

CONTRIBUTION A UNE PROSPECTIVE EN RADIOCHIMIE

F. David

Institut de Physique Nucléaire, Division de Physique
expérimentale, Groupe de Radiochimie, 91406 Orsay.

PLAN

- I DEFINITION ET DOMAINE D'ACTION DE LA RADIOCHIMIE
- II LES ACTINIDES CONSTITUENT UNE SERIE PARTICULIEREMENT INTERESSANTE DU TABLEAU PERIODIQUE
- III QUELQUES RECHERCHES A DEVELOPPER SUR LES ACTINIDES
 - III 1. Les métaux
 - III 2. Les composés solides
 - III 3. Les composés gazeux
 - III 4. La chimie en solution
 - III 4.1. Propriétés thermodynamiques
 - III 4.2. Les degrés d'oxydation
 - III 4.3. Espèces chimiques en solution
 - III 4.4. Milieux non aqueux
 - III 4.5. Cinétiques chimiques
 - III 4.6. Chimie à l'échelle de l'atome
- IV METHODES RADIOCHIMIQUES
- V CONCLUSIONS

I DEFINITION ET DOMAINE D'APPLICATION

Depuis plus de quarante ans, on désigne par Radiochimie de base, les travaux qui concernent la chimie des radioéléments et les conséquences chimiques du rayonnement.

Initialement, les radioéléments ne pouvaient être étudiés généralement qu'à l'échelle des traces. C'est pourquoi on utilisait la

grande sensibilité des mesures de rayonnement pour déterminer les propriétés des éléments qui étaient découverts. Cette chimie à l'échelle des traces constitue donc le domaine privilégié de la Radiochimie. Mais, depuis que des quantités pondérables de certains radioéléments ont été disponibles, les études physico-chimiques ont pu se développer à l'aide de méthodes plus classiques. Ces développements ont permis de vérifier les données obtenues à l'échelle impondérable et d'atteindre de nouvelles propriétés.

Les radioéléments considérés sont essentiellement les actinides (éléments 5f). Ils sont souvent étudiés par comparaison aux lanthanides (éléments 4f) pour lesquels on dispose de radioisotