contraste intermédiaire entre le diopside et les plages blanches), avec en plus de manière très dispersée, des baguettes noires d'anorthite.

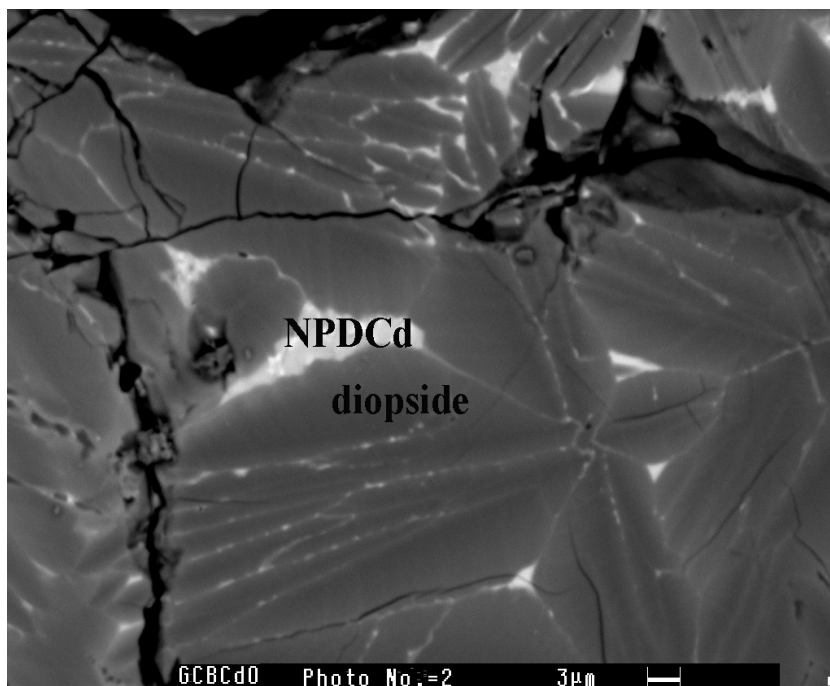


FIGURE 6.12 – Image MEB d'une vitrocéramique de diopside dopée avec  $CdO$ ,  $GcD16Cd$

Cette nouvelle phase minérale, NPDCd, qui apparaît en gris clair, est très riche en cadmium (environ 41 poids% de  $CdO$ ), comme l'illustre le spectre et l'analyse EDX (figure 6.13 et table 6.16). Toutefois, elle est moins présente que les nouvelles phases NPDPb et NPDPb2 le sont dans les vitrocéramiques riches en plomb. NPDCd occupe environ 10 vol% des échantillons pour  $GcD12Cd$  et  $GcD16Cd$  (analyse d'histogrammes des images MEB, 20 vol% pour NPDPb et NPDPb2). Comme nous avons plus haut décrit des matrices possibles pour le plomb (NPDPb et NPDPb2), nous

mettons en évidence ici, une matrice de confinement possible pour le cadmium.

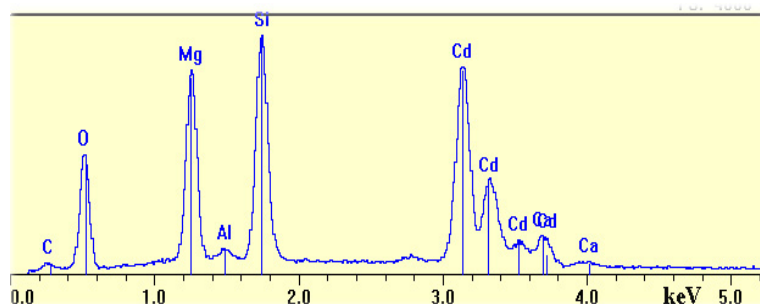


FIGURE 6.13 – Spectre EDX d’une nouvelle phase minérale riche en cadmium, NPDCd dans GcD16Cd

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Ca	3,02	2,14	<i>CaO</i>	4,23
Al	0,89	0,94	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1,68
Si	15,37	15,54	<i>SiO<sub>2</sub></i>	32,88
Mg	12,26	14,33	<i>MgO</i>	20,33
Cd	35,79	9,05	<i>CdO</i>	40,88
O	32,67	58,01	-	-

TABLE 6.16 – Analyse EDX d’une nouvelle phase riche en cadmium, NPDCd dans GcD16Cd

NPDCd est présente dans les deux vitrocéramiques dopées au cadmium. Néanmoins, dans GcD12Cd, NPDCd contient un peu moins de cadmium (37 poids% de *CdO*) mais conserve des rapports entre les oxydes *CaO*, *SiO<sub>2</sub>*, *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* et *MgO* identiques à NPDCd dans GcD16Cd.

Sur le cliché de diffraction de rayons X (figure 6.14), nous apercevons très clairement des pics de diffraction qui n’appartiennent ni au diopside, ni à l’anorthite (pics marqué avec une \* sur le cliché). De la même façon que pour les vitrocéramiques dopées au plomb, la table 6.17 regroupe ces pics, que nous attribuons à NPDCd.

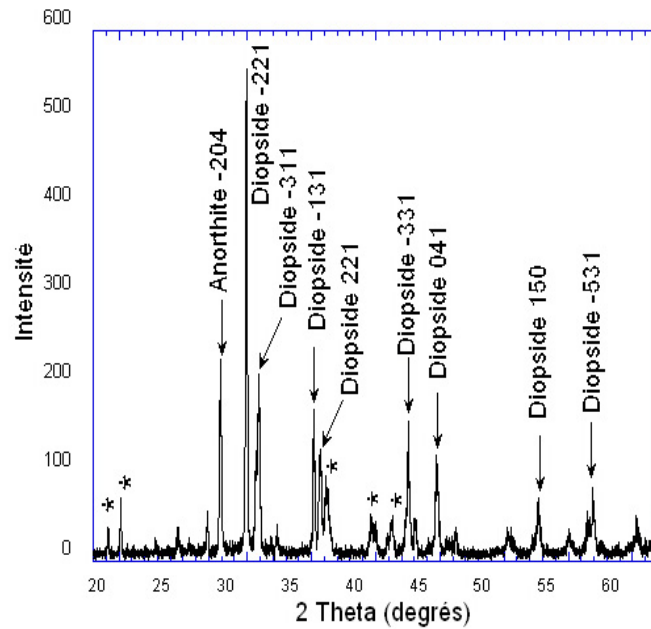


FIGURE 6.14 – Cliché de diffraction de rayons X sur GcD16Cd

$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$I/I_0$
36,11	100
26,91	59
20,19	53
39,62	53
41,29	47

TABLE 6.17 – Pics de diffraction de NPDCd

Le diopside, qui apparaît en gris foncé sur la figure 6.12, présente un aspect identique à celui sur GcD12Pb et GcD16Pb avec des gros cristallites bien réguliers. Le nombre de cristallites est identique à celui constaté pour les vitrocéramiques dopées avec  $PbO$  et de l'ordre de  $10 \times 10^6 \text{ cm}^2$ . Contrairement aux vitrocéramiques dopées avec  $PbO_2$ , nous pouvons affirmer que l'allongement de durée et l'augmentation de la température du palier de croissance a eu un impact sur la taille des cristallites de diopside (plus gros que ceux observés par Barbieri et al, 2002 [11]). Nous rappelons que nous avons porté nos échantillons à une température de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  (au lieu de  $910 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pendant 90 minutes (au lieu de 60 minutes).

La figure 6.15 et la table 6.18 montrent le spectre et l'analyse EDX respectivement d'un grain de diopside de GcD16Cd, où nous pouvons constater que le diopside est, de façon analogue à GcD12Pb et GcD16Pb, riche en aluminium. Contrairement au cas du plomb, le diopside incorpore du cadmium et peut donc être un minéral de stockage pour ce métal lourd ; il peut incorporer jusqu'à 9 poids% de  $CdO$ .

Toutes les analyses effectuées sur GcD12Cd et GcD16Cd, présentent des concentrations en cadmium et en aluminium ainsi qu'un appauvrissement en calcium. De ce fait nous supposons que le cadmium est incorporé dans le site du calcium avec l'aluminium qui peut être distribué dans ce même site et dans celui du silicium pour équilibrer les charges.

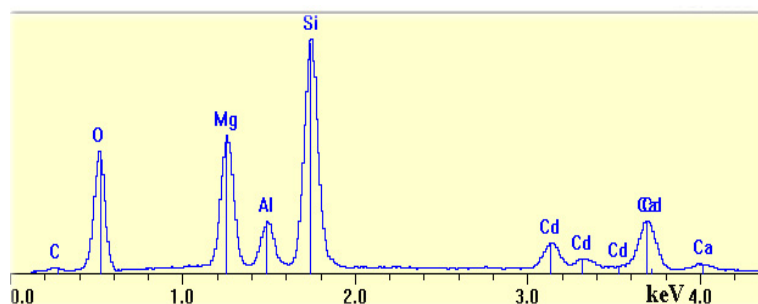
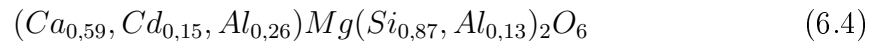


FIGURE 6.15 – Spectre EDX du diopside incorporant du cadmium, GcD16Cd

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Al	4,63	3,82	$Al_2O_3$	8,75
Si	23,39	18,55	$SiO_2$	50,05
Ca	9,59	5,33	$CaO$	13,42
Mg	11,51	10,55	$MgO$	19,08
Cd	7,62	1,51	$CdO$	8,70
O	43,26	60,23	-	-

TABLE 6.18 – Analyse EDX de diopside incorporant du cadmium, GcD16Cd

Les teneurs en cadmium sont à peu près identiques entre les deux vitrocéramiques, mais bien sûr, il y a des petites variations de 1 poids% en CdO selon les endroits des vitrocéramiques (tous les cristallites ne sont pas identiques). La formule chimique suivante est en fait issue d'une moyenne d'analyses obtenues sur les grains de diopside les plus gros (fiabilité sur le volume analysé, poire d'interaction) et sur les deux vitrocéramiques GcD12Cd et GcD16Cd :



De manière analogue aux vitrocéramiques de zirconolite, nous avons calculé la masse volumique du diopside incorporant le cadmium (voir détails dans le chapitre 5). En se basant sur la structure cristalline du diopside (ASTM carte 1177), nous avons trouvé une masse volumique de  $8,20 \text{ g/cm}^3$ .  $\rho$  se trouve donc fortement augmenté avec l'incorporation du cadmium, étant donné que normalement en l'absence de cadmium  $\rho = 3,49 \text{ g/cm}^3$ .

Sur les images MEB, et par analyses d'histogrammes, nous trouvons que le diopside occupe 35% de la surface des vitrocéramiques. Si nous considérons que la hauteur des cristallites est équivalente à celle du volume analysé (voir explication dans le chapitre 5), nous pouvons estimer avec la composition du diopside dopé en  $CdO$  (table 6.18), la quantité de  $CdO$  immobilisée dans ces cristallites.



Une fois  $\rho_{diopside}$  connu, nous pouvons avoir accès à la masse des cristaux de diopside (avec  $V_{vitrocramique}$  connu, puisque c'est une pastille cylindrique de 0,5 cm de diamètre et de 0,2 cm de hauteur, et l'occupation du diopside en volume). Puis nous pouvons remonter à la masse de  $CdO$  contenue dans le diopside, et rapprocher ce résultat de la quantité de cadmium présente dans la vitrocéramique (voir composition du verre parent après fusion, table 6.15).

De ce fait, 27% de la quantité de  $CdO$  présent initialement dans la vitrocéramique, à été incorporé dans le diopside.

Nous pouvons constater que sur le cliché de diffraction présenté sur la figure 6.14 (et aussi annexe 9), les pics de Bragg du diopside semblent être aux positions attendues. L'incorporation du cadmium dans le diopside ne semble pas modifier les positions de ses pics de Bragg, ce qui devra être vérifié avec d'autre diffraction de rayons X, étant donné la forte variation de sa masse volumique.

L'anorthite apparait sur le cliché de diffraction avec un seul pic visible : comme évoqué plus haut ce minéral ne semble pas être impliqué dans les réactions majeures se produisant dans les échantillons. Il est présent en petites quantités sous forme de baguettes fines (environ 0,5  $\mu\text{m}$  de large), et sans doute un artefact dû à des problèmes de corrosion de surface.

La matrice vitreuse est peu présente, du fait d'une cristallisation très importante au sein de ces vitrocéramiques. Et de même que dans tous nos autres échantillons, elle présente des variations selon les phases minérales en contact.

## 2. Vitrocéramique dopée au cadmium et au plomb, GcD12Cd12Pb

L'échantillon GcD12Cd12Pb a subi une perte de masse très faible lors de sa dévitrification (0,512 poids%). Le fait d'avoir mis deux éléments dopant ne change en rien l'aspect de la vitrocéramique (blanche et opaque).

Sur la figure 6.16, où est présentée une image MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon GcD12Cd12Pb, on retrouve de grandes étendues claires, des grands grains de diopside et des baguettes élargies d'anorthite.

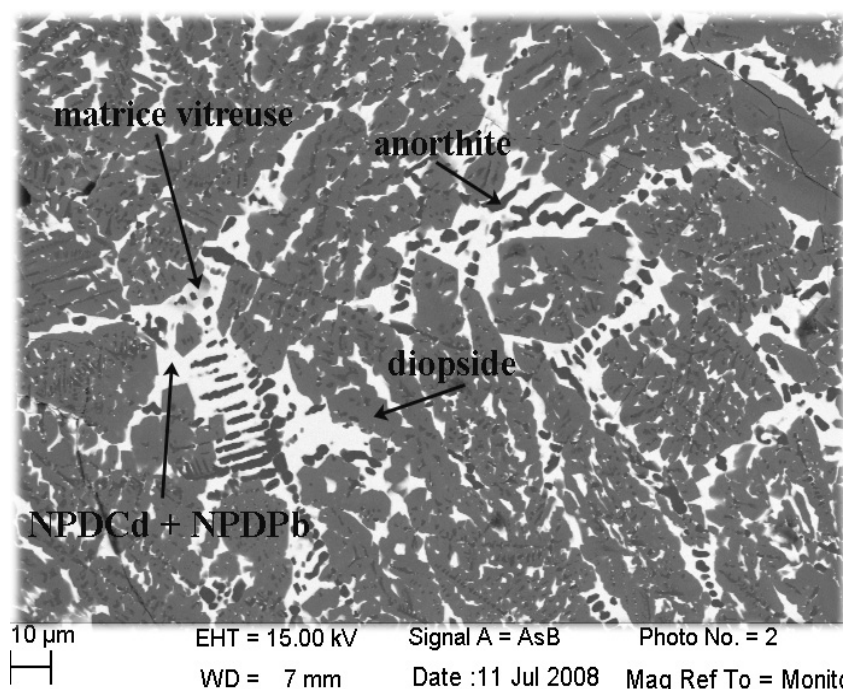


FIGURE 6.16 – Image MEB d'une vitrocéramique de diopside dopée avec 12 poids% de  $CdO$  et 12 poids%  $PbO$ , GcD12Cd12Pb

La phase minérale qui apparaît en clair, est soit NPDCd soit NPDPb, mais vu qu'elles sont toutes les deux très riches en métaux lourds (soit Pb, soit Cd), nous ne pouvons les distinguer sur les images MEB. Ces deux phases nouvelles (NPDCd et NPDPb) apparaissent très clairement à la diffraction de rayons X qu'il est indispensable de faire afin de bien mettre en évidence ces deux phases minérales, et qui est représentée sur la figure 6.17 (et annexe 10). Sur le cliché de diffraction, nous retrouvons bien les pics des nouvelles phases mises en évidence plus haut, NPDCd et NPDPb (tables 6.17 et 6.7).

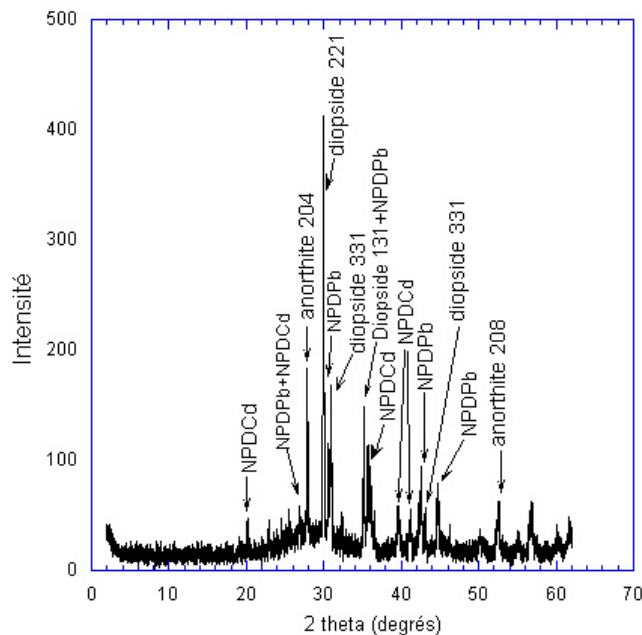


FIGURE 6.17 – Cliché de diffraction de rayons X sur GcD12Cd12Pb

La figure 6.18 et la table 6.19 représentent le spectre et l'analyse EDX d'une plage claire, où coexistent NPDCd et NPDPb. Toutefois les deux nouvelles phases ne sont pas en quantités égales, car comme nous pouvons le constater, le cadmium est présent à 8,8 poids% (de  $CdO$ ) tandis que le  $PbO$  est présent à hauteur de 52,38 poids%. Nous voyons donc que NPDPb est majoritaire par rapport à NPDCd. Ceci s'explique aisément, par le fait que le cadmium est incorporé dans le diopside, et donc, il est distribué dans deux phases également (diopside et NPDCd) contrairement au plomb, qui lui est exclusivement incorporé dans NPDPb.

Si nous essayons de calculer la concentration de chaque phases (NPDPb et NPDCd), nous obtenons environ 89 mol% pour NPDPb et 11 mol% pour NPDCd à partir d'une moyenne effectuée sur plusieurs analyses.

Par contre, au niveau d'occupation de surface, par analyse d'histogrammes de plusieurs images MEB, les phases NPDCd et NPDPb n'occupent plus que 7 % en surface de la vitrocéramique (analyses d'images MEB, voir chapitre 3).

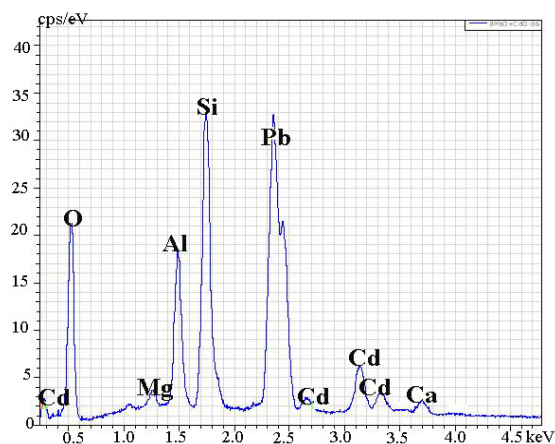


FIGURE 6.18 – Spectre EDX d'un mélange de NPDPb et NPDCd dans GcD12Cd12Pb

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Ca	1,26	2,02	<i>CaO</i>	2,78
Al	5,85	10,01	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	12,13
Si	11,48	17,25	<i>SiO<sub>2</sub></i>	25,73
Mg	0,69	1,89	<i>MgO</i>	2,15
Cd	8,77	1,15	<i>CdO</i>	4,83
Pb	48,28	9,41	<i>PbO</i>	52,38
O	23,68	59,76	-	-

TABLE 6.19 – Analyse EDX d'un mélange de NPDCd et NPDPb dans GcD12Cd12Pb

Le diopside apparait sous la forme de grandes étendues gris sombres (figure 6.16). Son aspect est semblable à celui des vitrocéramiques dopées avec  $PbO_2$ , avec notamment des grains irréguliers. Les analyses EDX, montrent une incorporation du cadmium équivalente à ce que nous avons observé pour les vitrocéramiques uniquement dopées avec  $CdO$  (figure 6.19 et table 6.20).

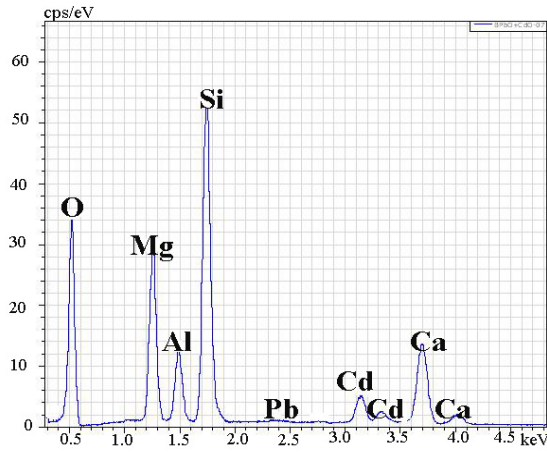


FIGURE 6.19 – Spectre EDX du diopside incorporant du cadmium, GcD12Cd12Pb

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Al	4,64	3,91	$Al_2O_3$	8,92
Si	21,72	17,60	$SiO_2$	47,31
Ca	12,68	7,20	$CaO$	18,06
Mg	9,99	9,35	$MgO$	16,87
Cd	8,05	1,63	$CdO$	8,19
Pb	0,59	0,06	$PbO$	0,65
O	42,34	60,23	-	-

TABLE 6.20 – Analyse EDX de diopside incorporant du cadmium, GcD12Cd12Pb

Lorsque l'on mélange  $CdO$  et  $PbO$  comme éléments dopants, seul le cadmium s'incorpore dans le diopside comme vu précédemment dans les autres échantillons. Le diopside ne constitue toujours pas un minéral de stockage possible pour le plomb.

L'anorthite apparaît sur le cliché de diffraction avec deux pics visibles, ce qui pourrait indiquer qu'elle serait un peu plus présente dans cette vitrocéramique que dans celles dopées uniquement en  $CdO$  (qui ne présentaient qu'un seul pic attribué à l'anorthite sur les clichés de diffraction).

En ce qui concerne la matrice vitreuse, comme nous pouvons l'observer sur la figure 6.16, elle est encore plus « rare » que pour les autres vitrocéramiques (dopées avec  $CdO$ ,  $PbO$  ou  $PbO_2$ ). Le fait de doper la vitrocéramique avec du plomb et du cadmium, s'accompagne d'une plus abondante cristallisation comparativement aux vitrocéramiques avec un seul élément dopant.

### 3.3 Coefficients de partage

Nous avons calculé les coefficients de partage entre le diopside, les nouvelles phases et la matrice vitreuse, avec par exemple pour le diopside :

$$K = \frac{[CdO, PbO ou PbO_2]_{diopside}^{poids\%}}{[CdO, PbO ou PbO_2]_{matricevitreuse}^{poids\%}} \cdot$$

Comme illustré dans la table 6.21, plus les vitrocéramiques contiennent d'éléments toxiques, et plus les coefficients de partages sont en faveur des phases nouvelles (NPDCd, NPDPb et NPDPb2). De même pour le diopside, plus la teneur en  $CdO$  est importante dans la vitrocéramique, et plus les cristallites de diopside vont incorporer de cadmium.

<b>Echantillon</b>	$K_{D/MV}$	$K_{NP/MV}$	$K_{D+NP/MV}$
<b>GcD12Pb</b>	0,081	4,688	4,566
<b>GcD16Pb</b>	0,057	5,601	5,655
<b>GcD12Pb2</b>	0,072	11,749	11,871
<b>GcD16Pb2</b>	0,042	18,087	18,381
<b>GcD12Cd</b>	0,530	2,648	3,178
<b>GcD16Cd</b>	0,815	3,853	4,688

TABLE 6.21 – Coefficients de partage du plomb et du cadmium entre les différentes phases minérales et la matrice vitreuse dans les vitrocéramiques de diopside  
D pour diopside, NP pour les phases nouvelles et MV pour la matrice vitreuse

Il est utile de remarquer que les phases nouvelles riches en plomb (NPDPb et NPDPb2) incorporent plus de plomb que la phase nouvelle NPDCd n'incorpore de cadmium. De même, NPDPb2 présente le coefficient de partage du plomb le plus élevé avec une valeur de 18 pour GcD16Pb2.

De manière analogue à ce que nous avons calculé pour les vitrocéramiques de zirconolite (voir chapitre 5), nous avons essayé de calculer la quantité de cadmium ou de plomb immobilisée dans ces nouvelles phases en comparaison avec les quantités de Pb ou de Cd initialement présentes dans les vitrocéramiques. Comme nous l'avons expliqué pour la zirconolite, nous avons besoin de connaître la masse volumique de ces phases : or ces nouvelles phases étant inconnues, il nous est très difficile d'évaluer leurs masses volumiques. En effet, nous avons envisagé de prendre l'hypothèse de structures se rapprochant de celle du diopside, mais compte tenu que les informations structurales (diffraction de rayons X) diffèrent grandement de celles du diopside (voir les tables 6.7, 6.11 et 6.17 et la table 6.25 pour le diopside) , nous n'avons pas persisté dans cette voie.

## 4 Vitrocéramiques dopées en REFIONM

### 4.1 Synthèses des échantillons

Pour étudier les vitrocéramiques de diopside dopées en REFIONM, nous nous sommes basés sur l'étude de Qian et al (2006 [80]). Cette étude a montré la synthèse de vitrocéramiques à base de diopside dont la composition initiale comporte de très fortes teneurs en REFIONM (de 63 à 88 poids%). Comme nous l'avons détaillé dans les méthodes expérimentales, ils ont appliqué une température et un temps de nucléation de 730 °C et de 90 minutes, puis une température de 880 °C pendant 600 minutes pour l'étape de croissance des cristaux, que nous avons également appliqué à tous nos échantillons.

Ils ont aussi effectué des tests de lixiviation qui s'avèrent très positif vis-à-vis du plomb et du cadmium, avec par exemple 18,3 ou 23,0  $\mu\text{g}/\text{l}$  de lixiviat pour le plomb et 13,6 ou 18,2  $\mu\text{g}/\text{l}$  de lixiviat pour le cadmium.

La seule différence entre nos travaux et leur étude, vient du fait que leur fusion est à 1500 °C pendant 30 minutes contre 20 minutes pour nos fusions. Nous avons fait ce choix, du fait du faible poids de nos échantillons (2 grammes) et dans le but de réduire les pertes en métaux lourds par volatilisation.

Nous avons donc repris leurs compositions de verres parents, auxquels nous avons ajouté le REFIONM de l'incinérateur de Saint-Thibault des Vignes dopé ou non en plomb et cadmium.

Nous présentons dans la table 6.22, les différentes composition des verres parents de vitrocéramiques de diopside dopées avec un REFIONM brut, lui-même dopé ou non avec différents oxydes ( $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}$  ou  $\text{PbO}_2$ ). L'échantillon Gd72RE8Cd (similaire pour GD72RE8Pb avec  $\text{PbO}$ , et GD72RE8Pb2 avec  $\text{PbO}_2$ ) est un verre dopé avec 80 poids% de REFIONM brut, lui-même dopé à 10 poids% de  $\text{CdO}$ . Cet échantillon est donc à rapprocher de GD80RE, qui est un verre dopé à 80 poids% de REFIONM



brut (REFIOM non dopé).

Echantillon	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$MgO$	REFIOM	Élément dopant
GD70RE Poids%	20,270	4,054	1,622	4,054	70,000	-
GD80RE Poids%	13,513	2,703	1,081	2,703	80,000	-
GD72RE8Cd Poids%	13,513	2,703	1,081	2,703	72,000	$CdO$ 8,000
GD72RE8Pb Poids%	13,513	2,703	1,081	2,703	72,000	$PbO$ 8,000
GD72RE8Pb2 Poids%	13,513	2,703	1,081	2,703	72,000	$PbO_2$ 8,000

TABLE 6.22 – Composition des verres parents dopés en REFIOM eux-mêmes dopés ou non en  $PbO$ ,  $CdO$  ou  $PbO_2$

Nous avons également étudié une vitrocéramique de diopside dopée à 70 poids% de REFIOM synthétique (GD70RES), afin d’avoir une vue des réactions chimiques possibles. Le REFIOM synthétique utilisé est le même que celui employé pour les vitrocéramiques de zirconolite, et c’est la composition moyenne de Vassilev et al (2006 [100]), que nous avons détaillée plus amplement dans le chapitre 4. La composition du verre parent est détaillée dans la table 6.23.

De manière analogue à la nomenclature décrite plus haut, nous désignons les échantillons par GD pour « Glass of Diopside » avec 70, 72 ou 80 poids% de REFIOM brut (RE) ou synthétique (RES), et selon les cas avec 8 poids% de  $CdO$  (Cd),  $PbO$  (Pb) ou  $PbO_2$  (Pb2) ou non.

Oxyde	Poids%	Mol %
<i>SiO<sub>2</sub></i>	53,429	61,451
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	21,344	14,475
<i>CaO</i>	4,984	6,142
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	0,497	0,554
<i>K<sub>2</sub>O</i>	1,491	1,094
<i>MnO<sub>2</sub></i>	0,049	0,039
<i>TiO<sub>2</sub></i>	2,336	2,021
<i>CdO</i>	3,843	2,067
<i>MgO</i>	5,405	9,265
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	6,265	2,712
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0,357	0,180

TABLE 6.23 – Composition du verre parent dopé en REFION synthétique, GD70RES

## 4.2 Résultats expérimentaux

De manière analogue à ce que nous avons observé pour les vitrocéramiques de zirconolite dopées en REFION (voir le chapitre 5), nous avons pu constater que pour celles de diopside dopées avec du REFION, les résultats sont très complexes.

De plus, les synthèses des verres parents se font avec une très forte volatilisation (annexe 4), puisque en moyenne, nous observons des pertes de 30 poids% par rapport aux mélanges d'oxydes initiaux.

Pour GcD70RE, GcD80RE, GcD72RE8Cd, GcD72RE8Pb et GcD72RE8Pb2 nous pouvons observer les mêmes phases minérales. A savoir, une matrice vitreuse dans laquelle nous trouvons du diopside alumineux ainsi qu'une phase alumino calcique riche en silicium et magnésium comme illustré dans la figure 6.20.

Les métaux lourds (plomb et cadmium) ne sont incorporés ni dans le diopside ni dans cette autre phase minérale : ils restent entièrement confinés dans la matrice vitreuse.

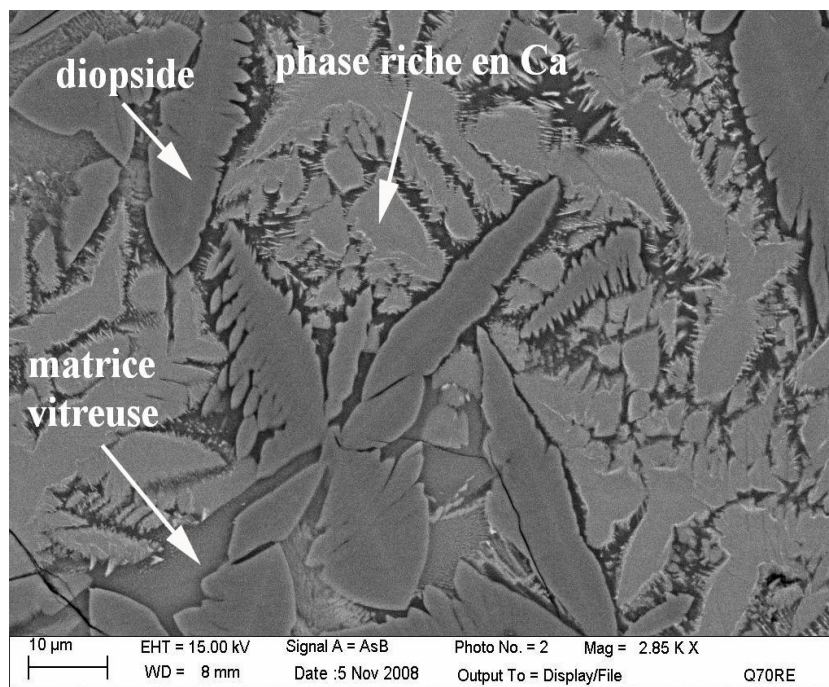


FIGURE 6.20 – Image MEB d’une vitrocéramique de diopside dopée à 70 poids% de REFIOM brut, GcD70RE

Nous donnons dans la figure 6.21 et dans la table 6.24 le spectre et l’analyse de cette phase minérale alumino calcique (que nous nommons NPDCa, pour Nouvelle Phase dans une vitrocéramique de Diopside, riche en Calcium).

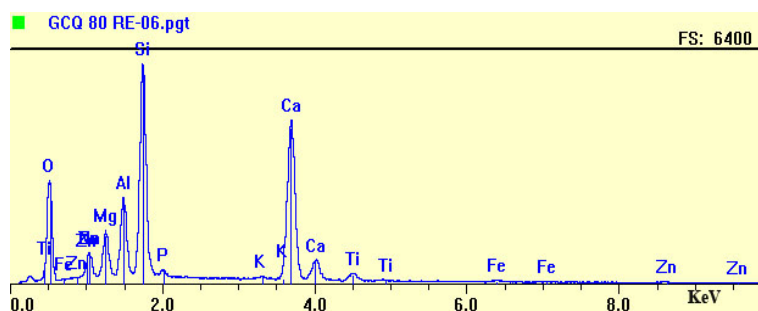


FIGURE 6.21 – Spectre EDX d’une nouvelle phase alumino-calcique riche en magnésium et en silicium, NPDCa dans GcD80RE

<b>Element</b>	<b>Poids%</b>	<b>At%</b>	<b>Oxyde</b>	<b>Oxyde Poids%</b>
Ti	1,68	0,80	$TiO_2$	2,80
Al	6,49	5,47	$Al_2O_3$	12,25
Si	17,47	14,14	$SiO_2$	37,37
Ca	24,98	14,17	$CaO$	34,95
P	0,68	0,50	$P_2O_5$	1,55
Mg	3,34	3,12	$MgO$	5,53
Na	2,74	2,71	$Na_2O$	3,70
Fe	0,41	0,17	$FeO$	0,52
K	0,30	0,17	$K_2O$	0,36
Zn	0,78	0,27	$ZnO$	0,96
O	41,15	58,49	-	-

TABLE 6.24 – Analyse EDX d’une phase minérale aluminocalcique riche en magnésium et en silicium, NPDCa dans GcD80RE

Nous avons caractérisé structurellement par diffraction de rayons X les vitrocéramiques suivantes : GcD72RE8Cd, GcD72RE8Pb et GcD72RE8Pb2, afin de vérifier la présence du diopside (voir annexe 11 et 12 pour le spectre de diffraction de GcD72RE8Pb et GcD72RE8Pb2 respectivement). La table 6.25 présente les positions des pics de Bragg et leurs intensités correspondantes pour le diopside  $CaMgSi_2O_6$  et pour le diopside riche en aluminium que nous observons dans nos vitrocéramiques.

<b>Diopside <math>CaMgSi_2O_6</math></b>		<b>Diopside alumineux</b>	
$d_{hkl}$	$I/I_0$	$d_{hkl}$	$I/I_0$
2,89	100	2,85	100
2,49	45	2,45	24
2,49	40	2,45	24
2,81	32	2,82	15
2,48	21	2,41	13
2,30	18	1,29	12
1,98	17	1,93	9
1,58	16	1,63	8

TABLE 6.25 – Comparaison entre les caractéristiques de diffraction de rayons X entre le diopside (ASTM 1177) et le diopside alumineux observé dans nos échantillons

Nous donnons dans la table 6.26, les caractéristiques de diffraction de rayons X pour cette nouvelle phase NPDCa, obtenue dans GcD70RE, GcD80RE, GcD72RE8Cd, GcD72RE8Pb et GcD72RE8Pb2. Nous trouvons donc ici une nouvelle phase qui se forme dans des cas différents de composition initiale.

NPDCa dans GcD72RE8Cd		NPDCa dans GcD72RE8Pb		NPDCa dans GcD72RE8Pb2	
$d_{hkl}$	$I/I_0$	$d_{hkl}$	$I/I_0$	$d_{hkl}$	$I/I_0$
1,768	100	1,757	100	1,755	100
3,061	84	3,063	82	3,050	80
3,689	48	3,696	45	3,670	57
5,468	14	5,475	12	5,451	11

TABLE 6.26 – Comparaison entre les différentes phases NPDCa obtenues dans GcD72RE8Cd, GcD72RE8Pb et GcD72RE8Pb2

Par contre pour GcD70RES, avec un REFIOM synthétique, nous n'observons aucune cristallisation. En confrontant les compositions de GcD70RES et de GcD70RE par exemple (tables 6.22 et 6.23), nous constatons que la différence majeure provient du calcium, en effet, pour GcD70RES il y a 4,86 poids% de  $CaO$  dans le mélange initial d'oxydes contre 26,78 poids% pour GcD70RE. Ce déficit dans la composition en calcium pourrait expliquer l'absence de diopside et de cette autre phase minérale riche en calcium.

## 5 Conclusion

### 5.1 Cadmium et plomb

Nous avons synthétisé diverses vitrocéramiques de diopside dopées au plomb et/ou au cadmium, pour essayer de mettre en évidence des matrices de confinement possible pour ces métaux lourds.

Les vitrocéramiques synthétisées sont relativement semblables aux échantillons dits « témoins » (un sans aucun élément toxique, et un dopé avec du REFIOM synthétique), même si le comportement des vitrocéramiques n'est pas le même selon le degré d'oxydation initial du plomb ( $Pb^{2+}$  ou  $Pb^{4+}$ ). En effet, dans chacun nous retrouvons des cristallites de diopside riches en aluminium dans une matrice vitreuse plus ou moins présente selon le degré de cristallisation. Trois différences majeures ont été observées entre les témoins (un sans élément dopant et un dopé avec un REFIOM synthétique) et les vitrocéramiques dopées :

- La présence d'anorthite ou d'albite dans les vitrocéramiques dopées en éléments toxiques. Toutefois, ces phases minérales peuvent être considérées comme accessoires car elles n'incorporent pas le plomb ni le cadmium, et sont liées à des phénomènes de corrosion de surface.
- La présence de nouvelles phases très riches en métaux lourds dans les échantillons dopés en éléments toxiques.
- La matrice vitreuse est beaucoup moins présente dans les vitrocéramiques dopées en plomb ou en cadmium (comparativement aux témoins) car l'ajout de métaux toxiques entraîne une plus grande cristallisation, notamment, avec de nouvelles phases riches en métaux lourds.

En ce qui concerne le diopside, nous n'avons trouvé aucune trace d'incorporation de plomb, quel que soit son degré d'oxydation initial ( $Pb^{2+}$  ou  $Pb^{4+}$ ). Le cadmium, au contraire s'incorpore dans le diopside, qu'il soit seul comme élément dopant ou accompagné du plomb, et ce jusqu'à environ 9 poids% de  $CdO$ .

Nous avons supposé que le cadmium est incorporé dans le site du calcium, comme le suggèrent les analyses EDX réalisées sur des cristallites de diopside. Dans les vitrocéramiques synthétisées, il est à noter que le diopside incorpore environ 25-30% de la quantité de cadmium initialement présente.

Nos observations sont en total accord avec l'étude de Barbieri et al (2002 [11]), qui ont observé des cristallites de diopside en dopant leur mélange initial d'oxydes avec 2 poids% de REFIOM. A noter que les nouvelles phases très riches en métaux lourds observées dans cette étude, n'apparaissent que lorsque le plomb ou le cadmium sont présents en forte quantités dans le mélange initial. Dans le cas des synthèses réalisées avec le REFIOM brut ou synthétique (cette étude, Barbieri et al [11]), les teneurs initiales en plomb ou en cadmium semblent ne pas être assez importantes pour aboutir à la formation de nouvelles phases cristallisées riches en plomb et/ou cadmium.

En termes de rendement pour l'immobilisation de plomb et de cadmium, cela semble être un résultat encourageant puisque plus il y a d'éléments toxiques au départ, et plus la probabilité est grande de former des nouveaux cristaux incorporant ces éléments toxiques.

Un résultat majeur de cette partie concerne les nouvelles phases mises en évidence au sein de nos échantillons, riche en  $Cd^{2+}$  (jusqu'à 40 poids% de  $CdO$ ), en  $Pb^{2+}$  (présent initialement, avec jusqu'à 68% de  $PbO$  si  $Pb^{2+}$ ) ou en  $Pb^{4+}$  (présent initialement, avec environ 54 poids% de  $PbO_2$  si  $Pb^{4+}$ ).

Ces trois phases ont été caractérisées structurellement avec, pour chacune, la liste des pics de Bragg caractéristiques, et chimiquement avec les analyses EDX.

Les deux nouvelles phases minérales riches en plomb n'ont pas de relation directe que ce soit pour la composition des éléments chimiques ou pour la diffraction de rayons X. Il s'agit bien de deux phases distinctes, en dépit du fait qu'elles contiennent beaucoup de plomb toutes les deux. Ainsi le degré d'oxydation initial du plomb influe énormément sur la phase formée et ses caractéristiques. Nous constatons que plus de plomb est immobilisé quand nous partons de  $Pb^{2+}$  avec une volatilisation plus faible en comparant au cas de  $Pb^{4+}$ .

Lorsque deux éléments dopants se retrouvent présents dans la même vitrocéra-

mique, les deux nouvelles phases associées se forment. Il n'y a donc pas d'incorporation préférentielle du plomb ou du cadmium dans ce cas des nouvelles phases minérales. Néanmoins, la phase nouvelle riche en cadmium, semble être minoritaire par rapport à celle riche en plomb, du fait que le cadmium s'incorpore également dans le diopside.

Nous pouvons aussi retenir que ces phases nouvelles ne sont pas accessoires dans nos vitrocéramiques, puisque les nouvelles phases riches en plomb représentent chacune environ 20 vol% des vitrocéramiques dopées au plomb, celle riche en cadmium environ 10 vol% des vitrocéramiques dopées au cadmium.

Nous pouvons noter que le diopside constitue une matrice d'immobilisation possible pour le cadmium mais pas pour le plomb.

Trois nouvelles phases minérales reproductibles d'un échantillon à un autre pouvant être des minéraux possibles de confinement pour le plomb et le cadmium ont été mises en évidence. Ces phases peuvent contenir une quantité très importante d'éléments toxiques (jusqu'à 68 poids%) et constituent une voie possible pour le stockage des métaux lourds.

## 5.2 REFIOM

Les résultats des expériences avec le REFIOM sont beaucoup plus difficiles à interpréter du fait notamment de la complexité de leur composition. Cela montre l'importance des expériences réalisées sur des mélanges de départ très riches en plomb et/ou en cadmium afin de mettre en évidence les tendances majeures en termes de coefficients de partage et d'immobilisation en éléments toxiques.





Céramiques frittées à hautes  
pressions et hautes températures



# Chapitre 7

## Céramiques frittées à hautes pressions et hautes températures

Nous avons envisagé la pression comme moyen d'immobiliser des éléments toxiques au vu de ce qui a été fait avec SYNROC ou les céramiques frittées à hautes températures et hautes pressions (voir chapitre 2).

Ainsi, nous avons étudié le comportement du plomb, du cadmium et de REFIOM au contact de phases minérales riches en calcium telles que la zirconolite, le diopside ou encore la wollastonite ( $CaSiO_3$ ), que nous allons détailler dans ce chapitre.

### 1 Expérimentation avec des oxydes de plomb et de cadmium

#### 1.1 Synthèses des échantillons

Nous avons synthétisé les échantillons présentés dans la table 7.1, destinés à être mis en autoclave à chauffage externe à 650 °C et 50 MPa pendant 11 jours. Ces conditions d'expérience ont été choisies afin de rester dans le domaine de stabilité de la zirconolite (Malmström, 2000 [91]) et de rester dans des gammes de pression

et de température faisables en autoclave à chauffage externe à l'Ecole Normale de Paris en collaboration avec Fabrice Brunet (matériel allant jusu'a 650 °C au maximum avec en contre partie une pression pas trop élevée). Ces mélanges d'oxydes et de phases minérales, ont été enfermés dans une capsule en or comme décrit dans le chapitre 3.

La zirconolite utilisée a été synthétisée et caractérisée par Julien Dubrail (thèse, 2009 [92]) et Hadjira Larguem (2008 [104]). Nous avons également utilisé un verre de wollastonite dopé au plomb ( $(Ca_{0,5}, Pb_{0,5})SiO_3$ , nommé AWPb) synthétisé par Julien Dubrail (2009 [92]), ainsi que du diopside synthétisé par Nicolas Tercera.

La nomenclature choisie pour ces échantillons comporte un A pour autoclave, Z, D ou W pour zirconolite, diopside ou wollastonite respectivement et Cd, Pb ou Pb2 pour  $CdO$ ,  $PbO$  ou  $PbO_2$  respectivement.

<b>Echantillon</b>	<b>Minéral</b>	<b>Oxyde</b>
AZCd	Zirconolite 50 poids%	$CdO$ 50 poids%
AZPb2	Zirconolite 50 poids%	$PbO_2$ et $Al_2O_3$ 25 poids% chacun
ADCd	Diopside 50 poids%	$CdO$ 50 poids%
ADPb	Diopside 50 poids %	$CdO$ 50 poids%
AWPb	Verre Wollastonite $(Ca_{0,5}, Pb_{0,5})SiO_3$	- -

TABLE 7.1 – Composition des divers échantillons étudiés en autoclave à chauffage externe

L'échantillon AWPb diffère des autres car c'est un verre dopé et non un mélange entre un oxyde et un minéral préalablement caractérisés. Cette expérience a pour but de voir si le fait d'avoir un matériau rendu homogène par une fusion facilite une

immobilisation d'éléments toxiques au sein de tout l'échantillon.

## 1.2 Résultats et interprétations

Toutes les capsules des échantillons précédemment décrits n'ont pas subi de variation de pression ni de température durant les 11 jours d'expérimentation (cela a été régulièrement vérifié par Fabrice Brunet à l'ENS Paris).

Les variations de masses avant et après expérience sont infimes et restent dans la barre d'erreur que l'on peut attribuer à la balance, car elles vont de + 0,468 poids% pour AZCd à - 0,480 poids% pour AZPb2 (annexe 4). Les capsules sont donc restées stables lors des expériences réalisées en autoclave à chauffage externe (l'eau n'a pas pénétré à l'intérieur des capsules).

### A. Zirconolite dopée au $CdO$ , AZCd

Comme illustré sur la figure 7.1, on retrouve la zirconolite et  $CdO$  en deux phases bien distinctes. En effet, les grains de zirconolite apparaissent très bien en gris légèrement plus foncé que le  $CdO$  en arrière plan (gris clair). Les tâches noires sont en fait des zones de porosité principalement remplies de résine.

Dans les grains de zirconolite, nous pouvons apercevoir des différences de contrastes sur les images en électrons rétrodiffusés, que nous avons également constatées par analyse EDX et à la microsonde. Les zones légèrement plus claires au sein de ces grains, sont des zones enrichies en titane et zirconium.

Il n'y a donc aucune insertion du cadmium au sein de la zirconolite. Néanmoins, il semble y avoir un phénomène de diffusion solide des éléments au Ca, Ti et Zr, car les grains de zirconolite apparaissent avec des gradients de composition.

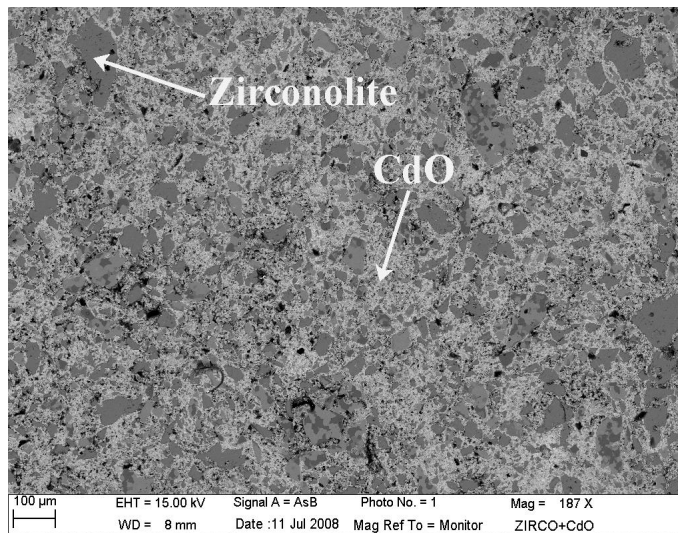


FIGURE 7.1 – Image MEB en électrons rétrodiffusés de AZCd

### B. Verre de wollastonite dopé au plomb : $(Ca_{0,5}, Pb_{0,5})SiO_3$

Cette capsule contenait un verre de wollastonite dopé avec du plomb synthétisé par Julien Dubrail (2009 [92]) avec autant d'atomes de calcium que de plomb ( $Pb^{2+}$ ). Comme illustré sur la figure 7.2, nous pouvons constater qu'il y a deux phases minérales, une qui est très riche en éléments lourds et qui apparaît en blanc, et une qui apparaît en gris.

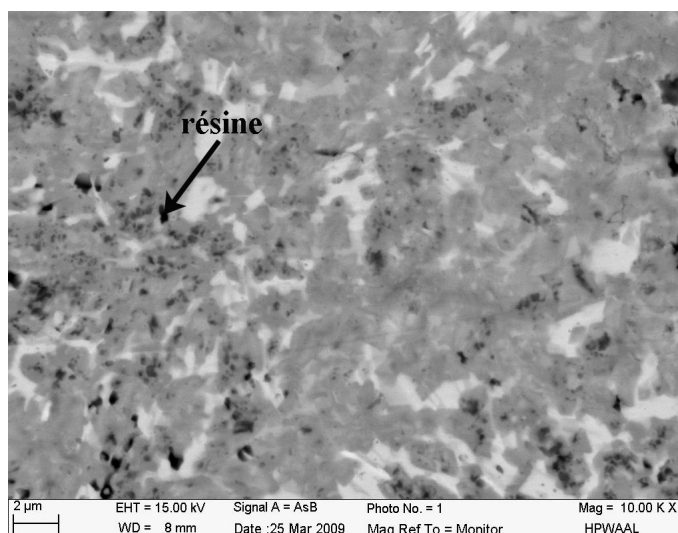


FIGURE 7.2 – Image MEB en électrons rétrodiffusés de AWPb

D'après les nombreux spectres EDX obtenus, nous supposons que les phases blanches sont en fait du  $PbO$  avec plus ou moins de calcium ou de silicium, ce qui peut être dû à la présence de l'autre phase minérale grise qui contamine alors les analyses. Nous supposons que lors de la cristallisation, le plomb s'est séparé du reste des constituants et apparaît sous la forme de plages très blanches.

Néanmoins comme, les dimensions de ces plages sont très petites, il nous est difficile de présenter des analyses EDX ou de microsonde fiables de ces deux phases.

Nous donnons de ce fait à travers la figure 7.3 et la table 7.2 le spectre et l'analyse EDX des deux luminances présentes.

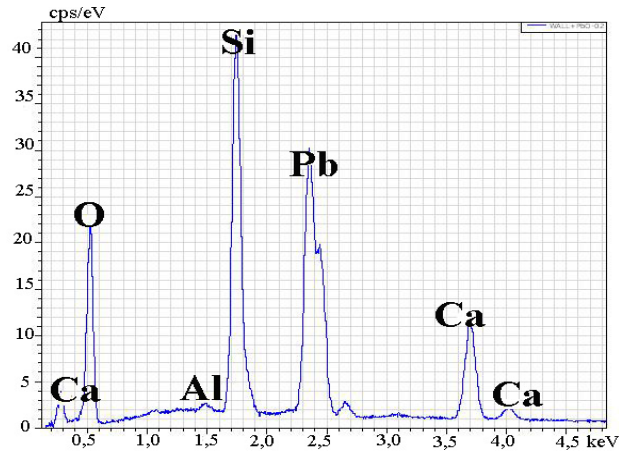


FIGURE 7.3 – Spectre EDX du verre de wollastonite dopé au plomb autoclavé, AWPb

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Ca	10,03	9,31	$CaO$	14,02
Si	16,02	21,22	$SiO_2$	34,23
Pb	47,63	8,55	$PbO$	51,24
Al	0,27	0,37	$Al_2O_3$	0,50
O	26,04	60,55	-	-

TABLE 7.2 – Analyse EDX du verre de wollastonite dopé au plomb autoclavé



Il apparaît donc qu'un verre avec une répartition relativement homogène en plomb voit ce même plomb rester sous forme d'oxyde isolé après les expérimentation à haute pression et à haute température en autoclave.

### C. Zirconolite dopée avec $PbO_2$ , AZPb2

Comme illustré sur la figure 7.4, on retrouve la zirconolite sous la forme de grains gris foncé. L'oxyde d'aluminium ajouté pour compenser les charges dans l'optique d'une incorporation de  $Pb^{4+}$  dans le site du calcium, n'est pas modifié et apparaît sous la forme de baguettes fines de couleur noires. Pour information, les larges plages de couleur noires correspondent en fait à la résine d'enrobage, qui apparaît du fait de la porosité importante de cet échantillon.

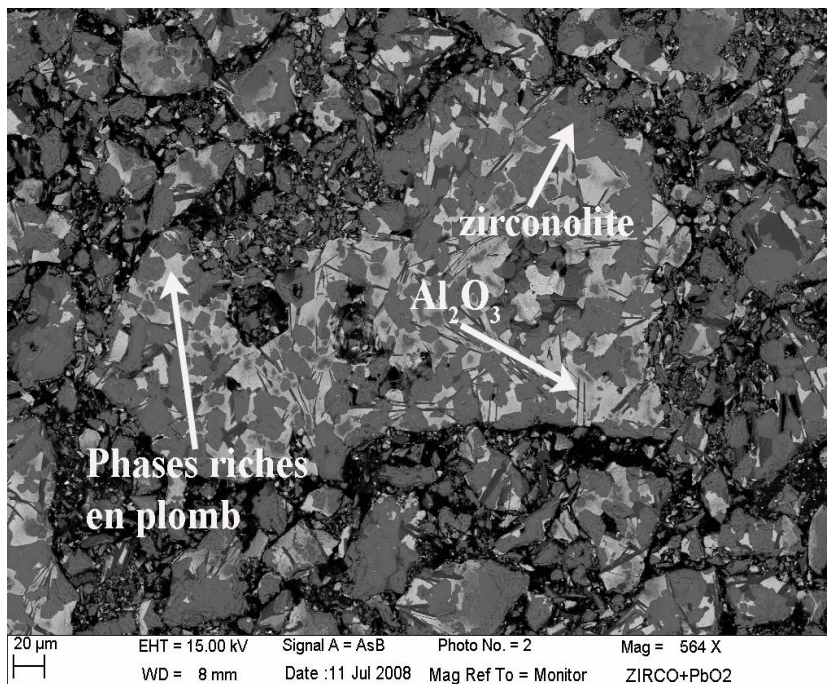


FIGURE 7.4 – Image MEB en électrons rétrodiffusés de AZPb2

Nous pouvons apercevoir des zones très claires, qui correspondent à deux nouvelles phases riches en plomb, que l'on aperçoit avec un plus fort grossissement sur la figure

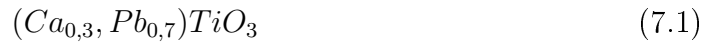
7.5. Par analyses d'images MEB (avec les histogrammes, voir chapitre 3), les deux phases riches en plomb représentent 7% de la surface de cet échantillon. Ces deux phases ayant des luminances très voisines, il nous est difficile de les départager pour l'occupation de surface. Il est important de souligner qu'il n'y a plus aucune trace de  $PbO_2$ , ce qui signifie que tout l'oxyde de plomb a réagi.

La première phase (1) sur la figure 7.5, que nous nommerons par la suite NPAZPb1, pour Nouvelle Phase Autoclavée, dans un échantillon de Zirconolite dopée en Plomb, peut s'écrire selon l'équation 7.1 si on considère que le plomb est incorporé dans le site du calcium.



FIGURE 7.5 – Image MEB en électrons rétrodiffusés de AZPb2 centrée sur les nouvelles phases riches en plomb

On notera que les analyses EDX ne font pas état d'aluminium dans les compositions de ces nouvelles phases, indiquant peut-être une valence 2+ pour le plomb.



Le spectre EDX et l'analyse figurent dans la figure 7.6 et dans la table 7.3 respectivement.

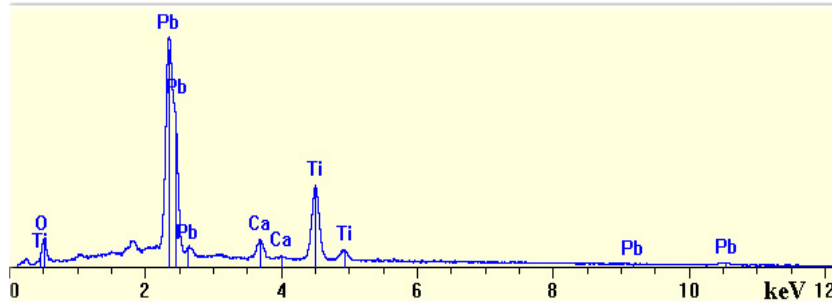


FIGURE 7.6 – Spectre EDX de la première nouvelle phase riche en plomb, NPAZPb1 de l'échantillon AZPb2

Composition	Ti	Ca	Pb	O
At%	19,50	5,79	14,05	60,67
Poids%	31,04	6,47	62,49	-
Oxyde				

TABLE 7.3 – Analyse EDX de la première nouvelle phase riche en plomb, NPAZPb1 de l'échantillon AZPb2

Sur la figure 7.5, on distingue un deuxième contraste dans les zones très claires. C'est en fait une deuxième phase minérale riche en plomb, NPAZPb2 (mais moins riche en plomb que NPAZPb1) dont le spectre EDX et l'analyse figurent dans la figure 7.7 et dans la table 7.4 respectivement.

En considérant que le plomb est incorporé dans le site du calcium, nous proposons la formule chimique suivante :



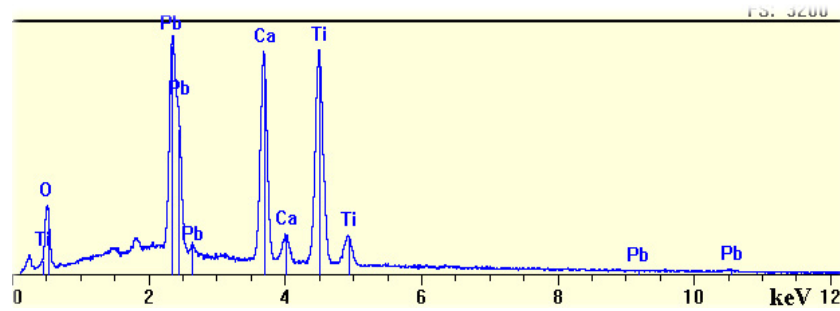


FIGURE 7.7 – Spectre EDX de la deuxième nouvelle phase riche en plomb, NPAZPb2 dans l'échantillon AZPb2.

composition	Ti	Ca	Pb	O
At%	20,40	15,09	4,31	60,20
Poids%	47,41	24,61	27,98	-
Oxyde				

TABLE 7.4 – Analyse EDX d'une deuxième phase riche en plomb, NAZPb2 de l'échantillon AZPb2

Ces deux nouvelles phases riches en plomb ne contiennent pas d'aluminium, ce qui pourrait indiquer que  $Pb^{4+}$  a été réduit en  $Pb^{2+}$  qui s'incorpore directement dans le site du calcium. A noter que nous n'avons pas réalisé d'études structurales sur ces phases, mais avec une telle stœchiométrie dans ces conditions (pression, température), on peut raisonnablement penser que ces phases correspondent à des perovskites  $CaTiO_3$  riches en plomb.

Nous retrouvons  $Al_2O_3$  sous forme de baguettes noires isolées (figure 7.4), indiquant que l'aluminium n'a pas été incorporé dans ces phases calciques, et que ces dernières peuvent incorporer le plomb sans compensation de charges.

Il peut être également intéressant de s'interroger sur l'équilibre thermodynamique de ces deux phases riches en plomb, et plus précisément de se demander si avec des temps d'expérience plus longs, nous verrions disparaître les deux phases au profit d'une phase ayant une composition « intermédiaire ».

Reproductibilité d'une nouvelle phase NAZPb1

Comme nous l'avons décrit ci-dessus, nous avons identifié deux nouvelles phases dans l'échantillon autoclavé contenant un mélange de zirconolite et de  $PbO_2$ . A savoir, NAZPb1 avec environ 62 poids% de  $PbO$ , et NAZPb2 avec 28 poids% de  $PbO$ .

Nous avons donc essayé de synthétiser la phase minérale contenant le plus de plomb (NPAZPb1) en autoclave sous les mêmes conditions de pression et de température, à savoir, 650 °C et 50 MPa pendant 11 jours. Pour ce faire, nous avons effectué un mélange d'oxydes correspondant à la composition de NPAZPb1 (voir la table 7.3, avec du  $PbO$ ), que nous avons mis en autoclave à chauffage externe.

Comme illustré sur la figure 7.8, nous constatons que l'échantillon obtenu n'est pas homogène, et qu'il existe deux phases minérales distinctes, une en gris clair donc a priori ayant incorporé des éléments lourds, et une en gris foncé. La résine d'enrobage apparaît en noir très souvent, ce qui indique une forte porosité de notre matériau.

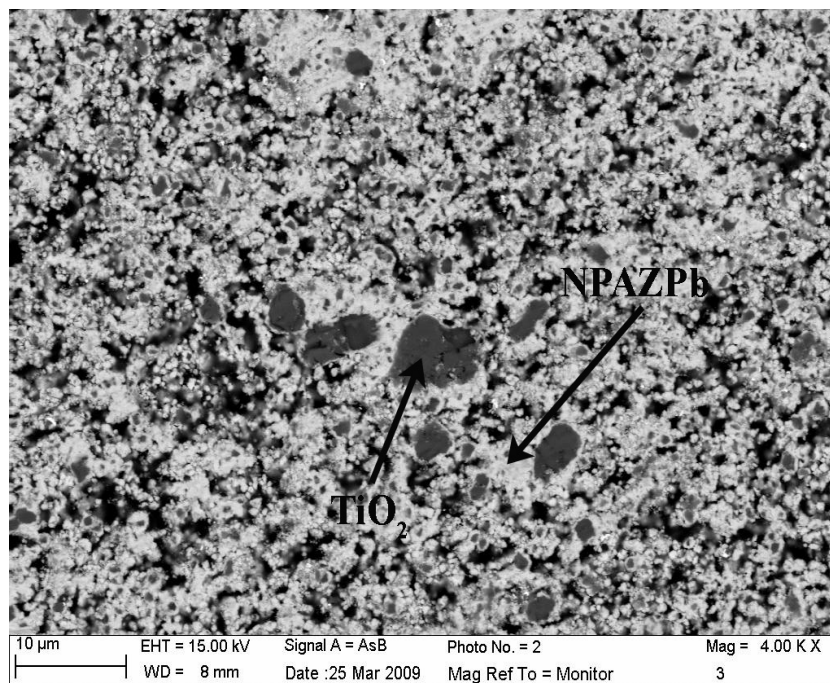


FIGURE 7.8 – Image MEB de l'échantillon autoclavé reproduisant NPAZPb1

A partir des analyses EDX réalisées au MEB et à la microsonde, nous pouvons constater qu'il s'agit de  $TiO_2$  pour les grains gris foncés, et que la phase apparaissant en gris clair correspond à peu près à la phase NPAZPb1. Nous nommerons plus précisément cette phase NPAZPbR (avec « R » pour reproductible). NPAZPbR représente 52% de la surface de notre échantillon (analyses d'histogrammes d'images MEB, voir chapitre 3).

Dans la table 7.5, figurent les compositions en At% de NPAZPb1 et de NPAZPbR que nous avons obtenues. Et comme nous pouvons l'observer, les différences sur Ti, et O sont négligeables. Par contre, il y a moins de calcium dans NPAZPbR, sans doute en rapport avec une augmentation de la teneur en plomb.

Composition en At%	Ti	Ca	Pb	O
NPAZPb1	19,50	5,79	14,05	60,67
NPAZPbR	20,11	3,29	16,54	60,06

TABLE 7.5 – Comparaison entre NPAZPb1 et NPAZPbR

Dans les mêmes conditions de pression et de température, nous arrivons pratiquement à synthétiser NPAZPb1. Néanmoins comme il ya des différences de compositions pour le calcium et le plomb, nous donnons un autre nom à cette phase, NPAZPbR. Les différences de compositions entre NPAZPb1 et NPAZPbR peuvent provenir d'un problème d'homogénéisation du mélange initial d'oxydes, qui a été mis en autoclave, en dépit de pesées précises et de deux broyages de poudres d'oxydes.

#### D. Diopside dopé au $CdO$ , ADCd

Nous pouvons constater sur la figure 7.9 la présence de deux phases minérales bien distinctes, ainsi que d'une troisième un peu moins visible. Le diopside apparaît

sous la forme de grains gris foncé, et nous observons le  $CdO$  plus ou moins pur représenté par toutes les plages blanches sur la photographie en électrons rétrodiffusés. En effet le  $CdO$  est mélangé avec du calcium et du silicium en quantités nulles ou infimes au sein de ces plages blanches.

Nous pouvons également observer une troisième phase qui entoure les grains de diopside, et qui apparaît en gris clair sur la figure 7.9. C'est une phase riche en calcium, magnésium et silicium avec une forte teneur en cadmium : nous nommons cette nouvelle phase NPADCd, pour Nouvelle Phase Autoclavée dans un échantillon de Diopside avec du Cadmium. NPADCd occupe 16% de la surface totale de notre échantillon (équivalent à 16% en volume de l'échantillon, à condition que la hauteur du volume analysé soit proche de la hauteur des différentes phases minérales).

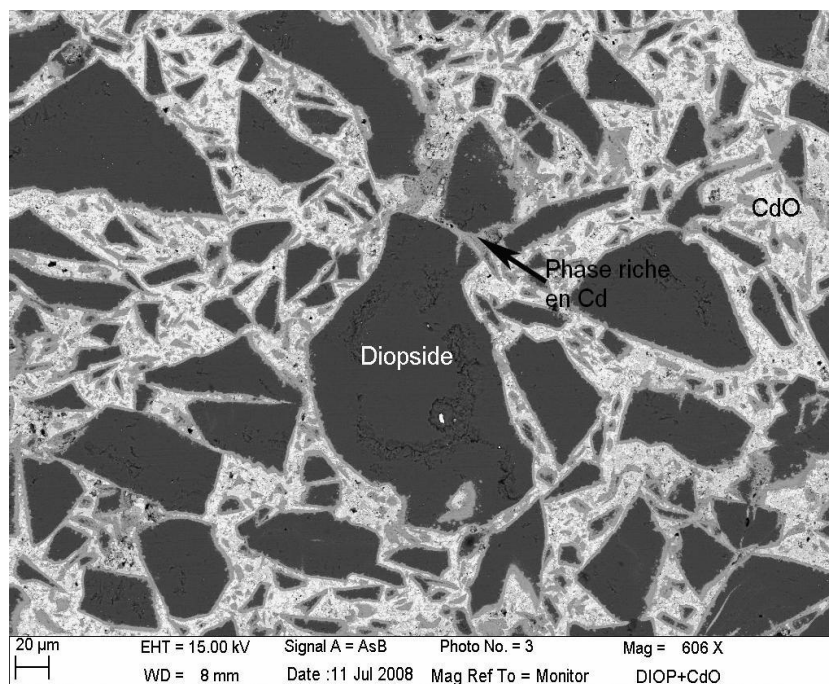


FIGURE 7.9 – Image MEB en électrons rétrodiffusés de ADCd

Le spectre EDX et l'analyse figurent dans la figure 7.10 et la table 7.6. Nous proposons la formule chimique suivante pour cette phase dans l'hypothèse que le cadmium s'incorpore dans le site du calcium.

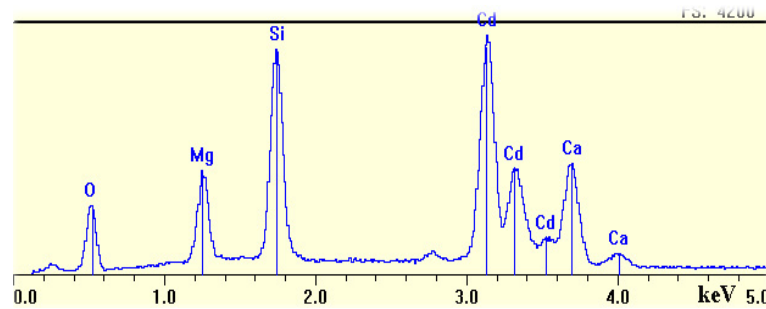


FIGURE 7.10 – Spectre EDX de la nouvelle phase riche en cadmium NPADCd dans ADCd

composition	Ca	Si	Al	Mg	Cd	Na	O
At%	7,66	13,44	0,06	6,20	12,25	0,54	59,86
Poids%	14,91	28,00	0,10	8,66	47,74	0,58	-
Oxyde							

TABLE 7.6 – Analyse EDX de la nouvelle phase riche en cadmium NPADCd dans ADCd

Il est important de souligner que cette nouvelle phase très riche en cadmium est uniquement présente autour des grains de diopside. On peut donc émettre l'hypothèse qu'il s'agit de phénomènes de diffusion des différents atomes pour aboutir à la formation de NPADCd. On peut imaginer que le cadmium venant de  $CdO$  en blanc sur la figure 7.9, s'est associé au calcium, magnésium et silicium provenant plutôt des grains de diopside. Ainsi autour des grains de diopside, nous observons des couronnes de produits issus de réactions chimiques entre  $CdO$  et le diopside.



Il est facilement envisageable d'augmenter la présence de NPADCd en diminuant la granulométrie du mélange d'oxydes initial. Ainsi nous pouvons supposer que NPADCd serait toujours localisée autour des grains de diopside plus nombreux (poudre plus fine, donc plus de grains).

#### Reproductibilité d'une nouvelle phase NPADCd

Comme pour les nouvelles phases présentées plus haut, nous avons essayé de synthétiser cette nouvelle phase riche en cadmium (NPADCd) dans des conditions de pression et de température identiques. Un mélange d'oxydes de composition correspondant à NPADCd a donc été porté à 650 °C et 50 MPa pendant 11 jours en autoclave à chauffage externe.

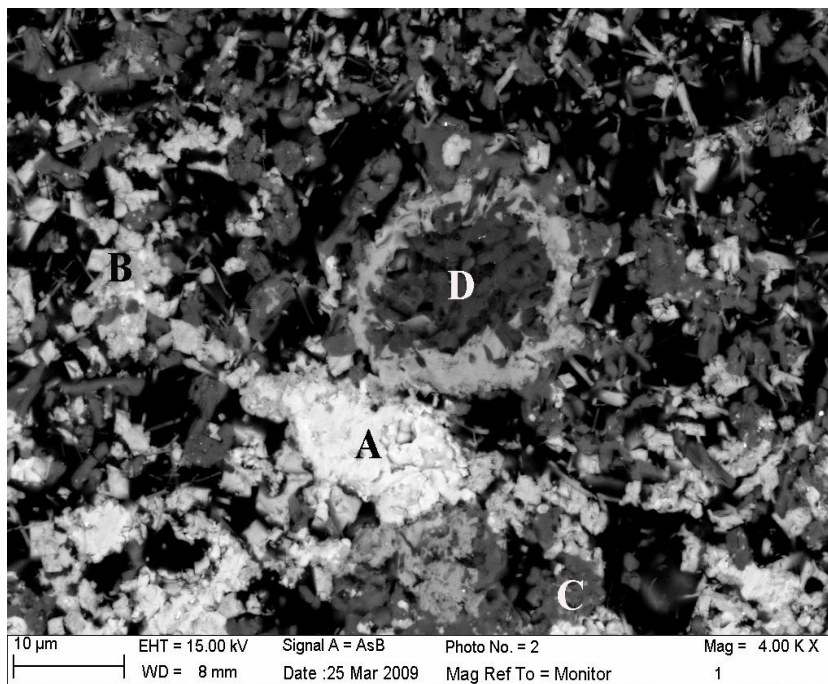


FIGURE 7.11 – Image MEB de l'échantillon autoclavé reproduisant NPADCd

L'image en électrons rétrodiffusés (voir la figure 7.11) montre la présence de plusieurs phases minérales plus ou moins distinctes :

- Une phase « A », qui apparait très claire et qui est un mélange de  $CdO$  et  $SiO_2$ .
- Une phase « B », qui apparait en gris clair, et qui est un mélange assez complexe de  $CdO$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$  et  $CaO$  par ordre d'importance.
- Une phase « C », qui apparait en gris légèrement prononcé et qui est un mélange de  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $CdO$  et de  $MgO$  par ordre d'importance.
- Une phase « D », qui est en gris très foncé et qui est un mélange de  $MgO$  et de  $SiO_2$  avec un peu de  $CdO$ .

Dans la table 7.7, nous avons fait figurer les compositions de toutes les phases « A, B, C et D » décrites ci-dessus, avec pour comparaison la composition de la nouvelle phase riche en cadmium, NPADCd.

Composition en At%	Ca	Si	Al	Mg	Cd	Na	O
NPADCd	7,66	13,44	0,06	6,20	12,25	0,54	59,86
A	4,25	13,48	-	1,29	24,24	-	56,74
B	4,42	13,91	0,12	13,35	11,11	0,14	56,95
C	8,55	19,24	0,64	9,81	1,79	0,25	59,72
D	0,11	13,71	-	28,56	0,76	-	56,86

TABLE 7.7 – Compositions des différentes phases minérales observées dans l'échantillon autoclavé de composition NPADCd

Comme nous pouvons le constater dans la table 7.7, aucune des 4 phases « A, B, C et D » n'est semblable à NPADCd.

Nous en déduisons par conséquent, que nous n'arrivons pas à reproduire NPADCd dans les mêmes conditions de température et de pression que celles appliquées lors de la première expérience en autoclave entre le diopside et  $CdO$ . Ainsi cette phase nous apparait comme métastable avec la pression et la température.

### E. Diopside dopé au $PbO$ , ADPb

Sur la figure 7.12, nous pouvons observer la présence de deux phases bien distinctes. Le diopside est représenté sous la forme de grains gris foncé. A noter que les quelques traces blanches visibles sur cette image MEB en électrons rétrodiffusés, ne sont que des dépôts d'or de la capsule, qui se sont déplacé dans l'échantillon au cours du polissage de l'échantillon (pour les analyses).

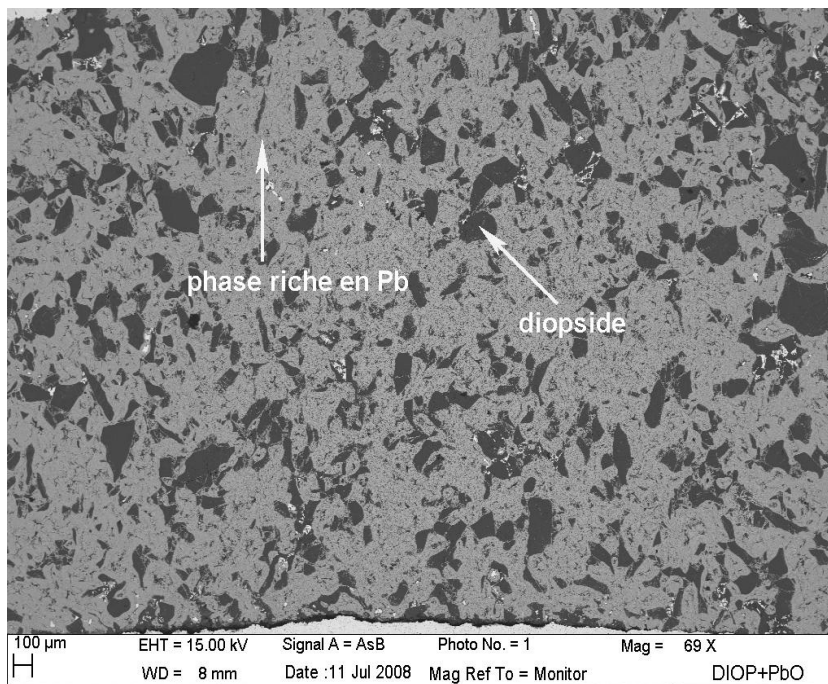


FIGURE 7.12 – Image MEB en électrons rétrodiffusés de ADPb

Nous observons de grandes plages en gris très clair, qui correspondent en fait à une phase minérale à base de silicium et de calcium, également riche en plomb que nous nommons NPADPb, pour Nouvelle Phase Autoclavée à base de Diopside et de Plomb.

Les images obtenues en électrons rétrodiffusés présentent deux niveaux de gris bien distincts, il nous est alors possible d'estimer la surface occupé par NPADPb

avec un logiciel de traitement d'images, qui est d'environ 48 % en moyenne sur diverses images (globales et non centrées sur des détails précis), avec un grossissement relativement faible.

Cette nouvelle phase, NPADPb est très riche en plomb avec un maximum d'environ 68 poids% de  $PbO$ . Nous présentons le spectre et l'analyse EDX sur la figure 7.13 et dans la table 7.8.

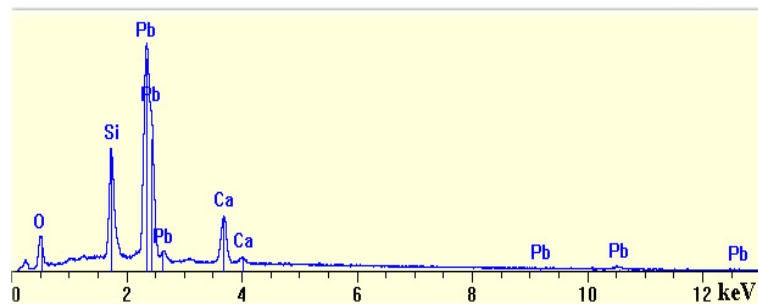


FIGURE 7.13 – Spectre EDX de la nouvelle phase riche en plomb NPADPb dans ADPb.

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Ca	8,47	10,58	$CaO$	12,00
Si	9,28	16,26	$SiO_2$	20,10
Pb	62,25	14,80	$PbO$	67,90
O	19,99	58,02	-	-

TABLE 7.8 – Analyse EDX de la nouvelle phase riche en plomb NPADPb dans l'échantillon ADPb

Si nous considérons que le plomb est incorporé au sien du site du calcium, nous proposons l'écriture suivante pour NPADPb :



Reproductibilité d'une nouvelle phase NPADPb

Nous avons essayé de synthétiser cette nouvelle phase NPADPb dans les conditions de pression et de température dans lesquelles elle s'est formée. Pour cela, nous avons réalisé un mélange d'oxydes correspondant à la composition de NPADPb (voir la table 7.8) que nous avons porté à 650 °C et 50 MPa en autoclave pendant 11 jours.

La figure 7.14 représente une image MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon ainsi synthétisé : nous observons la présence de deux luminances bien distinctes. Une phase minérale qui apparaît en gris très clair et qui représente 41% de la surface de l'échantillon (analyses d'histogrammes des images MEB) et une autre phase minérale qui apparaît en gris foncé.

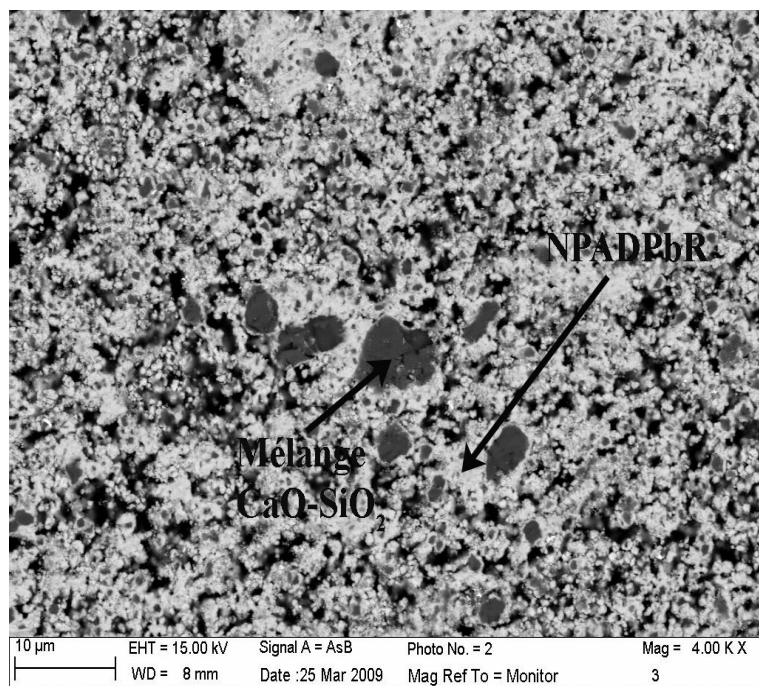


FIGURE 7.14 – Image MEB de l'échantillon autoclavé reproduisant NPADPb

A partir des analyses EDX en MEB et en microsonde, nous avons observé que les grains gris foncé étaient essentiellement constitués de calcium et de silicium.

Les grains de couleur gris clair ont une composition présentée dans la table 7.9, et qui se rapproche de celle observée initialement (NPADPb). Nous nommons cette dernière phase NPADPbR (avec R pour « reproductible »).

Composition en At%	Ca	Si	Pb	O
NPADPb	10,58	16,26	14,80	58,02
NPADPbR	7,70	13,51	14,48	64,06

TABLE 7.9 – Comparaison entre NPADPb et NPADPbR

Les différences de composition entre NPADPb et NPADPbR peuvent provenir des manipulations successives (pesée, broyage, mise dans la capsule en or . . . ) induisant des variations légères de composition.

## 2 Expérimentation avec des REFIONM

### 2.1 REFIONM brut autoclavé

Afin d'étudier la possible incorporation d'éléments chimiques de ce REFIONM par des phases minérales calciques, nous avons réalisé une expérience en autoclave. Nous avons réaliser un mélange de 80 poids% de ce REFIONM précédemment caractérisé et 20 poids% d'un mélange de zirconolite (nommé AZRE, pour Autoclave avec Zirconolite et du REFIONM) synthétisée et caractérisé physiquement par Julien Dubrail qui à effectué sa thèse au laboratoire des Géomatériaux et géologie de l'Ingénieur.

Nous avons porté ce mélange à 650 °C et 50 MPa pendant 11 jours comme pour les échantillons dopés en plomb ou en cadmium. La température et la pression ont été choisies afin de rester dans des gammes applicables dans l'industrie.

La capsule après expérience présentait un léger gonflement du à un dégazage pendant les 11 jours d'expérimentation. Ceci confirme le caractère volatil des REFIONM

que nous avons constaté avec la synthèse du verre de REFION et la perte de masse observée (-0,071 poids%, annexe 4).

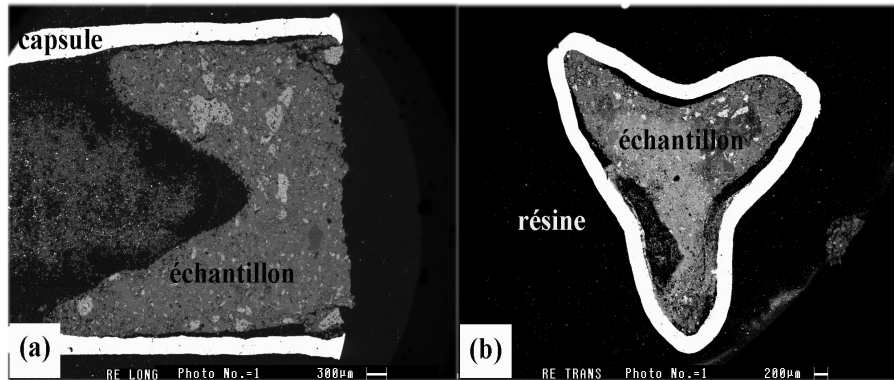


FIGURE 7.15 – Images MEB de la capsule autoclavée de AZRE avec en (a) une vue longitudinale et en (b) une vue transversale

La capsule en or a été coupée en deux transversalement, avec les deux fragments enrobés de telle manière que nous puissions observer au MEB une moitié longitudinalement et l'autre transversalement. Les analyses effectuées sur les deux fragments sont strictement identiques.

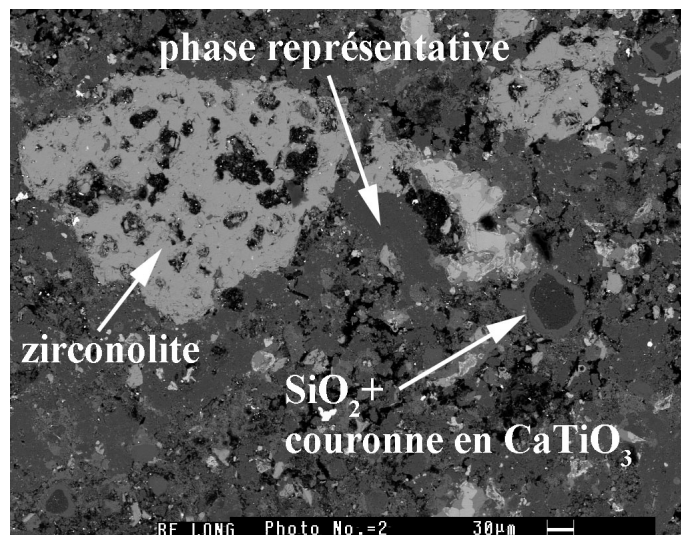


FIGURE 7.16 – Image MEB de AZRE

En gris clair, sur la figure 7.16, nous observons la zirconolite qui n'a subie aucune incorporation d'éléments provenant du REFION.

Il se forme aussi de manière ponctuelle (mais relativement récurrente) des grains de  $SiO_2$  entourés d'une couronne de  $CaTiO_3$  (voir figure 7.16). La présence de  $CaTiO_3$ , indique une décomposition partielle de la zirconolite à hautes pressions.

Sur la figure 7.16, nous pouvons apercevoir une phase grise foncée qui est « représentative » dans tout l'échantillon, et qui consiste en un mélange de petits grains de  $CaO$  et de cristallites beaucoup plus complexes analysés ci-dessous (figure 7.17 et table 7.10). Nous ne pouvons interpréter cette phase représentative aluminocalcique chlorée avec du magnésium qui est différente de celle qui existe dans le REFION à pression et température ambiantes (voir chapitre 4). Il n'y a priori aucune relation entre les deux phases notamment en ce qui concerne l'aluminium et le silicium. Cependant la phase représentative à haute pression semble quand même avoir incorporé du chlore, du potassium ou encore du sodium.

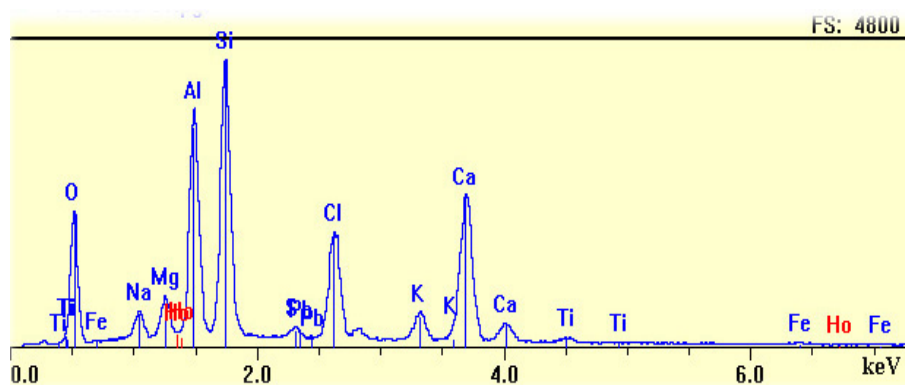


FIGURE 7.17 – Spectre EDX de la phase représentative de AZRE



Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Ca	15,38	8,71	<i>CaO</i>	21,52
Cl	8,46	5,41	<i>Cl</i>	8,46
Na	2,20	2,17	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	2,97
S	0,80	0,57	<i>SO<sub>3</sub></i>	2,01
Al	12,07	10,15	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	22,80
Si	16,01	12,93	<i>SiO<sub>2</sub></i>	34,24
K	2,40	1,39	<i>K<sub>2</sub>O</i>	2,89
Mg	2,34	2,18	<i>MgO</i>	3,87
Ti	0,62	0,29	<i>TiO<sub>2</sub></i>	1,03
Fe	0,15	0,06	<i>FeO</i>	0,20
O	39,57	56,12	-	-

TABLE 7.10 – Analyse EDX de la phase représentative de AZRE

## 2.2 REFIOM PSR autoclavé

Nous avons réalisé un mélange de 20% massique de zirconolite avec 80 % de REFIOM PSR, porté à 650 °C et 50 MPa pendant 11 jours (que nous nommons AZPSR, pour autoclavé, Zirconolite et le REFIOM PSR).

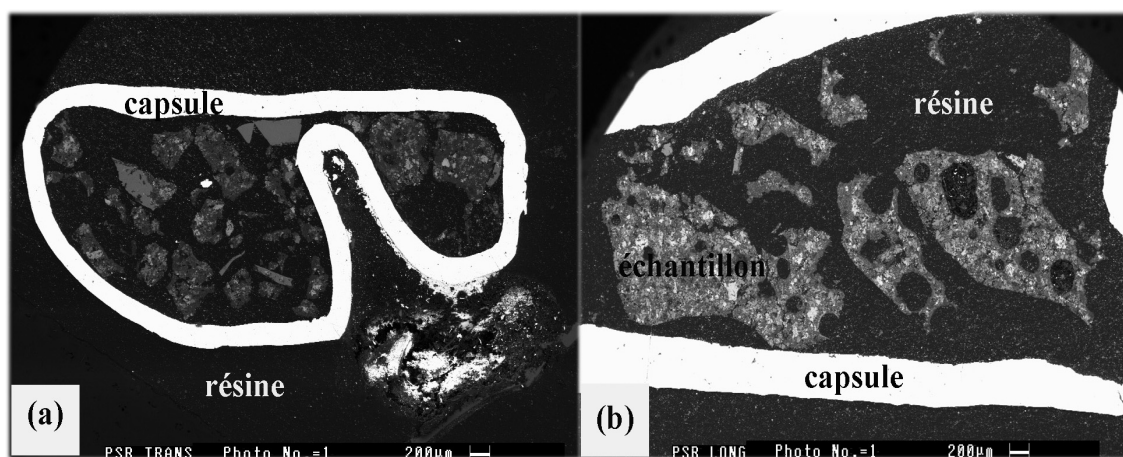


FIGURE 7.18 – Coupe transversale et longitudinale de la capsule en or contenant AZPSR

Lors de la récupération de la capsule contenant du REFIOM PSR, de manière identique à la capsule contenant du REFIOM, nous avons constaté un gonflement

(dégazage lors de l'expérience). Nous considérons que la masse reste inchangée, puisque nous observons une variation de + 1,225 poids%, ce qui peut être due à la balance et un dépôt de graisse sur la capsule. Nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une décarbonatation résultant des traitements chimiques de Novergie-Suez avec du  $NaCO_3$ .

Nous avons coupé la capsule transversalement, et avons enrobé un fragment de manière à voir la capsule transversalement et l'autre pour l'observer longitudinalement (voir figure 7.18).

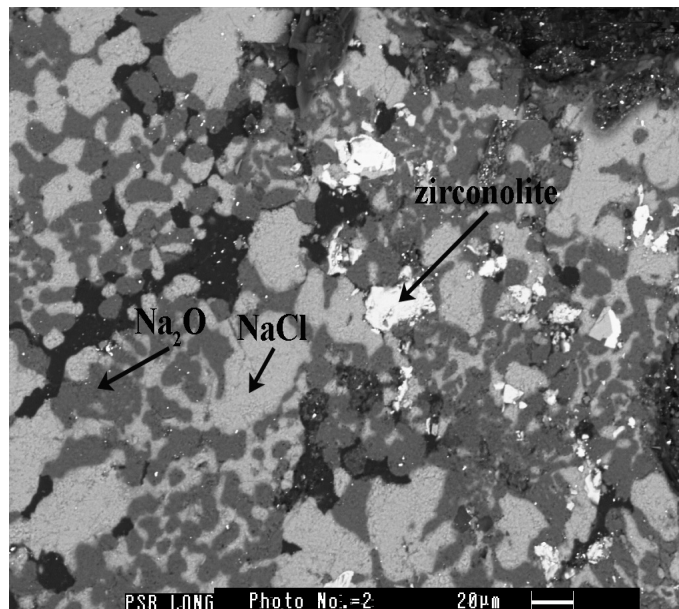


FIGURE 7.19 – Image MEB de AZPSR

On distingue bien clairement la zirconolite du reste du REFION PSR, constitué principalement de plages grises sombres ( $Na_2O$ ) et de plages grises claires ( $NaCl$ ).

$Na_2O$  présente des formes arrondies, ce qui semble indiquer qu'il y a pu avoir un changement d'état où cet oxyde serait passé à l'état liquide laissant cette impression de « ruissellement » sous formes de « gouttelettes ».

En ce qui concerne une éventuelle incorporation des éléments du REFION PSR

au sein de la zirconolite, nous pouvons affirmer qu'elle est nulle (voir le spectre en figure 7.20 et la table 7.11).

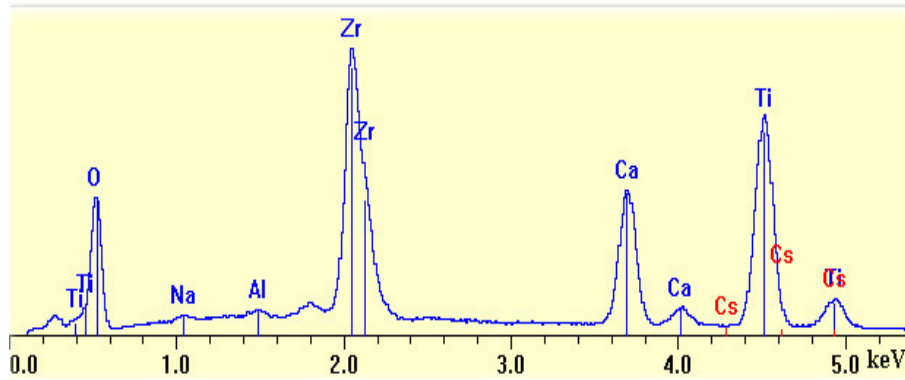


FIGURE 7.20 – Spectre EDX de la zirconolite ne montrant aucune incorporation du REFIO M PSR contenue dans AZPSR

Element	Poids%	At%	Oxyde	Oxyde Poids%
Ti	27,20	17,48	$TiO_2$	45,37
Ca	11,34	8,71	$CaO$	15,87
Zr	27,61	9,32	$ZrO_2$	37,30
Na	0,63	0,84	$Na_2O$	0,85
Al	0,33	0,37	$Al_2O_3$	0,62
O	32,89	63,28	-	-

TABLE 7.11 – Analyse EDX d’une cristallite de zirconolite ne montrant aucune incorporation d’éléments du REFIO M PSR au sein de AZPSR

La gamme de pression et de température choisies pour cette expérience n’étaient pas suffisamment importantes pour permettre une incorporation du REFIO M PSR au sein de phases minérales à bases de titane.

## 3 Conclusion

### 3.1 Oxydes de cadmium et de plomb

Nous nous sommes inspirés de l'idée de base des céramiques SYNROC avec l'immobilisation des HLW (High Level Waste) dans des matrices calciques à l'aide des hautes pressions et températures. Au cours d'expériences de frittage à hautes températures et à hautes pressions entre des oxydes de plomb ou de cadmium et des minéraux (zirconolite ou diopside), nous avons mis en évidence la formation de nouvelles phases avec des fortes teneurs en plomb ou en cadmium (68 poids% de  $PbO$  ou 48 poids% de  $CdO$ ). A noter que le diopside ou la zirconolite selon les échantillons peuvent participer ou non (aucun changement) à la formation de ces nouvelles phases.

Afin de vérifier la reproductibilité de ses phases, nous avons pu synthétiser ces nouvelles phases à partir de mélanges d'oxydes sous forme de poudres, dans les mêmes conditions de pressions et de températures que celles atteintes durant leur formation initiale.

Le caractère reproductible de ces nouvelles phases constitue une donnée essentielle, si on veut appliquer cette technique d'immobilisation dans l'industrie.

Les phases nouvelles riches en plomb peuvent être envisagées en tant que matrice possible d'immobilisation pour le plomb, même si des tests de résistance chimique restent à mener afin de savoir si ces phases peuvent constituer des matrices de stockage résistantes durables. Nous pourrions, par exemple, essayer de mettre en œuvre des tests de lixiviation, en comparant la durabilité de telles phases riches en plomb avec des phases témoins dépourvues de plomb. Des analyses fines des lixiviats et de ces phases minérales altérées permettraient alors de connaître la durabilité de ces phases.

A noter que la phase nouvelle riche en cadmium ne semble pas être stable dans

les conditions de pression et de température utilisées dans notre étude.

### 3.2 REFION et REFION PSR

Les expériences en autoclave sur le REFION brut et sur le REFION PSR, ont été l'occasion de compléter nos connaissances des caractéristiques physico-chimiques de ces deux types de déchets ultimes.

En effet, il n'y a pas eu de réaction entre les deux REFION et la zirconolite, à part une décomposition de cette dernière en  $CaTiO_3$  (sans doute perovskite) et en  $ZrO_2$  lors de son contact avec le REFION brut à haute pression et à haute température. Le REFION PSR quant à lui ne subit aucun changement si ce n'est un possible changement d'état de  $Na_2O$  (de solide à liquide) mais ne provoque aucune décomposition de la zirconolite.

Ces expérimentations nous ont aussi permis de réaliser une caractérisation des REFION utilisés dans cette étude, en ayant une idée de leur comportement à haute température et à haute pression.

## Durabilité testée par lixiviation



## Chapitre 8

# Durabilité testée par lixiviation

Ce chapitre suit ceux consacrés aux synthèses de vitrocéramiques, et consiste à étudier la durabilité des nouvelles matrices synthétisées et observées au cours de cette thèse.

La lixiviation est un procédé faisant appel à une dissolution chimique de certains constituants d'un matériau. Il existe deux modes de lixiviation : le mode statique dans des pots en téflon où l'eau, le pH et la température influent sur les lixiviats, et le mode dynamique dans des soxhlets où la température et les mouvements d'eau résultant d'évaporations et de condensations successives influent sur les lixiviats.

Au sein du laboratoire de Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur, nous avons eu la possibilité de faire de la lixiviation dynamique et/ou statique. Toutefois, nous avons préféré commencer par des expériences de lixiviation dynamique, car c'est le mode d'attaque des matériaux le plus agressif du fait de l'écoulement continu d'eau sur l'échantillon.

Nous avons donc réalisé des expériences de lixiviation dynamique sur des échantillons de vitrocéramiques basées sur la formation du diopside.

Nous avons ciblés les échantillons dans lesquels ont été observées de nouvelles phases cristallisées ayant incorporé des quantités significatives d'éléments toxiques.



## 1 Lixiviation dynamique

Le montage qui a été utilisé pour les expériences de lixiviation dynamique est représenté sur la figure 8.1. Les échantillons sont des vitrocéramiques de forme cylindriques (11 mm de diamètre sur 5 mm de hauteur), synthétisées à l'aide de « pastillage » du verre parent préalablement broyé. Ces pastilles cylindriques sont placés dans une nacelle à débordement en acier inoxydable située dans le ballon (b) (sur la figure 8.1). Le ballon en inox contient un même volume d'eau pure défini pour chaque expérience égal à 250 mL, qui est chauffée à 96 °C par un chauffe ballon. L'eau va ainsi être évaporée puis se condenser dans la colonne refroidissante permettant ainsi une circulation d'eau continue sur l'échantillon. La surface totale de vitrocéramique interagissant avec l'eau pure est de  $570 \text{ mm}^2$  ( $S_{totale} = 2 \times \pi R^2 + 2\pi R \times h$ , voir la figure 8.2). Nous supposons que toute la surface de chaque pastille est en contact avec l'eau puisqu'elle repose uniquement sur des petits appuis en inox dans la nacelle.

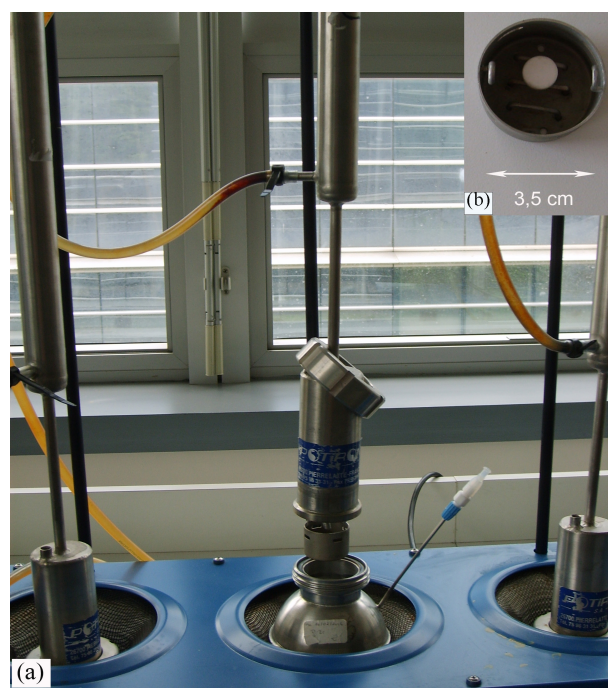


FIGURE 8.1 – Colonne Soxhlet et ballon (a), échantillon dans la nacelle (b), le tout utilisé pour la lixiviation dynamique

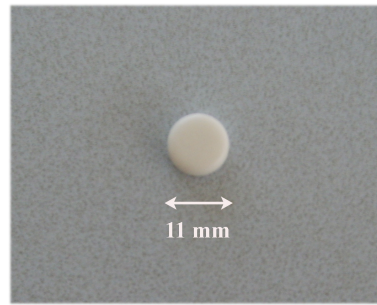


FIGURE 8.2 – Exemple de pastille de vitrocéramique de diopside dopé avec  $CdO$  pour les expériences de lixiviation

Trois vitrocéramiques ont été choisies :

- Une vitrocéramique de diopside dopée à 16 poids% de  $CdO$ , nommée GcD16Cd (voir chapitre 6).
- Une vitrocéramique de diopside dopée à 12 poids% de  $PbO$ , nommée GcD12Pb (voir chapitre 6).
- Une vitrocéramique de diopside dopée à 12 poids% de  $PbO_2$  nommée GcD12Pb2 (voir chapitre 6).

De plus, une expérience sans échantillon (dite « blanche ») a également été réalisée afin de servir de témoin (uniquement l'eau pure dans le soxhlet).

La période d'altération a été fixée à 22 jours, ce qui correspond à une durée relativement classique des expériences de lixiviation de ce type qui sont en général réalisées sur des temps allant de 20 à 30 jours.

A la fin des expériences, les vitrocéramiques ont été rincées à l'eau distillée puis séchées dans une étuve pour éliminer l'eau résiduelle adsorbée.

Il est à noter que cette méthode présente plusieurs contraintes. Notamment ce protocole exige de travailler avec un volume de solution assez important (250 mL), ce qui aboutit à de faibles concentrations en solution et donc une difficulté à quantifier

le lixiviat. De plus, des produits secondaires peuvent se former et s'absorber sur les parois des ballons en inox pouvant ainsi fausser les analyses des lixiviats, d'où l'importance de faire une expérience dite « blanche ».

## 2 Résultats

### 2.1 Variations des masses des échantillons de départ

Un résultat préliminaire important consiste à mesurer les pertes de masses constatées sur les trois vitrocéramiques au cours des tests de lixiviation dynamique, comme cela est résumé dans la table 8.1. Nous pouvons constater que ces pertes massiques restent faibles, en étant inférieures à 1%.

Vitrocéramique	Poids avant	Poids après	$\Delta m$ %
GcD12Pb	1,547	1,532	- 0,97
GcD12Pb2	1,389	1,380	- 0,65
GcD16Cd	1,598	1,585	- 0,81

TABLE 8.1 – Changements de masse des pastilles avant et après les tests de lixiviation sur 3 vitrocéramiques dopées au plomb ou au cadmium

### 2.2 Etat de surfaces des échantillons lixiviés

Les surfaces des trois vitrocéramiques ont été observées au MEB (voir chapitre 3), afin de mettre en évidence les altérations de surface de ces matrices au cours des expériences de lixiviation dynamique.

Pour pouvoir mesurer au mieux l'impact de la lixiviation sur la surface de ces matériaux, nous avons synthétisé des « doubles » de ces matériaux qui nous ont servi de références ou de témoins (voir chapitres 3 et 6 pour les synthèses).

Pour la vitrocéramique GcD16Cd, dopée avec 16 poids% de  $CdO$ , nous présentons deux images MEB (avant et après lixiviation) dans la figure 8.3, avec un grossissement de 10000. Comme nous pouvons le voir distinctement sur les images, la surface a été altérée, et nous pouvons apercevoir des formes géométriques qui laissent penser à la présence de « cristaux » qui sont en relief, et qui pourraient être en fait une *couche d'altération* qui est apparue durant la lixiviation dynamique.

Les vitrocéramiques lixiviées ont été métallisées à l'or pour pouvoir effectuer les observations au MEB (électrons secondaires) du fait de la rugosité de surface, ce qui empêche de faire des analyses fiables. Nous ne pouvons pas polir les échantillons lixiviés sous peine de les endommager et/ou de les transformer, et donc de ne plus observer ces couches d'altération. Toutefois, à base de quelques analyses (non précises) nous pouvons dire qu'il s'agit d'une couche composée d'oxydes de calcium, de silicium et de magnésium. A partir de ces analyses, le cadmium n'a pas été détecté dans ces cristaux de surface. S'il est présent, ce n'est qu'en quantités infimes. En effet, sur les vitrocéramiques initiales (non lixiviées), nous pouvons reconnaître à l'aide des analyses EDX du diopside ou les nouvelles phases cristallines riches en plomb ou en cadmium, ce que nous ne retrouvons pas après lixiviation.

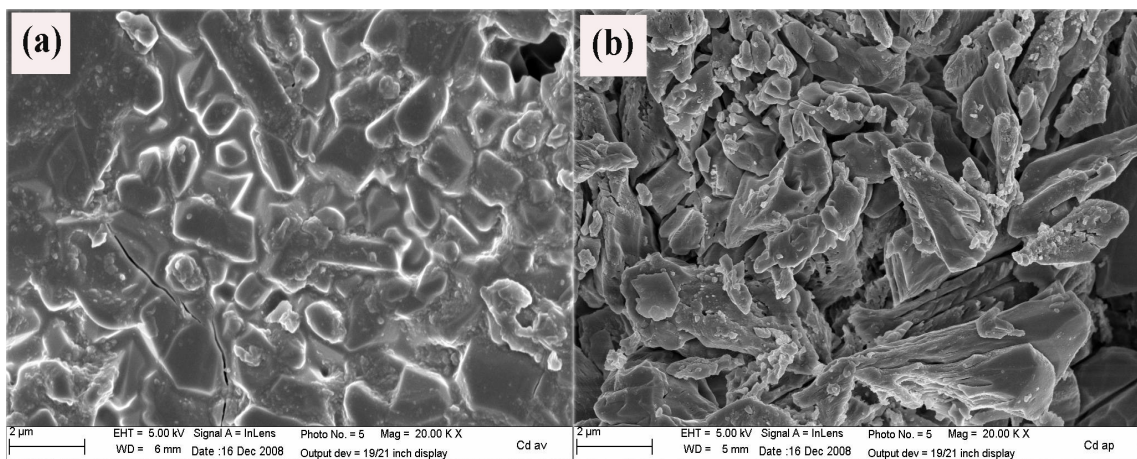


FIGURE 8.3 – Vitrocéramique GcD16Cd avant (a), et après (b) le test de lixiviation observées au MEB en électrons secondaires  
Test de lixiviation dynamique pendant 22 jours à 96 °C en eau pure

Les mêmes observations ont été réalisées sur les vitrocéramiques dopées en plomb (GcD12Pb et GcD12Pb2). En effet, nous retrouvons également une possible couche d'altération comme cela est visible sur les figures 8.4 et 8.5, avec respectivement les images de GcD12Pb2 au grossissement 2500, et GcD12Pb grossie 7000 fois. L'altération des surfaces est identique à celle pour GcD16Cd (taille des « cristaux » et composition), et nous pouvons apercevoir une couche d'altération visible à des grossissements différents. Dans tous ces exemples, les couches d'altération présentent la même texture (semblable à des « cristaux ») et semblent être constituées des éléments majeurs Ca, Si, Mg et O. Comparativement, les vitrocéramiques avant lixiviation (voir chapitre 6), sont constituées principalement d'une matrice vitreuse et des nouvelles phases riches en plomb ou en cadmium selon l'élément dopant considéré. C'est pourquoi nous considérons ces couches qui se forment à la surface des vitrocéramiques comme des couches d'altération, vu qu'elles semblent être dépourvues de cadmium ou de plomb.

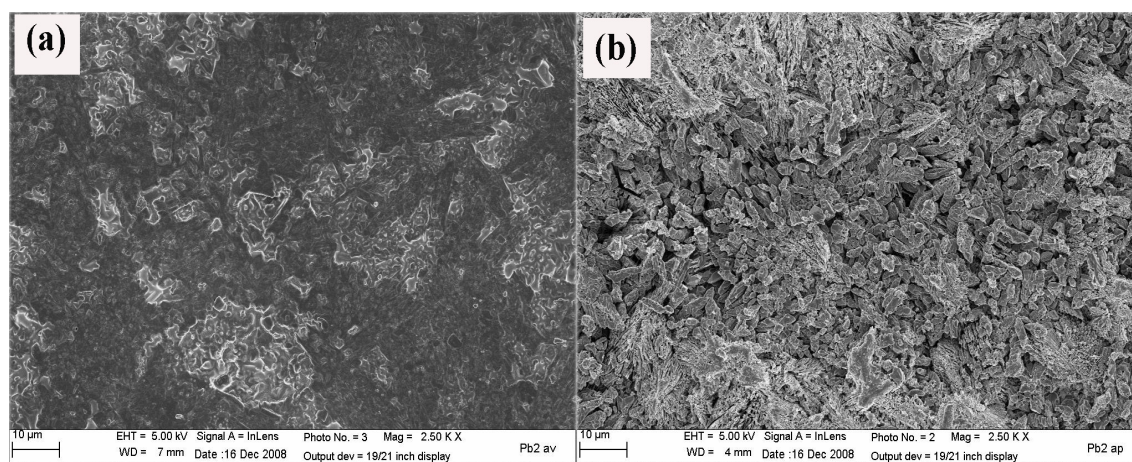


FIGURE 8.4 – Vitrocéramique GcD12Pb avant (a), et après (b) le test de lixiviation observées au MEB en électrons secondaires  
Test de lixiviation dynamique pendant 22 jours à 96 °C en eau pure

Comme nous pouvons le constater sur les figures 8.3, 8.4 et 8.5, les couches d'altération sont en fait « une accumulation » de grains de même composition (Ca, Si, Mg et O). Ces grains présentent des tailles très variées à l'intérieur d'un même échantillon, avec par exemple sur la figure 8.5, des tailles allant de 0,2 à 2  $\mu\text{m}$  de long.

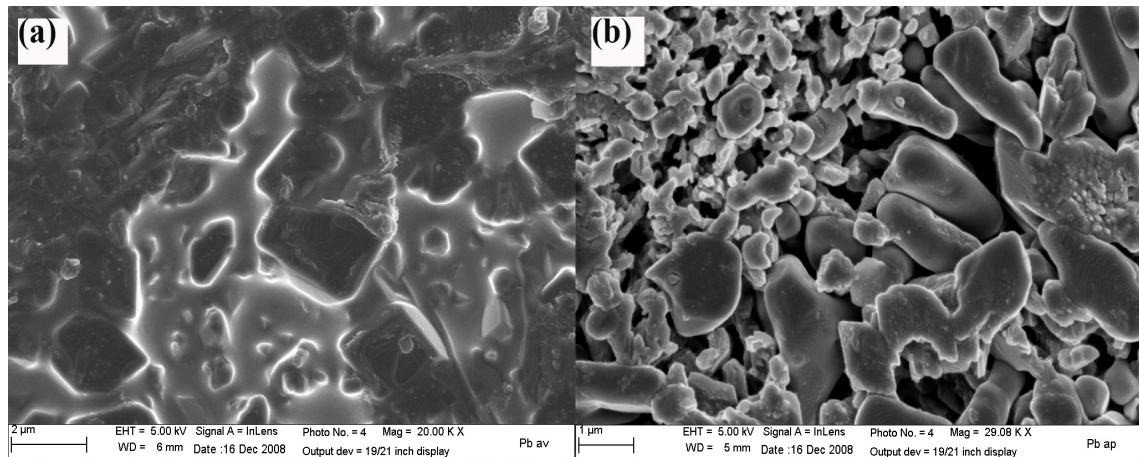


FIGURE 8.5 – Vitrocéramique GcD12Pb2 avant (a), et après (b) le test de lixiviation observées au MEB en électrons secondaires  
Test de lixiviation dynamique pendant 22 jours à 96 °C en eau pure

### 2.3 Lixiviats

Pour analyser les lixiviats, nous avons utilisé un spectromètre ICP-OES (pour Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), de Perkin-Elmer optima 3000, avec un nébulisateur ultrasonique. Ces analyses ont été réalisées grâce à une collaboration avec le Professeur Rémi Losno du Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) de l'Université Paris-Est.

Les standards utilisés pour le plomb et le cadmium sont les métaux purs attaqués chimiquement par  $HNO_3$ , pour arriver à des concentrations de 1g/L pour l'étalonnage. Le spectromètre utilise des longueurs d'ondes de 226,502 nm pour le cadmium et de 220,353 nm pour le plomb (voir le détail en annexe 13).

Les 4 lixiviats des 4 expériences de lixiviation ont été dilués avec 2mL de  $HNO_3$  (normapur à 69 %) pour 200 mL, puis par 100 (c'est à dire, 1mL de lixiviat dilué dans 100mL d'eau pure) pour faire les analyses au spectromètre. Cette dernière dilution est liée à un souci de protection du spectromètre afin de ne pas l'endommager avec des concentrations trop élevées en métaux lourds. Dans la table 8.2 figurent les résultats pour les échantillons non dilués (après calculs sur les résultats des échantillons dilués). Les éléments dont les valeurs ne sont pas significatives, c'est-à-dire inférieures à la limite de détection (Co, Mo, Sn, voir annexe 8) ont été retirés.

Le carbone que nous retrouvons dans les 4 lixiviats (table 8.2) en forte concentration (de 870 à 3470  $\mu\text{g/L}$ ) représente en fait l'excès de carbone dissout en milieu acide par rapport au  $CO_2$  atmosphérique (apporté par les dissolutions successives en milieux acides).

Elément	Témoin	GcD12Pb	GcD12Pb2	GcD16Cd
Al	234	2423	1144	195
C	1370	3474	1295	869
Ca	930	2830	3149	2434
<b>Cd</b>	-	-	-	<b>415</b>
Cr	-	-	-	69
Cu	19	48	9	27
Fe	36	18	31	305
K	352	367	583	975
Mg	682	627	694	1325
Mn	32	4	10	175
Ni	10	12	36	67
P	72	-	-	128
<b>Pb</b>	-	<b>486</b>	<b>539</b>	-
Si	4429	13595	4118	3165
Zn	15	48	54	11

TABLE 8.2 – Résultats d'analyses des lixiviats en  $\mu\text{g/L}$  pour des tests de lixiviation dynamique de 22 jours sous eau pure chauffée à 96 °C

(-) signifie que la teneur est inférieure à la limite de détection de l'ICP-OES

Les incertitudes absolues sont calculées d'après R. Losno, selon la formule suivante, où DL est la limite de détection (en annexe 8) :

$$\pm(DL + 3\%valeur)$$

Nous avons donc pour GcD12Pb  $486 \pm 43 \mu\text{g/L}$  (soit  $0,85 \mu\text{g/mm}^2$ ) pour GcD12Pb2  $539 \pm 44,2 \mu\text{g/L}$  (soit  $0,95 \mu\text{g/mm}^2$ ) et  $425 \pm 13,2 \mu\text{g/L}$  pour GcD16Cd (soit  $0,75 \mu\text{g/mm}^2$ ).

La présence de cadmium dans les lixiviats est uniquement observée dans la vitrocéramique GcD16Cd, car la teneur en cadmium est très faible dans les autres lixiviats. Ce qui est similaire pour le plomb, où uniquement les lixiviats de GcD12Pb et GcD12Pb2 contiennent cet élément.

Nous constatons que les lixiviats de nos expériences présentent des teneurs en Pb ou en Cd de l'ordre de  $500 \mu\text{g}$  par L de solution.

Une étude récente de Chou et al (2009 [105]), présente des tests de lixiviation statique (pendant 18h) sur des REFIOM bruts en fonction de différents pH. Pour un pH de 8,3, ce qui se rapprocherait le plus de notre cas (neutre avec de l'eau pure), ils trouvent des lixiviats contenant de 8,5 à 21,7 mg/L de solution, ce qui est très largement supérieur à nos résultats. De plus nous savons que la lixiviation dynamique est beaucoup plus agressive que la lixiviation statique. Nous constatons donc que les vitrocéramiques peuvent constituer un moyen fiable d'immobiliser durablement des éléments toxiques tels que le plomb et le cadmium.

Nous pouvons aussi rapprocher nos résultats de ceux de Jun Park et al (1986 [94]) qui obtiennent sur des REFIOM vitrifiés des lixiviats contenant 0,2 ppm de plomb et moins de 0,04 ppm de cadmium. Dès lors nous constatons que nos résultats sont supérieurs aux leurs.

Qian et al (2006 [80]) ont réalisés également des tests de lixiviation statique sur



leurs vitrocéramiques dans une étude sur l'immobilisation de REFIOM dans des vitrocéramiques de diopside. Ils ont obtenu des lixiviats contenant  $2,4 \mu\text{g/L}$  pour le cadmium et  $23 \mu\text{g/L}$  pour le plomb. Ce qui représente environ 20 à 200 fois moins que ce que nous observons et mesurons dans cette étude. Cependant notre période de test est de 22 jours alors que cela n'est pas précisé dans leur étude, rendant donc compliqué une interprétation et une comparaison.

Nous pouvons calculer les quantités de plomb et de cadmium « relachés » dans les lixiviats et comparer ces valeurs à la quantité initiale de métaux lourds dans les vitrocéramiques, afin de voir quel % de métaux toxiques nous avons perdu pendant la lixiviation (à partir du poids des vitrocéramiques de départ et de leur concentration en plomb ou en cadmium).

Dans les tables 6.5, 6.9, et 6.15 (dans le chapitre 6), nous avons détaillé les teneurs en  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$  respectivement des verres parents des vitrocéramiques GcD12Pb (10,67 poids% de  $\text{PbO}$ ) de GcD12Pb2 (7,45 poids% de  $\text{PbO}_2$ ) et pour GcD16Cd (11,48 poids% de  $\text{CdO}$ ). Vu que les pertes sont négligeables (annexe 4) lors des synthèses de vitrocéramiques à partir des verres parents, nous considérons que les vitrocéramiques lixiviées ont initialement ces concentrations en métaux lourds.

Connaissant les masses des pastilles de vitrocéramiques (voir table 8.1), nous en déduisons les masses de Pb ou de Cd qu'elles contiennent, soit  $183.10^3 \mu\text{g}$  pour GcD16Cd,  $103.10^3 \mu\text{g}$  pour GcD12Pb2 et  $165.10^3 \mu\text{g}$  pour GcD12Pb.

A partir des analyses des lixiviats (table 8.2), nous calculons les quantités exactes de Pb ou de Cd dans les 250 mL de lixiviat présent dans les soxhlets. Soit  $103,75 \mu\text{g}$  pour le lixiviat de GcD16Cd,  $121,50 \mu\text{g}$  pour le lixiviat de GcD12Pb et  $134,75 \mu\text{g}$  pour celui de GcD12Pb2.

De ce fait, nous retrouvons 0,06% du  $\text{CdO}$  initialement présent pour GcD16Cd, 0,08% de  $\text{PbO}$  initialement présent pour GcD12Pb et de 0,12% de  $\text{PbO}_2$  initia-

lement présent pour GcD12Pb2. Ainsi, il apparait que plus de 99 % des quantités initiales des oxydes d'éléments toxiques restent immobilisés dans les vitrocéramiques synthétisées dans cette étude.

### 3 Conclusion

Les expériences nous ont permis de tester la résistance en lixiviation dynamique de vitrocéramiques à base de diopside contenant de nouvelles phases minérales très riches en plomb ou en cadmium.

Il est apparu que les vitrocéramiques testées perdent du plomb ou du cadmium avec des taux de l'ordre de 500  $\mu\text{g}$  par litre de lixiviat.

De plus à partir d'observations en MEB nous avons pu comparer les états de surface des vitrocéramiques avant et après la lixiviation : les surfaces apparaissent altérées, avec l'apparition d'une couche d'altération identique riche en calcium, magnésium et silicium pour toutes les vitrocéramiques testées. A noter que cette couche d'altération qui se forme sur chaque vitrocéramique, est dépourvue de plomb ou de cadmium. Toutefois, si nous mettons ces observations en rapport avec les quantités de métaux toxiques présentes initialement, ces vitrocéramiques se révèlent pouvoir retenir au moins 99% des éléments incorporés après 21 jours de lixiviation particulièrement agressive (par exemple : 103,75  $\mu\text{g}$  de Cd dans le lixiviat contre  $183.10^3 \mu\text{g}$  de Cd dans la vitrocéramique initiale) Ce qui est un résultat encourageant pour l'immobilisation des métaux lourds à long terme.

Pour confirmer ce résultat, il peut être utile de refaire ce genre d'expériences sur des vitrocéramiques contenant beaucoup plus d'éléments toxiques (dans cette étude, entre 100 et 200 mg de Pb ou Cd par vitrocéramique). Nous pouvons aussi envisager d'autres tests de lixiviation dynamique à plus haute température et pendant plus longtemps, ou encore des tests de lixiviation statique en faisant varier le pH et la température.



# Conclusion



# Conclusion

Dans cette étude nous avons exploré deux nouvelles voies d'immobilisation pour les métaux lourds, les vitrocéramiques et les céramiques frittées à hautes pressions et à hautes températures. Nous avons obtenu dans les deux cas des résultats prometteurs.

Nous avons tout d'abord acquis et mis au point des procédures expérimentales pour ces deux types d'immobilisation. Ainsi des protocoles adaptés, et systématiques ont été employés pour la synthèse des échantillons.

Pour les vitrocéramiques, nous pouvons contrôler la nature, la taille et le nombre des cristaux présents dans la matrice vitreuse. Pour les céramiques frittées, la fabrication des capsules étanches permet de réaliser des expériences stables sur de longues durées dans les autoclaves à chauffage externe.

Deux problématiques ont été résolues : la volatilisation à haute température des éléments tels que le plomb ou le cadmium, qui a été maîtrisée et quantifiée, la composition initiale des REFION industriels de cette étude, qui a été obtenue par spectrométrie de masse après des opérations précises de minéralisation des poudres de REFION.

Nous avons également mis en place des expériences de lixiviation dynamique, ce qui nous donne les premières informations sur la durabilité des nouvelles matrices de stockage d'éléments toxiques.

A noter que la notion de coût est importante lorsque des travaux de recherche ont

une finalité industrielle. C'est pour cette raison que nous avons ciblés des matrices de stockage qui peuvent être fabriquées avec des moyens relativement simples et peu coûteux. L'autoclave à chauffage externe est en effet l'instrument le plus simple et le plus économique pour mettre des matériaux sous pression et à chaud. La pascalisation dans le secteur de l'agroalimentaire est une des applications industrielles de ce type d'instrument.

Par rapport aux verres couramment utilisés, comme matrices de stockage, il suffit d'un recuit modéré supplémentaire pour synthétiser des vitrocéramiques. Ainsi le coût de fabrication de ce type de matériaux est légèrement plus élevé que pour les verres, mais pour des propriétés d'incorporation et de durabilité nettement améliorées.

Le contrôle et la caractérisation des matériaux fabriqués à des fins industrielles entrent totalement dans un processus de qualité. Tout comme pour la fabrication des matrices, les observations et analyses des nouveaux matériaux doivent pouvoir être opérées à moindre coût. C'est pourquoi nous avons utilisé dans cette étude des moyens de caractérisation des matériaux classiques et simples d'utilisation et que l'on peut rencontrer dans les centres de contrôle qualité des grands sites industriels.

Ainsi la microscopie électronique à balayage associée à une microanalyse chimique est la technique la plus simple et la plus abordable pour étudier les matériaux.

Nous avons contrôlé la fiabilité de ces analyses par des mesures croisées en microsonde électronique.

La diffraction des rayons X est aussi l'instrument de base et assez courant pour obtenir des informations structurales sur les matériaux.

Au cours de cette étude, nous avons ciblé et exploré deux nouvelles voies pour l'immobilisation des éléments toxiques plomb et cadmium des déchets ménagers ultimes : les vitrocéramiques et les céramiques frittées à haute pression et à haute

température (HP-HT).

Dans les deux cas, nous avons limité le nombre de cations pouvant participer à l'incorporation de Pb et/ou Cd : un cation divalent  $Ca^{2+}$ , un cation trivalent  $Al^{3+}$ , deux cations tétravalents  $Si^{4+}$  et  $Zr^{4+}$ , et un cation pouvant être à la fois trivalent  $Ti^{3+}$  ou tétravalent  $Ti^{4+}$ .

Pour les différents matériaux étudiés, nous constatons que le calcium est un bon candidat pour une substitution par le cadmium, tandis que Al et Si ont tendance à s'associer au plomb pour former de nouvelles phases oxydes. Nous avons pu également mettre en évidence la richesse de la minéralogie du plomb et du cadmium au travers de nouvelles phases riches en ces éléments. Une caractérisation complète et systématique de ces nouvelles phases cristallines devra être réalisée afin de mieux contraindre l'immobilisation de ces éléments toxiques Pb et Cd dans ces matrices de stockage potentielles.

Dans les deux cas, vitrocéramiques et céramiques frittées, nous constatons que la proportion de Pb ou Cd immobilisée dans des cristaux des phases attendues et des nouvelles phases est relativement importante, pouvant aller jusqu'à 68 poids% pour  $CdO$ . A noter aussi, pour des raisons différentes, que les deux voies explorées dans cette étude aboutissent à la formation de matrices qui sont a priori plus résistantes et plus durables que les matrices actuellement utilisées de manière courante comme les verres ou les ciments. Nous avons pu mesurer et vérifier cette durabilité pour certaines vitrocéramiques au travers d'expériences de lixiviation dynamique. Dans tous les cas, nous savons que des éléments toxiques incorporés dans des cristallites de vitrocéramique seront immobilisés beaucoup plus durablement. Si nous regardons les résultats obtenus sur les céramiques SYNROC pour l'immobilisation des déchets nucléaires, nous pouvons raisonnablement penser que les céramiques frittées dans cette étude présentent une grande résistance aux attaques chimiques, physiques ou biologiques.



Pour finir, nous pouvons dire que ces résultats prometteurs et encourageants ouvrent des perspectives intéressantes : d'autres expériences devront être menées afin d'immobiliser une proportion plus importante et optimale d'éléments toxiques dans ces nouvelles matrices ; leur durabilité devra être mesurée et quantifiée systématiquement pour estimer les possibilités de valorisation de ces nouveaux matériaux.

Une caractérisation fine des matrices observées est nécessaire afin de mieux contraindre les mécanismes d'incorporation des éléments toxiques Pb et Cd. Des techniques plus poussées (et plutôt utilisées en recherche fondamentale) telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X peuvent apporter des informations essentielles sur la spéciation des éléments toxiques Pb et Cd dans ces nouvelles matrices : avec ce type de technique, nous pouvons en effet avoir accès au type de site occupé par ces éléments, les distorsions éventuelles, l'état d'oxydation de l'élément incorporé (important pour le plomb notamment). Ces informations structurales sont particulièrement importantes pour estimer l'efficacité d'immobilisation des nouvelles matrices observées.

Ainsi, suite aux résultats préliminaires obtenus avec des techniques utilisables à un niveau industriel, nous voyons les informations importantes et complémentaires qui peuvent être apportées par la recherche fondamentale.

Des protocoles restent à trouver pour pouvoir effectuer des tests de lixiviations du fait de la taille relativement petite des échantillons. Nous pouvons envisager par exemple des expériences en piston cylindre pour la synthèse des céramiques, ce qui pourrait nous permettre de mener des tests de lixiviation comme c'est le cas pour SYNROC.

Nous avons acquis au cours de ce travail les compétences, l'expertise et les collaborations pour mener à bien ce type d'étude, tout en s'appuyant sur notre expérience en minéralogie et en cristallographie.

Des prolongements de cette étude restent à mener dans le but de mieux comprendre les mécanismes et les sites d'insertion des éléments toxiques. Ceci implique un travail avec une plus grande part de recherche fondamentale pour mettre en évidence l'efficacité des matrices décrites ici pour l'immobilisation à long terme d'éléments toxiques.



# Bibliographie

- [1] Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie ADEME. *Technique de gestion des déchets ménagers*. France Norbert PLOT, 1999.
- [2] P. Frugier. *Influence des variations des vitrifiats de REFIOM sur leur comportements à long terme*. PhD thesis, CEA (Commissariat à L'Energie Atomique), 2000.
- [3] H. Römich and T. Böhm. Deterioration of glass by atmospheric attack. *Climatic and Atmospheric effects on Materials and Equipment*, 2 :187–202, 1999.
- [4] A. Paul. Chemical durability of glasses ; a thermodynamic approach. *Journal of Materials Science*, 12 :2246–2268, 1997.
- [5] A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hibberson, and A. Major. Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in synroc. *Nature*, 278, 1978.
- [6] M. P. Pomiès, N. Lequeux, and P. Boch. Speciation of cadmium in cement part 1.  $cd^{2+}$  uptake by c-s-h. *Cement and Concrete Research*, 31 :571–576, 2001.
- [7] R. C. Ewing and W. Lutze. High-level nuclear waste immobilization with ceramics. *Ceramics International*, 17 :287–293, 1991.
- [8] P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, L. Mazerolles, and C. Fillet. Glass-ceramics nuclear wastes forms obtained from  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - ZrO_2 - TiO_2$  glasses

- containing lanthanides (*ce, nd, eu, gd, yb*) and actinides (*th*) : study of internal crystallisation. *Journal of Nuclear Materials*, 335 :14–32, 2004.
- [9] L. Gautron, S. Greaux, D. Andrault, N. Bolfan-Casanova, N. Guignot, and M. A. Bouhifd. Uranium in the earth's lower mantle. *Geophysical Research Letters*, 33, L23301, doi : 10.1029/2006GL027508, 2006.
- [10] B. Wood, J. D. Blundy, and J. A. C. Robinson. The role of clinopyroxene in generating u-series disequilibrium during mantle melting. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 63 :1613–1620, 1999.
- [11] L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, A. P. Novaes de Oliveira, and O. E. Alarcon. Nucleation and crystal growth of a *mgo – cao – al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> – sio<sub>2</sub>* glass with added steel fly ashes. *Journal of the American Society*, 85 :670–674, 2002.
- [12] Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie ADEME. *Observatoire des piles et accumulateurs : la situation en 2003*. ADEME éditions, 2004.
- [13] Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie ADEME. *Piles et accumulateurs- Rapport annuel de l'Observatoire, données 2006*. ADEME éditions, 2007.
- [14] G. Miquel. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. *Rapport du sénat*, 261 (2000-2001) :2979, 11eme legislature, avril 2001.
- [15] G. Miquel and S. Poignant. Les nouvelles techniques de recyclage et de valorisation des déchets ménagers et des déchets industriels banals. *Rapport du sénat*, 415, 98-99, 1999.
- [16] D. Gauthier, S. Abanades, and G. Flamant. *Heavy metal release in waste incineration processes*. 2003.
- [17] C. A. Cahill and L. W. Newland. Comparative efficiencies of trace metal extraction from municipal incinerator ashes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 11 :227–239, 1982.

- [18] D. Verhulst, A. Buekens, P.J. Spencer, and G. Eriksson. Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces. *Environmental Science and Technology*, 30(1) :50–56, 1996.
- [19] J. C. Chen, M.Y. Wey, J. L. Su, and S. M. Hsieh. Two-stages simulation of the amjor heavy-meatl species under various incineration conditions. *Environmental International*, 24(4) :451–466, 1998.
- [20] A. J. Chandler, T. T. Eighmy, J. Hartlén, O. Hjelm, D. S. Kosson, S. E. Sawell, H. A. Van der Sloot, and J. Vehlow. Municipal solid waste incinerator residues. *Studies in environmental science*, 67 :974, 1997.
- [21] B. Clozel-Leloup, F. Bodéan, and P. Piantone. Bottom ash from municipal waste incineration : mineralogy and distribution of metals. *Waste Stabilization and environment*, pages 46–51, 1999.
- [22] L. Guérin. *Devenir des polluants organiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration de tests de mobilité en vue de leur stockage ou de leur valorisation*. PhD thesis, Université de Toulon et du Var, 2000.
- [23] D. J. Ferner. Toxicity heavy metals. *emedecin journal*, 25, 2001.
- [24] V. Laperche, M. C. Dictor, B. Clozel-Leloup, and P. Barranger. *Guide méthodologique du plomb, appliqué à la gestion des sites et sols pollués*. BRGM/RP-52881-Fr, 2004.
- [25] J. Zarzycki. *Glasses and the vitreous state*. Cambridge Solid State Science Series , Cambridge University Press, 1991.
- [26] G. G. Wicks. *Treatise on materials science and technology*. M. Tomozawa and R. H. Doremus, Academic Presse, Orlando, 1985.
- [27] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, and R. N. J. Taylor. Review the immobilisation of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. *Journal of Materials*

- Science*, 32 :5851–5887, 1997.
- [28] J. C. Cunnane, J. K. Bates, and C. R. Bradley. High level waste borosilicate glass : a compendium of corrosion characteristics. *Pacific Northwest Laboratory, Batelle*, Report DOE/EM-0177-Vol 2, 1997.
- [29] L. A. Chick, G. F. Piepel, G. B. Mellinger, R. P. May, W. J. Gray, and L. Q. Buckwalter. The effects of composition on the properties in an 11-component nuclear-waste glass system. *Pacific Northwest Laboratory, Batelle*, Report PNL-3188, 1981.
- [30] J. M. McKibben, R. W. Benjamin, D. F. Bickford, L. P. Fernandez, W. N. Jackson, W. R. McDonnell, E. N. Moore, P. B. Parks, W. M. Rajczak, and G. G. Wicks. *Precedisional draft : vitrification of excess plutonium*. Report WSRC-RP-93-755, 1993.
- [31] S. V. Stefanovsky, I. A. Ivanov, and A. N. Gulin. *Scientific basis for nuclear waste management XVIII*. T. Murakami and R. C. Ewing, Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1995.
- [32] B. C. Sales and L. A. Boatner. *Radioactive waste forms for the future*. W. Lutze and R. C. Ewing, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [33] Y. Abe and H. Hosono. Inorganic phosphate materials. *Materials Science Monographs, edited by T. Kanazawa, Elsevier, Amsterdam*, 52 :247–281, 1989.
- [34] E. R. Vance, S. Urquhart, D. Anderson, and I. M. George. Advances in ceramics. *edited by D. E. Clark, W. B. White, A. J. Machiels, American Ceramic Society, Westerville, OH*, 20, Nuclear waste management II :249–258, 1986.
- [35] L. R. Bunnell, G. D. Maupin, and K. H. Oma. Advances in ceramics. *edited by D. E. Clark, W. B. White, A. J. Machiels, American Ceramic Society, Westerville, OH*, 20, Nuclear waste management II :167–173, 1986.

- [36] Y. Jun Park and J. Heo. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, B91 :83–93, 2002.
- [37] M. A. P. Silva, V. Briois, M. Poulain, Y. Messaddeq, and S. J. L. Ribeiro.  $sio_2-pbf_2-cdf_2$  glasses and glass-ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64 :95–105, 2003.
- [38] T. M. El Shamy and R. W. Douglas. Kinetics of the reaction of water with glass. *GlassTechnology*, 13 :77–80, 1972.
- [39] M. F. Ashby and D. R. H. Jones. *Matériaux 2. Microstructure et mise en œuvre*. Paris Dunod, 1991.
- [40] A. E. Ringwood, S. E. Kesson, K. D. Reeve, D. M. Levins, and E. J. Ramm. Synroc : A comparative review of nuclear wasteforms. *Radioactive Waste Forms for the Future*, 85 :223–234, 1988.
- [41] A. E. Ringwood. *Safe disposal of high level nuclear reactor wastes : a new strategy*. Australian National University Press, Canberra, Australia and Norwalk, Conn, USA, 1978.
- [42] G. J. McCarthy, J. G. Pepin, D. E. Pfoertsch, and D. R. Clarke. *Crystal chemistry of the synthetic minerals in current supercalcine ceramics*. T. D. Chikkala, J. E. Mendel (Eds), *Ceramics in Nuclear Waste Management*, CONF-790420, National Technical Information Service, Springfield, VA, 1979.
- [43] G. R. Lumpkin, R. Gier, K. P. Hart, P. J. McGlenn, and T. E. Payne. Retention of actinides in natural pyrochlores and zirconolites. *Radiochimica Acta*, 66-67 :469–474, 1994.
- [44] V. M. Oversby and A. E. Ringwood. Immobilization of high level nuclear wastes in synroc : a current appraisal. *The scientific basis for nuclear waste management*, pages 75–81, 1982.



- [45] B. D. Begg, E. R. Vance, and S. D. Conradson. The incorporation of plutonium and neptunium in zirconolite and perovskite. *Journal of Alloys and Compounds*, 271-273 :221–226, 1998.
- [46] A. Y. Leinekugel le Cocq, P. Deniard, S. Jobic, R. cerny, F. Bart, and H. Emeric. Synthesis and characterization of hollandite-type material intended for the specific containment of radioactive cesium. *Journal of Solid State Chemistry*, 179 :3196–3208, 2006.
- [47] V. M. Oversby and E. R. Vance. Comparison of ceramic waste forms produced by hot uniaxial pressing and by cold pressing and sintering. *Materials Research Society*, 353, 1995.
- [48] C. R. Cheeseman, S. Monteiro de Rocha, C. Sollars, S. Bethanis, and A.R. Boccaccini. Ceramic processing of incinerator bottom ash. *Waste Management*, 23 :907–916, 2003.
- [49] W. Höland and G. Beall. *Glass-ceramics technology*. The American Ceramic Society, 2002.
- [50] J. B. Jr. Wachtman. *Mechanical properties of ceramics*. ISBN :978-0-471-133316-2, 1996.
- [51] P. J. Hayward, E.R. Vance, C.D. Cann, and I. M. George. Advances in ceramics. *Nuclear waste management II edited by D. E. Clark, W. B. White, A. J. Machiels, American Ceramic Society, Westerville, OH*, 20 :215–222, 1986.
- [52] R. O. Lokken, L. A. Chick, and L. E. Thomas. *Development and characterization of basalt glass-ceramics for the immobilization of transuranic wastes*. Report : PNL-4136, Pacific Northwest Laboratory, Batelle, 1982.
- [53] M. L. D Gougar, B. E. Scheetz, and D. M. Roy. Ettringite and c-s-h portland cement phases for waste ion immobilization : a review. *Waste Management*, 16 :295–303, 1996.

- [54] A. M. Barros, J. A. S. Tenorio, and D. C. R. Espinosa. Evaluation of incorporation ratio of zno, pbo, and cdo into cement linker. *Journal of Hazardous Materials*, 112 :71–78, 2004.
- [55] M. Murat and F. Sorrentino. Effect on large additions of cd, pb, cr, zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. *Cement and concrete Research*, 26 :377–385, 1996.
- [56] J. M. Diez, J. Madrid, and A. Macias. Characterization of ceemnt-stabilized cd wastes. *Cement and Concrete research*, 27, 4 :479–485, 1997.
- [57] M. P. Pomiès, N. Lequeux, and P. Boch. Speciation of cadmium in cement part 2.  $c_3s$  hydratation with  $cd^{2+}$  solution. *Cement and Concrete Research*, 31 :571–576, 2001.
- [58] A. K. Minocha, N. Jain, and C. L. Verma. Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge. *Cement and Concrete research*, 33 :1695–1707, 2003.
- [59] J. Yvon, D. Antenucci, E. A. Jdid, G. Lorenzi, V. Dutre, D. Leclercq, P. Nielsen, and M. Veschkens. Long-term stability in landfills of municipal solid waste incineration fly ashes solidified/stabilized by hydraulic binders. *Journal of Geochemical Exploration*, 90 :143–155, 2006.
- [60] C. D. Hills, C. J. Sollars, and R. Perry. Ordinary portland cement based solidification of toxic wastes : the role of opc reviewed. *Cement and concrete research*, 23 :196–212, 1993.
- [61] F. Lombardi, T. Mangialardi, L. Piga, and P. Sirini. Mechanical and leaching properties of ceemnt solidified hospital waste incinerator fly ash. *Waste Management*, 18 :99–106, 1998.
- [62] G. Qian, Y. Cao, P. Chui, and J. Tay. Utilization of mswi fly ash for stabilization/solidification of industrial waste sludge. *Journal of Hazardous Materials*, B129 :274–281, 2006.

- [63] H. Massit and R. Atabek. Plasma arc vitrification : A complementary solution for low level radioactive treatment and conditioning. *Nuclear Waste congress*, pages 263–273, 2000.
- [64] S. Gréaux, L. Gautron, D. Andrault, N. Bolfan-Casanova, N. Guignot, and M. A. Bouhifd. Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of uranium in al-rich  $\text{catio}_3$  perovskite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, doi : 10.1016/j.pepi.2008.06.010, 2008.
- [65] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst*, A32 :751–767, 1976.
- [66] A. M. Flank D. Andrault, D. Neuville and Y. Wang. Cation site in al-rich  $\text{mgsio}_3$ . *American Mineralogist*, 83 :1045–1053, 1998.
- [67] H. J. Rossell. Solid solution of metal oxides in the zirconolite  $\text{cazrti}_2\text{o}_7$ . i. heterotype solid solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, 99 :38–51, 1992.
- [68] C. Fillet, T. Advocat, F. Bart, G. Leturcq, and H. Rabiller. Titanate-based ceramics for separated long-lived radionuclides. *Comptes Rendus Chimie*, 7 :1165–1172, 2004.
- [69] G. R. Lumpkin. Alpha-decay damage and aqueous durability of actinides host phases in natural systems. *Journal of Nuclear Materials*, 289 :136–166, 2001.
- [70] K. L. Smith and G. R. Lumpkin. *Defects and Processes in the Solid State : Geoscience Applications*. The McLaren Volume, Elsevier Monograph Series (Elsevier Amsterdam), 2004.
- [71] K. L. Smith, N. J. Zaluzec, and G. R. Lumpkin. In situ studies of ion irradiated zirconolite, pyrochlore and perovskite. *Journal of Nuclear Materials*, 250 :36–52, 1997.

- [72] K. L. Smith, Z. Zhang, P. McGlenn, D. Attard, H. Li, G. R. Lumpkin, M. Collela, T. Mcleod, Z. Aly, E. Loi, S. Leung, M. Ridgway, W. J. Weber, and S. Thevuthasan. The effect of radiation damage on zirconolite dissolution. *Materials Research Society. Symp. Proc*, 757 :289–296, 2003.
- [73] B. Rasmussen and I. R. Fletcher. Zirconolite : a new u-pb chronometer for mafic igneous rocks. *Geological society of America*, 32 :785–788, 2004.
- [74] C. Fillet and F. Audubert. Des matrices sur mesure pour les radionucléides à vie longues. *Clefs CEA*, 46, 2002.
- [75] K. L. Smith, G. R. Lumpkin, M. G. Blackford, R. A. Day, and K. H. Har. The durability of synroc. *Journal of Nuclear Materials*, 190 :287, 1992.
- [76] C. Guy, F. Audubert, J. E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat, and C. Fillet. New conditioning for separated long-lived radionuclides. *Comptes Rendus Chimie*, 7 :1165–1172, 2004.
- [77] J. S. Lin and P. Shen. Fabrication of  $cao - zro_2 - tio_2 - al_2o_3 - b_2o_3 - sio_2$  glasses and glass-ceramics. *International Journal of Non-Crystalline Solids*, 204 :135–140, 1996.
- [78] P. D. Sarkisov. *in Glass 89*. International Congress on Glass, Leningrad, p411-441, 1989.
- [79] Z. Strnad. *Glass-ceramics materials*. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [80] G. Qian, Y. Song, C. Zhang, and Y. Xia. Diopside-based glass-ceramics from mswi fly ash and bottom ash. *Waste Management*, 2006.
- [81] J. A. Speer and G. V. Gibbs. The crystal structure of synthetic titanite  $cattio_4$  and the domain textures of natural titanite. *American Mineralogist*, 61 :238–247, 1970.

- [82] W. Lutze and R. C. Ewing. *Summary and evaluation of nuclear waste forms*. W. Lutze and R. C. Ewing Eds. Radioactive waste forms for the future, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [83] P. Prudent, M. Domeizel, and C. Massiani. Chemical sequential extraction as decision-making tool : application to municipal solid waste and its individual constituents. *The Science of the Total Environment*, 178 :55–61, 1996.
- [84] A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate metals. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51 :844–851, 1979.
- [85] E. Bolat, S. Saglam, and S. Piskin. Chemical demineralization of a Turkish high ash bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, 57 :93–99, 1998.
- [86] Z. Wu and K. M. Steel. Demineralization of a UK bituminous coal using HF and ferric ions. *Fuel Processing Technology*, 2007.
- [87] B. A. Buchholz and S. Landsberger. Trace metal analysis of size-fractionated municipal solid waste incinerator fly ash and its leachates. *Journal of environmental science and health, part.A, Environmental Science and Engineering*, 28 :423–441, 1993.
- [88] S. Landsberger, J. F. Crebus, and S. Larson. Elemental characterization of coal fly ash and its leachates using sequential extraction techniques. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 192(2) :265–274, 1995.
- [89] D. Caurant, O. Majerux, P. Loiseau, I. Bardez, N. Baffier, and J. L. Dussossoy. Crystallization of neodymium-rich phases in silicate glasses developed from nuclear waste immobilization. *Journal of nuclear Materials*, 354 :143–162, 2003.
- [90] F. Brunet and C. Chopin. Bearthtite,  $Ca_2Al(po_4)OH$  : stability, thermodynamic properties and phase relations. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 121 :258–266, 1995.

- 
- [91] J. C. Malmström. *Zirconolite : Experiments on the stability in hydrothermal fluids*. PhD thesis, Basel, Suisse, 2000.
- [92] J. Bubrail. *Etude de l'incorporation du plomb dans des matrices d'intérêts géophysiques et industriels*. PhD thesis, Université Paris Est Marne-la-Vallée, 2009.
- [93] P. Frugier, N. Godon, E. Vernaz, and F. Larché. Influence of composition variations on the initial alteration rate of vitrified domestic waste incineration fly-ash. *Waste Management*, 22 :137–142, 2002.
- [94] Y. Jun Park and J. Heo. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, B91 :83–93, 2002.
- [95] F. Kraus and R. Meunier. Propriétés d'un vitrifiat de refiom produit par un procédé arc électrique. *Verre-vol 3*, 4 :22–26, 1997.
- [96] L. Mar Camacho and S. H. Munson-McGee. Statistical analysis of process and composition factors affecting the leaching of heavy metals from fly ash. *Chemometrics and Intelligent Laboratory systems*, 77 :224–231, 2005.
- [97] N. Saïka, S. Kato, and T. Kojima. Compositions and leaching behaviours of combustion residues. *Fuel*, 85 :264–271, 2006.
- [98] X. Wan, W. Wang, T. Ye, Y. Guo, and X. Gao. A study on the chemical and mineralogical characterization of mswi fly ash using a sequential extraction procedure. *Journal of Hazardous Materials*, B134 :197–201, 2006.
- [99] S. Arvelakis and F. J. Frandsen. Study on analysis and characterization methods for ash material from incineration plants. *Fuel*, 84 :1725–1738, 2005.
- [100] S. V. Vassilev and C. G. Vassileva. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. *Fuel*, 2006.

- [101] Th. Kehagias and Ph. Komminou. Crystal phase separation and microstructure of a thermally treated vitrified solid waste. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005.
- [102] M. Erol, S. Küçükbayrak, and A. Ersoy-Meriçboyu. Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallisation. *Chemical engineering journal*, 2007.
- [103] M. Romero, R. D. Rawling, and J. Ma Rincon. Development of a new glass-ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic wastes from urban incineration. *Journal of the European Ceramic Society*, 19 :2049–2058, 1999.
- [104] H. Larguem, P. Trocellier, I. Draganic, and S. Poissonnet. An attempt to correlate ion irradiation behaviour and chemical durability of titanate- and zirconate-based ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B266 :3186–3189, 2008.
- [105] J. D. Chou, M. Y. Wey, H. H. Liang, and S.H. Chang. Biotoxicity evaluation of fly ash and bottom ash from different municipal solid waste incinerators. *Journal of Hazardous Materials*, 168 :197–202, 2009.

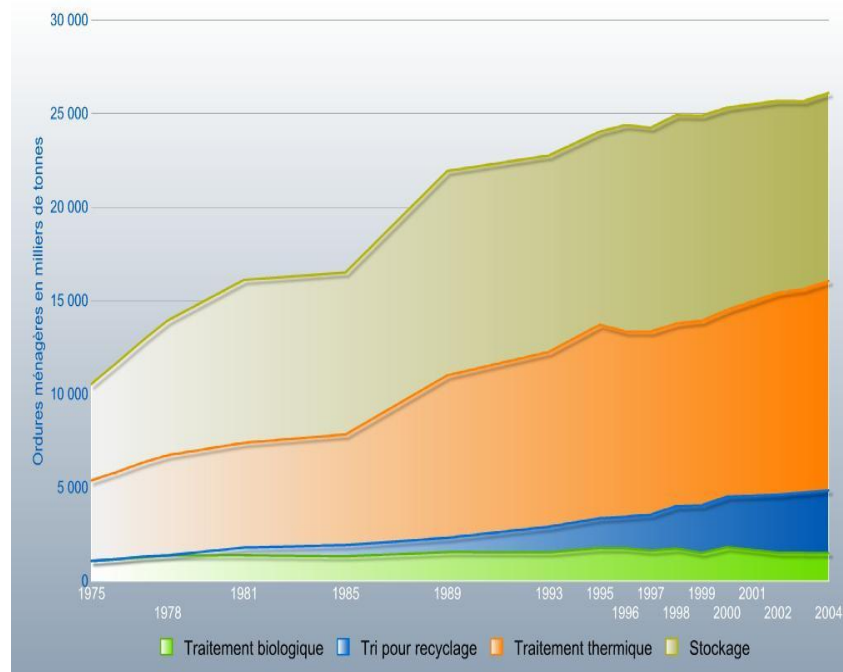
# Annexes





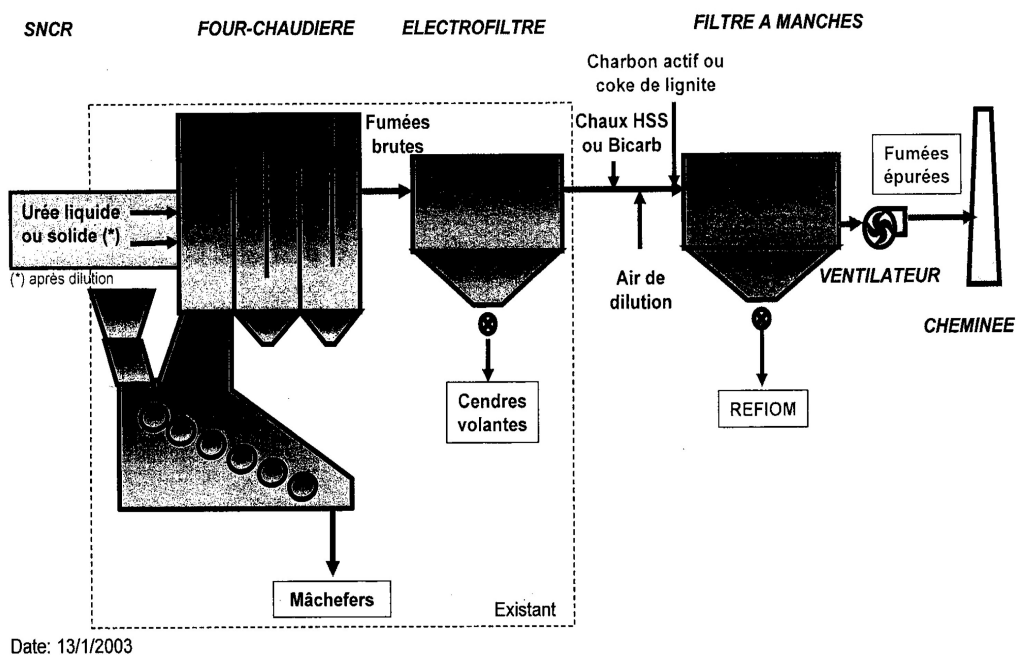
# Annexes

## 1 Evolution des traitements des déchets ménagers



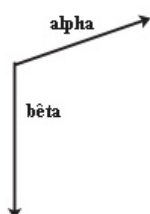
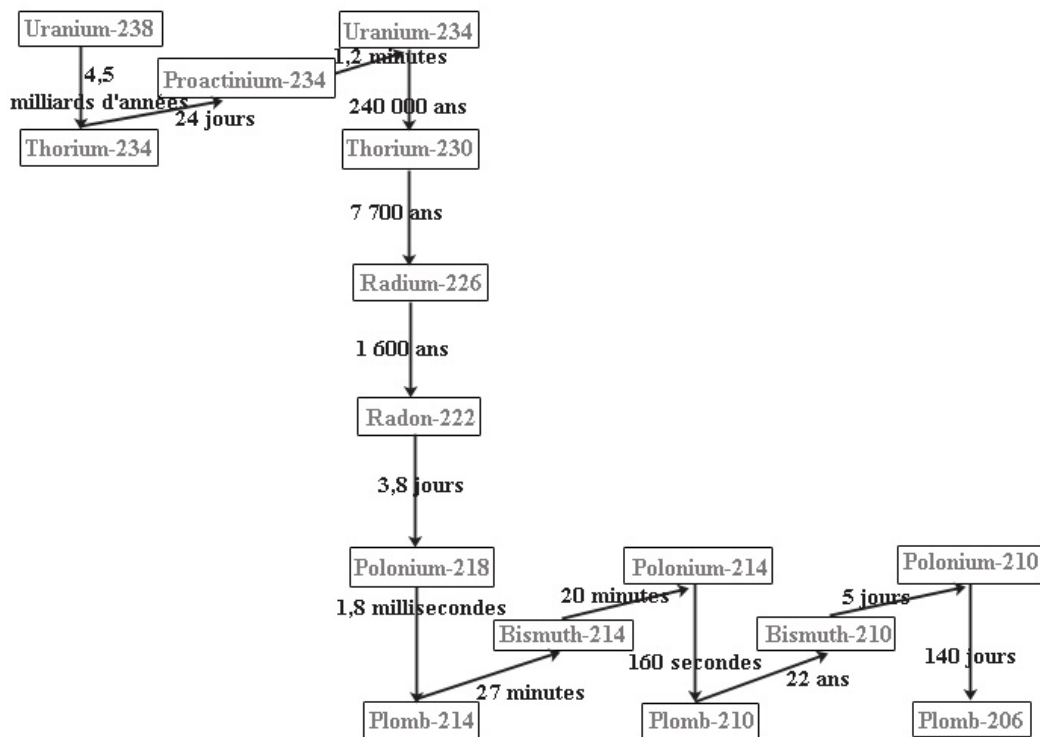
source ADEME, 2006, Publication : Les déchets en chiffres

## 2 Schéma du principe du procédé sec de traitement des fumées de l'incinérateur Novergie-Suez de Saint-Thibault des Vignes (77)



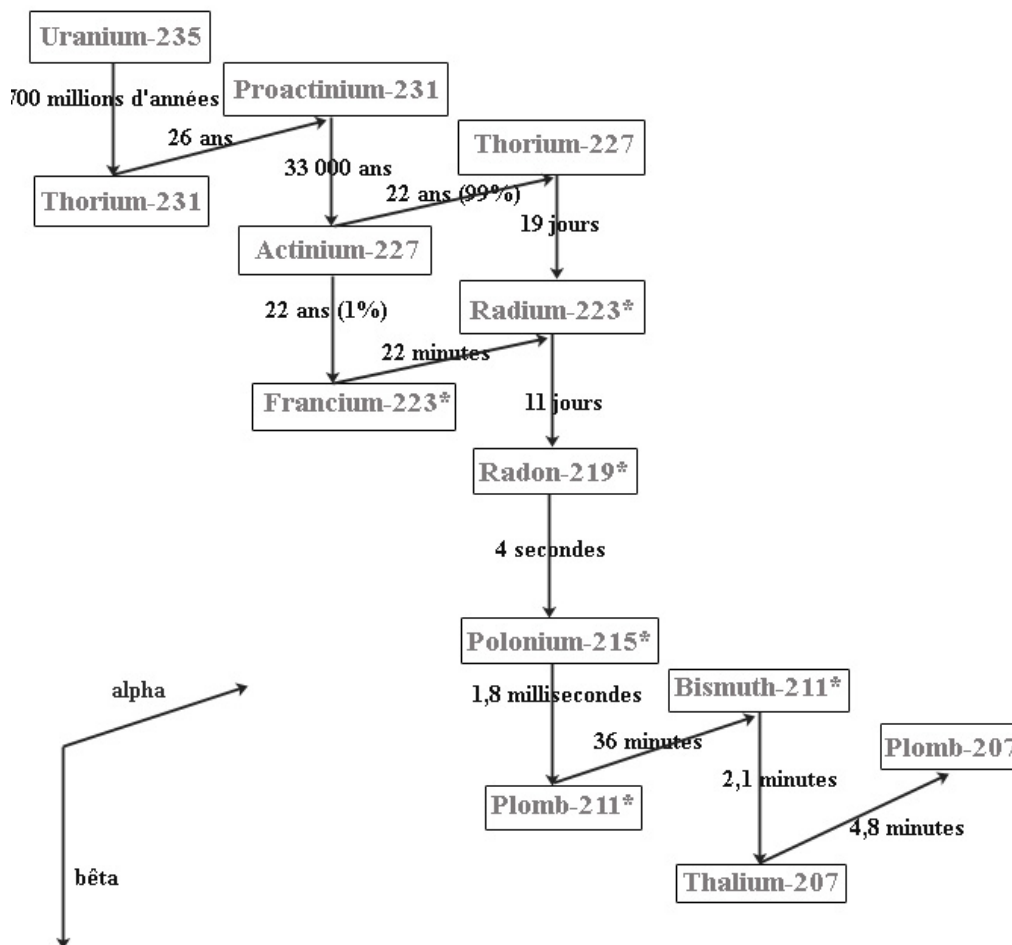
### 3 Chaîne de désintégration radioactives

#### Chaîne de désintégration de l'uranium 238



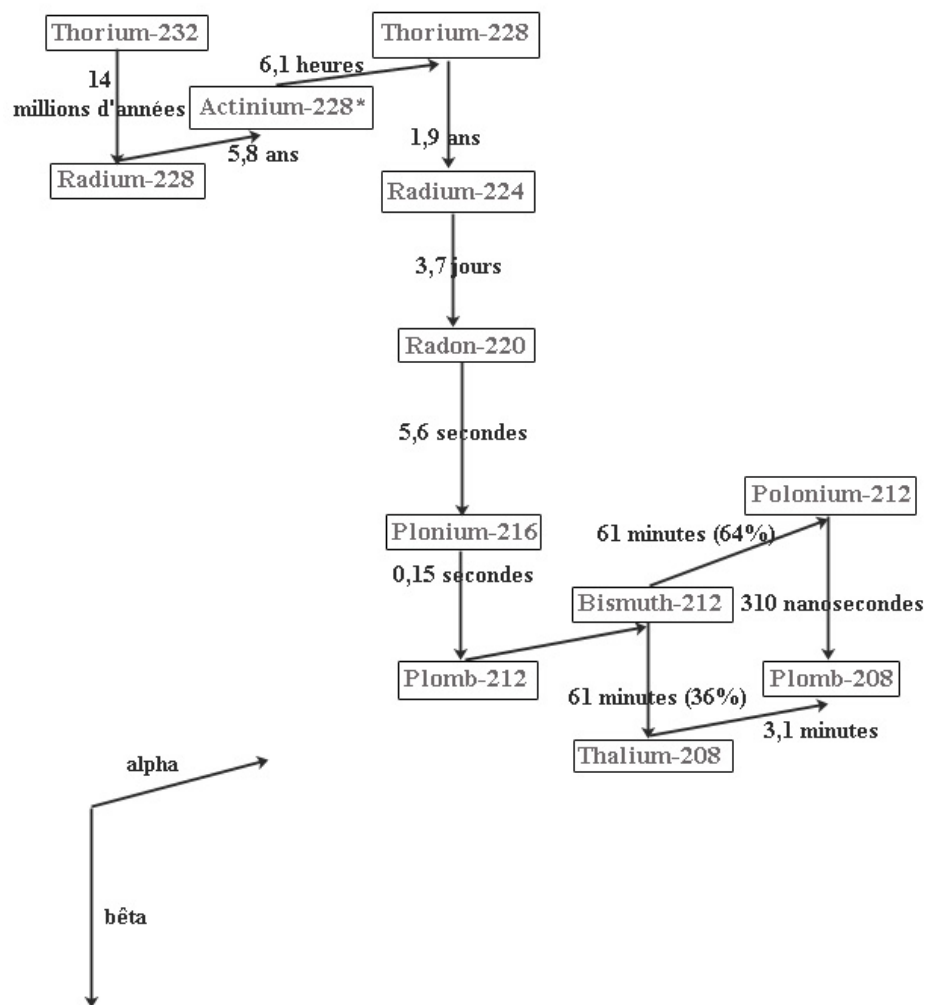
L'astérisque indique une émission de rayonnements gamma importante

Chaîne de désintégration de l'uranium 235



L'astérisque indique une émission de rayonnements gamma importante

## Chaîne de désintégration du thorium 232



## 4 Pertes massiques des différents échantillons

Pertes massiques du verre parent (GZtem) et de la vitrocéramique de zirconolite (GcZtem) non dopés en métaux lourds

Echantillon	GZtem	GcZtem
$\Delta m(g)$	-0,001	-0,001
$\Delta m(\%)$	-0,300	-0,022

Pertes massiques des verres parents dopés au cadmium des vitrocéramiques de zirconolite (8, 12, 16 et 20 poids%)

Echantillon	GZ8Cd	GZ12Cd	GZ16Cd	GZ20Cd
$\Delta m(g)$	-0,302	-0,243	-0,357	-0,436
$\Delta m(\%)$	-12,600	-10,375	-14,641	-17,494

Pertes massiques des vitrocéramiques dopées au cadmium (8, 12, 16 et 20 poids%)

Echantillon	GcZ12Cd-1	GcZ12Cd-2	GcZ12Cd-3	GcZ12Cd-4
$\Delta m(g)$	-0,001	-0,015	-0,002	-0,006
$\Delta m(\%)$	-0,024	-0,761	-0,217	-0,588
Echantillon	GcZ8Cd	GcZ16Cd	GcZ20Cd	
$\Delta m(g)$	-0,001	-0,013	-0,001	
$\Delta m(\%)$	-0,079	-1,278	-0,042	

Pertes massiques des verres parents dopés en REFION des vitrocéramiques de zirconolite (20, 30 et 40 poids%)

Echantillon	GZ20RE	GZ30RE	GZ40RE
$\Delta m(g)$	-0,050	-0,134	-0,241
$\Delta m(\%)$	-2,480	-6,695	-12,050

Pertes massiques des vitrocéramiques de zirconolite dopées en REFION (20, 30 et 40 poids%)

Echantillon	GcZ20RE	GcZ30RE	GcZ40RE
$\Delta m(g)$	-0,002	-0,017	-0,010
$\Delta m(\%)$	-0,085	-1,655	-1,048

Pertes massiques des verres parents (GZ30RES et GZ40RES) et des vitrocéramiques de zirconolite (GcZ30RES et GcZ40RES) dopés en REFION synthétiques (30 et 40 poids%)

Echantillon	GZ30RES	GcZ30RES	GZ40RES	GcZ40RES
$\Delta m(g)$	-0,025	-0,001	-0,079	-0,002
$\Delta m(\%)$	-1,225	-0,091	-3,440	-0,141



Pertes massiques des verres parents des vitrocéramiques de zirconolite dopés en REFIOM (20, 30 et 40 poids%), eux-même dopés à 10 poids% de *CdO*

Echantillon	GZ18RE2Cd	GZ27RE3Cd	GZ16RE4Cd
$\Delta m(g)$	-0,146	-0,177	-0,083
$\Delta m(\%)$	-7,310	-8,835	-4,135

Pertes massiques des vitrocéramiques de zirconolite dopés en REFIOM (20, 30 et 40 poids%), eux-même dopés à 10 poids% de *CdO*

Echantillon	GcZ18RE2Cd	GcZ27RE3Cd	GcZ36RE4Cd
$\Delta m(g)$	-0,004	-0,001	-0,023
$\Delta m(\%)$	-0,220	-0,009	-2,049

Pertes massiques du verre parent et de la vitrocéramique de zirconolite dopés avec 30 poids% de REFIOM lui-même dopé avec 60 poids% de *CdO*

Echantillon	GZ12RE18Cd	GcZ12RE18Cd
$\Delta m(g)$	-0,069	-0,007
$\Delta m(\%)$	-3,440	-0,667

Pertes massiques du verre parent (GDtem) et de la vitrocéramique de diopside (GcDtem) non dopés

Echantillon	GDtem	GcDtem
$\Delta m(g)$	-0,001	-0,001
$\Delta m(\%)$	-0,005	-0,008

Pertes massiques du verre parent (GD12RES) et de la vitrocéramique (GcD12RES) dopés avec 12 poids% de REFIOM synthétique

Echantillon	GD12RES	GcD12RES
$\Delta m(g)$	-0,107	-0,002
$\Delta m(\%)$	-3,467	-0,255

Pertes massiques des verres parents (GD12Cd et GD16Cd) et des vitrocéramiques de diopside (GcD12Cd et GcD16Cd) dopés en cadmium (12 et 16 poids%)

Echantillon	GD12Cd	GcD12Cd	GD16Cd	GcD16Cd
$\Delta m(g)$	-0,208	-0,003	-0,165	-0,007
$\Delta m(\%)$	-10,395	-0,289	-8,250	-0,606

Pertes massiques des verres parents (GD12Pb et GD16Pb) et des vitrocéramiques de diopside (GcD12Pb et GcD16Pb) dopés avec  $PbO$  (12 et 16 poids%)

Echantillon	GD12Pb	GcD12Pb	GD16Pb	GcD16Pb
$\Delta m(g)$	-0,101	-0,001	-0,083	-0,005
$\Delta m(\%)$	-5,070	-0,060	-4,150	-0,474

Pertes massiques des verres parents (GD12Pb2 et GD16Pb2) et des vitrocéramiques de diopside (GcD12Pb2 et GcD16Pb2) dopés en  $PbO_2$  (12 et 16 poids%)

Echantillon	GD12Pb2	GcD12Pb2	GD16Pb2	GcD16Pb2
$\Delta m(g)$	-0,003	-0,001	-0,004	-0,002
$\Delta m(\%)$	-0,175	-0,069	-0,180	-0,169

Pertes massiques du verre parent (GD12Cd12Pb) et de la vitrocéramique (GcD12Cd12Pb) de diopside dopés au cadmium et au plomb

Echantillon	GD12Cd12Pb	GcD12Cd12Pb
$\Delta m(g)$	-0,176	-0,004
$\Delta m(\%)$	-9,567	-0,512

Pertes massiques des verres parents (GD70RE et GD80RE) et des vitrocéramiques de diopside (GcD70RE et GcD80RE) dopés en REFIOM (à 70 et 80 poids%)

Echantillon	GD70RE	GcD70RE	GD80RE	GcD80RE
$\Delta m(g)$	-0,430	-0,001	-0,594	-0,006
$\Delta m(\%)$	-21,520	-0,119	-29,715	-0,737

Pertes massiques des verres parents des vitrocéramiques de diopside dopés en REFIOM (80 poids%) eux-mêmes dopés à 10 poids% de  $CdO$  (GD72RE8Cd),  $PbO$  (GD72RE8Pb) ou  $PbO_2$  (GD72RE8Pb2)

Echantillon	GD72RE8Cd	GD72RE8Pb	GD72RE8Pb2
$\Delta m(g)$	-0,632	-0,545	-0,590
$\Delta m(\%)$	-31,625	-27,260	-29,495

Pertes massiques des vitrocéramiques de diopside dopés en REFIOM (80 poids%) eux-mêmes dopés à 10 poids% de  $CdO$  (GcD72RE8Cd),  $PbO$  (GcD72RE8Pb) ou  $PbO_2$  (GcD72RE8Pb2)

Echantillon	GcD72RE8Cd	GcD72RE8Pb	GcD72RE8Pb2
$\Delta m(g)$	-0,006	-0,001	-0,001
$\Delta m(\%)$	-0,863	-0,012	-0,013

Pertes massiques du verre parent (GD70RES) et de la vitrocéramique de diopside (GcD70RES) dopés avec 70 poids% de REFIOM synthétiques

Echantillon	GD70RES	GcD70RES
$\Delta m(g)$	-0,071	-0,001
$\Delta m(\%)$	-6,367	-0,313

Pertes massiques des expériences en autoclaves pour les mélanges de 20 poids% de REFIOM (AZRE) ou de REFIOM PSR (AZPSR) avec 80 poids% de zirconolite

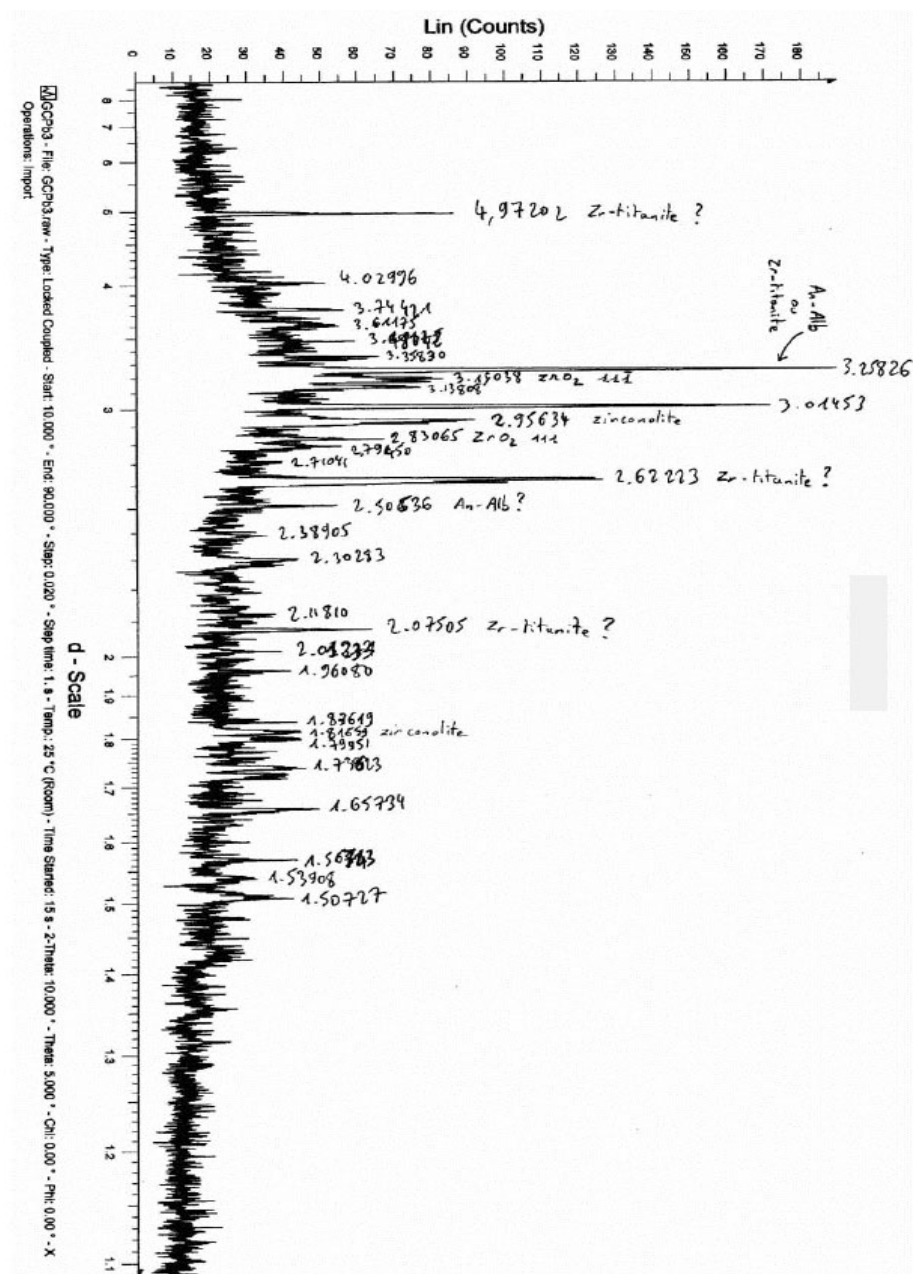
Echantillon	AZRE	AZPSR
$\Delta m(g)$	-0,002	+0,024
$\Delta m(\%)$	-0,071	+1,225

Pertes massiques des expériences en autoclaves pour les mélanges de zirconolite et de  $CdO$  (50/50 poids%, AZCd), zirconolite et  $PbO_2$  et  $Al_2O_3$  (50/25/25 poids%, AZPb2), diopside et  $CdO$  (50/50 poids%, ADCd), diopside et  $PbO$  (50/50 poids%), et de verre de wollastonite dopée en Pb ( $(Ca_{0,5}Pb_{0,5})SiO_3$ , AWPb)

Echantillon	AZCd	AZPb2	ADCd	ADPb	AWPb
$\Delta m(g)$	+0,008	-0,009	+0,006	+0,0044	-0,0022
$\Delta m(\%)$	+0,468	-0,480	+0,391	+0,269	-0,139

## 5 Cliché de diffraction de rayons X de GcZ12Pb-1

Cliché de diffraction de rayons X sur une vitrocéramique dopée à 12 poids% de  $PbO$ , GcZ12Pb-1



## 6 Liste des pics identifiés de diffraction de rayons X sur GcZ8Cd

<b>2 theta</b>	<b>Intensité</b>
17,990	43,000
22,170	27,000
22,890	17,000
23,810	32,000
27,470	102,00
27,980	57,000
28,120	46,000
29,680	66,000
30,570	48,000
31,670	33,000
34,210	79,000
35,820	31,000

---

## 7 Liste des pics identifiés de diffraction de rayons X sur GcD12Pb

<b>2 theta</b>	<b>Intensité</b>
27,950	166,00
29,880	359,00
35,780	104,00
56,870	70,000



## 8 Liste des pics identifiés de diffraction de rayons X sur GcD12Pb2

<b>2 theta</b>	<b>Intensité</b>
22,020	61,000
23,930	103,00
28,010	170,00
29,980	193,00
30,920	88,000
31,010	110,00
32,370	107,00
35,340	56,000
35,740	154,00
36,560	115,00
40,110	64,000
42,570	59,000
44,590	49,000
52,320	79,000

## 9 Liste des pics identifiés de diffraction de rayons X sur GcD16Cd

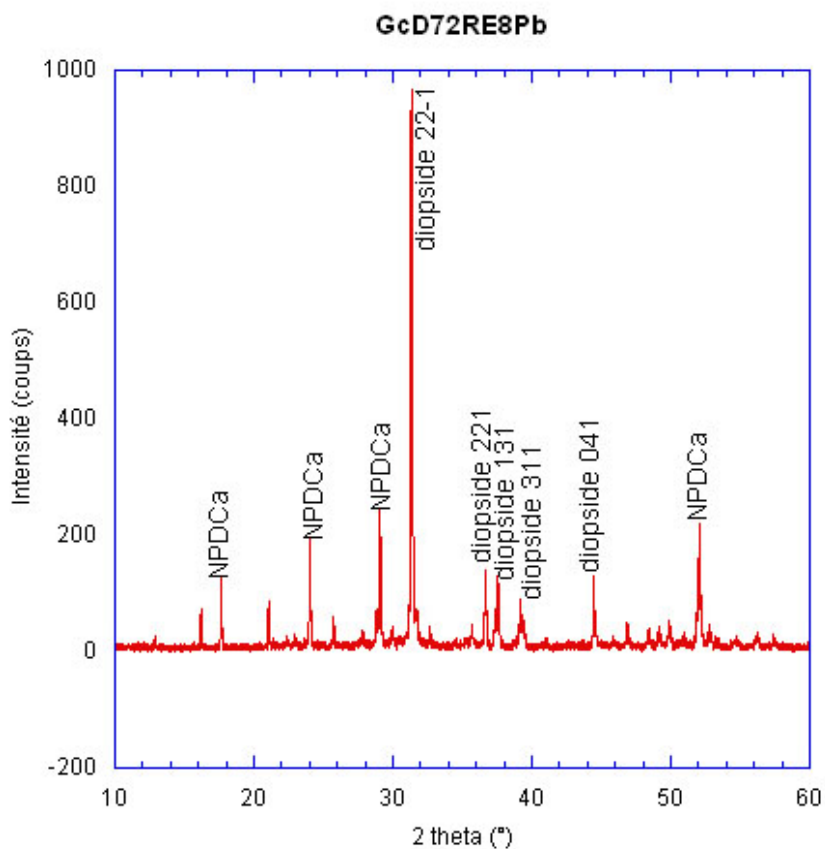
<b>2 theta</b>	<b>Intensité</b>
27,930	229,00
29,930	556,00
30,910	211,00
35,180	171,00
35,610	107,00
42,510	124,00
44,820	110,00
52,700	72,000
56,910	83,000

## 10 Liste des pics identifiés de diffraction de rayons X sur GcD12Cd12Pb

<b>2 theta</b>	<b>Intensité</b>
27,870	27,870
29,960	413,00
35,160	148,00
43,120	57,000
52,630	62,000

## 11 Cliché de diffraction de rayons X de GcD72RE8Pb

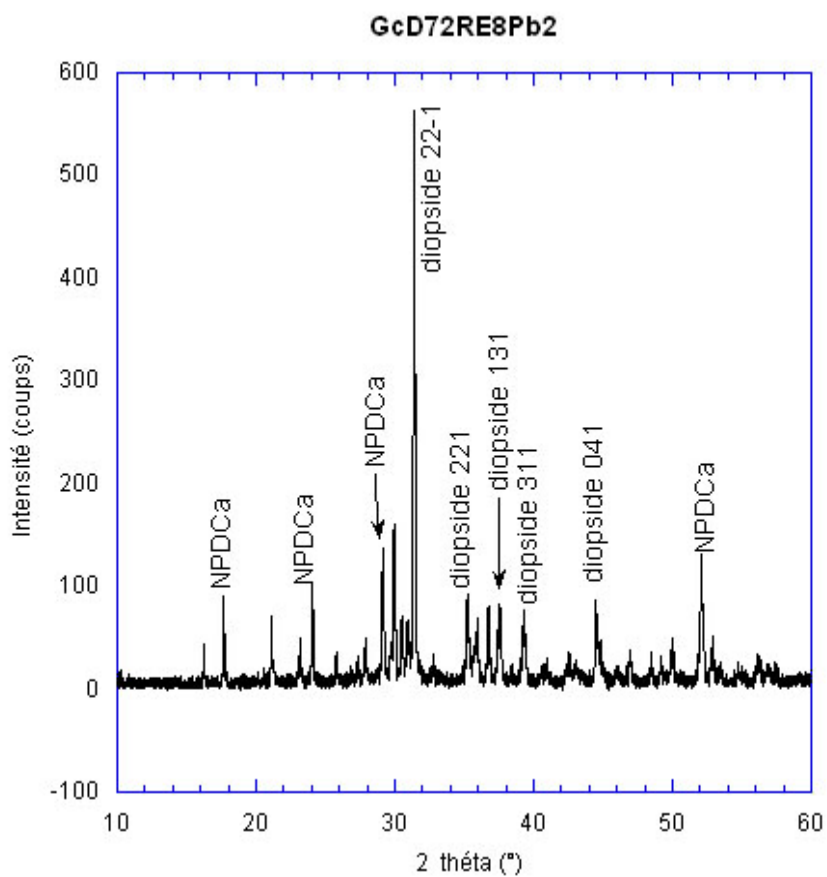
Cliché de diffraction de rayons X sur une vitrocéramique de diopside dopée à 80 poids% de REFIOM, lui-même dopé à 10 poids% de  $PbO$ , GcD72RE8Pb



Le spectre est identique pour la vitrocéramique de diopside dopée à 80 poids% de REFIOM dopé à 10 poids% de  $CdO$ .

## 12 Cliché de diffraction de rayons X de GcD72RE8Pb2

Cliché de diffraction de rayons X sur une vitrocéramique de diopside dopée à 80 poids% de REFIOM, lui-même dopé à 10 poids% de  $PbO_2$ , GcD72RE8Pb2



## 13 Caractéristiques de l'ICP-OES pour les analyses des lixiviats

Elément	Limite de détection (en $\mu\text{g/L}$ )	longueur d'onde utilisée (en nm)
Al	37	396,152
C	130	193,018
Ca	51	317,933
Cd	0,7	226,502
Cr	4,7	205,552
Cu	5,7	224,700
Fe	0,47	259,940
K	54	766,491
Mg	14	285,213
Mn	0,3	257,610
Ni	7,6	221,647
P	50	213,618
Pb	28	220,353
Si	34	251,611
Sn	12	283,999
Sr	0,07	407,771
Zn	7,2	213,856

## 14 Résumé de la présentation du 6<sup>e</sup> forum de technologie des hautes pressions, à Batz-sur-mer, France

Aurélie KARNIS, Laurent Gautron et Julien DUBRAIL

Laboratoire Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur

Université Paris-EST Marne-la-Vallée

5 boulevard Descartes, Champs-sur-Marne

77454 Marne-la-Vallée Cedex2

Un des enjeux en science de l'environnement concerne la gestion, le traitement et éventuellement la valorisation de nos déchets ménagers. Nos sociétés développées génèrent de plus en plus de déchets en dépit de politiques environnementales diverses. Le stockage et l'enfouissement dans des sites protégés et contrôlés ne constituent pas une solution viable et durable car ils nécessitent de l'espace et génèrent des tensions compréhensibles avec les riverains. L'incinération est un mode de traitement qui permet une réduction importante (division par 10 environ) du volume des déchets, tout en permettant une valorisation énergétique (chaleur, électricité). Mais les deux inconvénients majeurs de ce traitement sont le rejet de substances toxiques (dioxines et furannes) et la formation de déchets ultimes très toxiques tels que les Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères (REFIOM).

En collaboration avec Novergie (site de Saint-Thibault des Vignes (77)) et le laboratoire Pierre Süe (CEA, Saclay), nous avons analysé et caractérisé les REFIOM produits par cette usine. Ces REFIOM renferment de nombreux composés nocifs pour l'environnement, notamment des métaux lourds et toxiques tels que cadmium et plomb. Il est absolument essentiel de les immobiliser durablement. Une voie prometteuse qu'il va falloir de plus en plus explorer consiste à la valorisation

de ces déchets, c'est-à-dire au changement de statut du déchet qui devient alors un nouveau matériau utilisable dans l'industrie humaine. Dans cette thématique, nous étudions la possibilité de stabiliser des déchets ménagers ultimes dans des matrices céramiques frittées à haute pression et haute température.

Nous avons utilisé des autoclaves (chauffage externe ou interne), en faisant varier les conditions de pression et de température, et les durées d'expériences (typiquement en jours, voire en semaines). Les expériences HP-HT ont été réalisées au Laboratoire des Sciences de la Terre de l'École Normale Supérieure de Paris, avec l'aimable collaboration de Fabrice BRUNET. Les pressions utilisées sont de l'ordre de quelques centaines de mégapascals, pour des températures allant jusqu'à 1200 °C. Nous avons focalisé notre étude sur des matrices calciques à base de Si ou de Ti : on peut citer la zirconolite  $CaZrTi_2O_7$ , le diopside  $CaMgSi_2O_6$ , la wollastonite  $CaSiO_3$ , l'oxyde  $CaTiO_3$ , le grossulaire  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ . Le choix du calcium s'est imposé du fait de la grande taille de son cation  $Ca^{2+}$ , qui est candidat pour une éventuelle substitution par de gros cations tels que ceux du plomb ( $Pb^{2+}$ ,  $Pb^{4+}$ ) ou du cadmium ( $Cd^{2+}$ ).

L'idée des expériences en autoclaves s'inscrit dans la logique des études menées sur la céramique autoclavée SYNROC imaginée pour incorporer durablement les éléments radioactifs des déchets nucléaires ultimes (équipe de Ted Ringwood, Australian National University, dans les années 1990). Nous avons donc appliqué ce concept aux déchets ménagers ultimes. A noter que la durabilité de ces matrices céramiques est testée et quantifiée au travers d'expériences de lixiviation statique et dynamique.



# Promising Immobilization of Cadmium and Lead inside Ca-rich Glass-ceramics

A. Karnis and L. Gautron

**Abstract**—Considering toxicity of heavy metals and their accumulation in domestic wastes, immobilization of lead and cadmium is envisaged inside glass-ceramics. We particularly focused this work on calcium-rich phases embedded in a glassy matrix.

Glass-ceramics were synthesized from glasses doped with 12 wt% and 16 wt% of PbO or CdO. They were observed and analyzed by Electron MicroProbe Analysis (EMPA) and Analytical Scanning Electron Microscopy (ASEM). Structural characterization of the samples was performed by powder X-Ray Diffraction.

Diopside crystals of  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  composition are shown to incorporate significant amounts of cadmium (up to 9 wt% of CdO). Two new crystalline phases are observed with very high Cd or Pb contents: about 40 wt% CdO for the cadmium-rich phase and near 60 wt% PbO for the lead-rich phase. We present complete chemical and structural characterization of these phases. They represent a promising way for the immobilization of toxic elements like Cd or Pb since glass ceramics are known to propose a “double barrier” protection (metal-rich crystals embedded in a glass matrix) against metal release in the environment.

**Keywords**—Cadmium, Calcium-rich phases, Diopside, Domestic wastes, Fly ashes, Glass-ceramics, Lead, Municipal Solid Waste Incineration.

## I. INTRODUCTION

**H**EAVY Metals like lead or cadmium are widely used in our domestic activities and they are found in significant quantities in domestic wastes. For example, in France in 2004, 795 and 4 milligrams of Pb and Cd respectively were found per kilogram of domestic waste [1].

In occidental countries, incineration is the major treatment of domestic waste [2] (43 wt% of domestic waste in France). This technique offers a great reduction of waste volume and generates thermal or electrical energy. However, Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) produces further ultimate wastes: bottom and fly ashes. Bottom ashes are found to be used

A. Karnis is with the Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur, University of Paris-Est Marne la Vallée, Champs-sur-Marne, 77454 Marne la Vallée Cedex, France (e-mail: aurelie.karnis@univ-mlv.fr)

L. Gautron is with the Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur, University of Paris-Est Marne la Vallée, Champs-sur-Marne, 77454 Marne la Vallée Cedex, France (e-mail: gautron@univ-mlv.fr)

as road and railway filling materials. Up to present, fly ashes are only stored in class I-type landfills for hazardous wastes, because of their contents of toxic elements (up to 0.02 wt% of PbO or CdO [3]). Note also that about 1.2 million of tones of fly ashes are produced each year in Western Europe [4]. Then it appears that land storage is not a long-term solution for the treatment of municipal wastes, because of increasing wastes production throughout the world due to demographic expansion, and economic development of many emerging countries. A promising way could then be a valorization through a stable immobilization of toxic elements in matrices which allow a further use as new materials.

Several matrices had been studied for immobilization of toxic element, such as glasses, ceramics and cements. Glass-ceramics are also envisaged because of their high chemical flexibility or lower diffusion coefficient. Moreover, their high density of grain boundary makes them very resistive to brutal crack [5]-[7]. In glass-ceramics, when toxic elements are incorporated in specific sites inside crystals (embedded by a glassy matrix), we can consider that this process corresponds to a double barrier protection from any release of these hazardous elements into the environment.

Calcium-rich glass-ceramics appears as good candidates to immobilize cadmium and lead because calcium has a large ionic radius and then calcium crystal sites are expected to host voluminous cations like those of Cd and Pb. Note that such Ca sites (in silicate perovskite) were shown to host large amounts of voluminous cations  $\text{U}^{4+}$  [8], [9].

In this study, diopside crystals ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  composition) were targeted for their expected capacity to incorporate large cations, especially in the 8-fold coordinated M2 site. Diopside was found to accept uranium in this typical site [10]. We can expect similar behaviour for Cd and Pb since  $\text{Ca}^{2+}$  is known to display a ionic radius of 1.12 Å when 8-fold coordinated while Cd and Pb display ionic radius of 1.10 Å and 1.29 Å respectively when in the same coordination [11]. In previous studies [12], [13], the immobilization of elements like Cd, Cr or Pb (present in fly ashes), was tested in diopside-based glass-ceramics. But it appears that these studies did not clearly quantify and demonstrate the incorporation of these toxic elements inside diopside crystals.

## II. METHOD

Starting glasses were synthesized from oxides mix in the

system  $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ . They were doped with relatively large amounts of CdO or PbO, as presented in Table 1. We chose excess of doping elements in order to better constrain the insertion mechanisms of Cd and Pb. Oxides mixes (typically 2 grams in weight) were finely crushed in ethanol so as to get relatively homogeneous starting materials. To minimize the volatilization of lead or cadmium during synthesis of parent glasses, pellets of our samples were prepared. We observed maximum 3-4 wt% difference between Cd or Pb contents before and after glass synthesis at high temperature.

Several samples with different amounts of doping element were synthesized for a systematic analysis (12 and 16 wt% of CdO or PbO). In this paper, we present the results obtained from two glass-ceramics representative of all samples studied in this work. The composition of the corresponding parent glasses is given in Table I.

For synthesis of parent glasses, pellets of oxides mix were placed in a platinum crucible and carried at 300°C during 30 minutes (ethanol volatilization) then brought at 900°C for 60 minutes (decarbonation) and then brought to 1500°C during 20 minutes, to get homogeneous glasses with limited cadmium

TABLE I

COMPOSITION OF PARENT GLASS FOR GLASS-CERAMICS DOPED WITH CADMIUM OR LEAD OXIDES

Oxide	GD16Cd *	GD12Pb *
$\text{SiO}_2$	44.52 wt%	46.64 wt%
$\text{MgO}$	20.16 wt%	21.12 wt%
$\text{CaO}$	11.76 wt%	12.32 wt%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7.56 wt%	7.92 wt%
Doped element	CdO: 16 wt%	PbO: 12 wt%

\* G for Glass and D for diopside. 16Cd for glass doped with 16 wt% of CdO. 12Pb for glass doped with 12 wt% of PbO

and lead loss by volatilization.

Glasses samples were splitted in two parts. One was resin-embedded, polished and carbon-coated for microanalysis. And the other was used as parent glass for glass-ceramics synthesis.

Diopside-based glass-ceramics were synthesized by a two-stage thermal treatment: a nucleation stage at 750°C during 90 minutes and a crystal growth stage at 1000°C during 90 minutes. Temperatures and duration of these stages were chosen in order to maximize number and size of crystallites.

Glass-ceramics were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) with a Bruker-AXS D8-Discover diffractometer using  $\text{CuK}\alpha$  wavelength ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Glasses and glass-ceramics were studied by Electron MicroProbe Analysis (EMPA, CAMECA SX50) and by using an Analytical

Scanning Electron Microscope (ASEM, LEICA S440) equipped with a TRACOR-NORAN Energy Dispersive X-ray (EDX) spectrometer. We observed a very good agreement between analyses obtained from these two latter techniques (with less than 1 wt% difference).

### III. RESULTS

Both glass-ceramics display the same characteristics (Fig. 1) with a glassy matrix in clear grey, diopside crystals in dark grey and in each case a new phase which appears in white (backscattered electron contrast corresponding to dense material). Anorthite crystals (in black) are also present but they are known to be generated by surface corrosion processes.

In all samples, many diopside crystals are present whereas the volume of the glassy matrix appears to be quite small. Unlike previous studies [12], [13], the diopside crystals observed in the present work are slightly bigger (about 5 micrometers compared to 3 micrometers) due to higher temperatures of crystal growth stage.

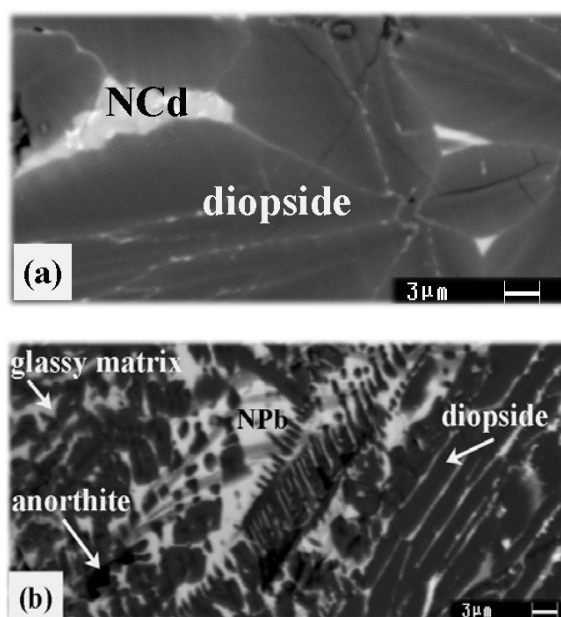


Fig. 1 Scanning Electron Microscope pictures of (a) GD16Cd (Glass-ceramic doped with 16 wt% of CdO) and (b) GD12Pb (Glass-ceramic doped with 12 wt% of PbO)

EDX analysis reveals that diopside does not incorporate lead, probably due to ionic radius differences (as described above). However, the picture is different for cadmium: diopside is shown to accept cadmium up to about 9 wt% CdO (then about 1.5 at% Cd), probably in the Ca sites. After these results, we can propose the chemical formulae for the diopside crystals doped with cadmium as in equation (1) with the hypothesis of cadmium inserted in the calcium site.



Based upon stoichiometric considerations, we see that aluminum can be distributed over both calcium and silicon sites: this can only be achieved with a charge compensation as seen in a previous study [14]. XRD reveals that the cadmium insertion does not induce a significant distortion of the diopside crystal structure, since the Bragg peaks positions are almost exactly those expected from Analytical Standard for Testing Materials files (see XRD pattern in Fig. 2).

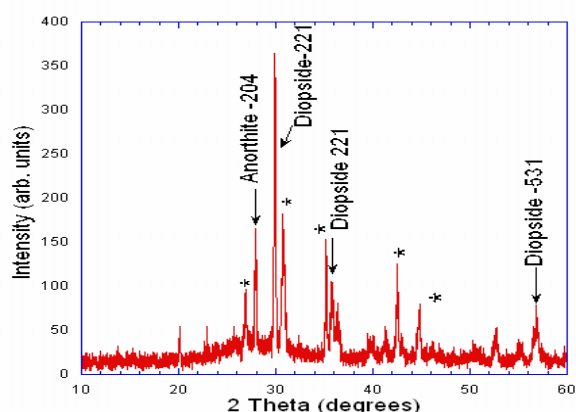
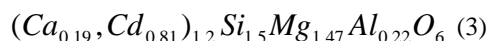
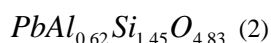


Fig. 2 XRD pattern of glass-ceramics GD12Pb. Stars (\*) represent Bragg's peaks of the New Pb-rich phase (NPb), while main peaks for diopside and anorthite are assigned with *hkl* Miller indices. Note the coarse background at  $2\theta$  around  $30^\circ$  which is a signature of the glass-matrix.

In both glass-ceramics samples, new Cd- or Pb-rich phases are observed. They appear with a light contrast (relative to heavy metal insertion, as pictured in Fig. 1). The new Pb-rich phase (named NPb) contains up to 57 wt% of PbO (about 9.8 at% of Pb). The new Cd-rich (named NCd) displays CdO content up to 41 wt% (then nearly 9 at% of Cd). Both phases are observed throughout the whole sample. After EMPA and EDX analysis, we can write a chemical formula as in equation (2) for NPb and equation (3) for NCd if we assume that cadmium is inserted into calcium site.



Bragg peaks of these new phases were identified, but no indexing from related possible crystal structures could be found for both NPb and NCd XRD patterns. XRD details of both phases are listed in Table II.

In both cases, the glassy matrix also contains cadmium or lead. We can assume that these new phases display solubility limits of Cd and Pb, since the Cd or Pb excess is found in the glass matrix.

#### IV. CONCLUSION

This study shows that diopside-based glass-ceramics incorporate up to about 9 wt% of CdO (or 1.5 at% of Cd) inside diopside crystals without significant structural change.

TABLE II  
X-RAY POWDER DIFFRACTION DATA OF THE NEW CD-AND Pb-RICH PHASES

NPb		NCd	
$2\theta(^{\circ})$	$I/I_0$	$2\theta(^{\circ})$	$I/I_0$
26.9	61	20.19	53
30.75	100	26.91	59
35.17	95	36.11	100
42.5	64	39.62	53
44.77	43	41.29	47

NPb is a new Pb-rich phase and NCd is a new Cd-rich phase observed in the glass-ceramics studied in this works

Lead is not incorporated into diopside, probably due to ionic radius differences.

In these glass-ceramics, two new phases are observed and can be envisaged as good candidates for Cd or Pb immobilization. The new Cd-rich phase contains up to 41 wt% of CdO (then 9 at% of Cd) while the new Pb-rich phase contains about 57 wt% of PbO (9.8 at% of Pb).

In order to determine the capacity of these new phases to retain heavy metals, leaching experiments need to be done to determine their long-term behaviour in terms of Cd and/or Pb release into the environment.

#### ACKNOWLEDGMENT

The Authors want to thank Sinatra Latorre (Novergies, Suez) for providing fly ash samples. The authors thank Stephan Borenstajn (Laboratory LISE, Univ. Paris 6) for helpful assistance in ASEM work, and Michel Fialin and Frédéric Couffignal (Both at Camparis, Univ. Paris 6) for assistance in EMPA analysis. A. Karnis acknowledges the assistance of Yasmina Habaoui for XRD experiments.

#### REFERENCES

- [1] ADEME, *Techniques de gestion des déchets ménagers*. France Norbert Plot, pp. 112, 1999.
- [2] W. Wang and X. Wan, "A study on the character of heavy metal from municipal solid waste incinerator fly ash in China," in *Proceeding of the world engineer's convention 2004*, vol. D, pp. 54-57.
- [3] P. Frugier, "Influence des variations de compositions des vitrifiats de REFIOM sur leur comportements à long terme," Ph.D. Thesis, Commissariat à l'énergie atomique, Paris, 2000.
- [4] J. Yvon, D. Antenucci, E. A. Jdid, G. Lorenzi, V. Dutre, D. Leclercq, P. Nielson and M. Veschkens, "Long-term stability in landfills of Municipal Solid Waste Incineration fly ashes solidified/stabilized by hydraulic binders," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 85, pp. 143-155, 2006.
- [5] T. M. El-Shamy and R. W. Douglas, "Kinetics of the reaction of water with glass," *GlassTechnology*, vol. 13, pp. 77-80, 1972
- [6] W. Höland and G. Beall, *Glass-ceramics technology*, The American Ceramic Society, pp. 361, 2002.
- [7] J. B. Jr. Watchman, *Mechanical properties of ceramics*, Wiley-Interscience, pp. 472, 1996

- [8] L. Gautron, S. Greaux, D. Andrault, N. Bolfan-Casanova, N. Guignot and M. A. Bouffid, "Uranium in the earth's lower mantle," *Geophysical Research Letters*, vol. 33, L23301, doi: 10.1029/2006GL027508, 2006
- [9] S. Greaux, L. Gautron, D. Andrault, N. Bolfan-Casanova and M. A. Bouhfid, "Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of uranium in al-rich CaSiO<sub>3</sub> perovskite," *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, doi:10.1016/j.pepi.2008.06.010, 2008.
- [10] B. J. Wood, J. D. Blundy and A. C. Robinson, "The role of clinopyroxene in generating U-series disequilibrium during mantle melting" *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 63. pp. 1613-1620, 1999.
- [11] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and systematic Studies of Interatomic distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst*, vol. A32, pp. 751-767, 1976.
- [12] L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, A. P. Novaes De Oliveira and O. E. Alarcon, "Nucleation and crystal growth of a MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass with added steel fly ash," *Journal of American Ceramics Society*, vol. 85, no. 3, pp. 670-674, 2002.
- [13] G. Qian, Y. Song, C. Zhang, Y. Xia, H. Zhang and P. Chui, "Diopside-based glass-ceramics from MSWI fly ash and bottom ash," *Waste Management*, vol. 26, no. 12, pp. 1462-1467, 2006.
- [14] D. Andrault, D. Neuville, A. M. Flank and Y. Wang, "Cation site in Al-rich MgSiO<sub>3</sub> perovskite," *American Mineralogist*, vol. 83, pp.1045-1053, 1998.

**A. Karnis** was born in 1983 in France. She got her bachelor degree in 2004 at University Marne-la-Vallée, and her master degree in 2006 at University of Paris-Est Marne la Vallée with honors. She prepares her PhD thesis in the same university while being a teacher assistant in physics and mathematics. In October 2008, she participated to the sixth high-pressure technology meeting in Batz-sur-Mer (France).

A. Karnis PhD Student, is member of SFMC (Société Française de Minéralogie et de Cristallographie).

L. Gautron was born in 1968 in France. He got an engineer and master degree in material sciences in 1991. He defended his PhD thesis in January 1994. Then he went to the Research School of Earth Sciences at the Australian National University, Canberra, Australia where he got a post-doctoral position for two years (1994-1995). He got a position of assistant professor in 1995 at the University of Paris-Est Marne la Vallée (France), and since then was teacher in physics for students up to master degree, and researcher in geophysics, more specialized in mineral physics. He is author of about twenty scientific papers, and participated to about 30 international meetings. L. Gautron defended his habilitation thesis (thesis on achieved research) in December 2008.

L. Gautron is member of both the American Geophysical Union (AGU), and the Société Française de Minéralogie et Cristallographie (SFMC).





---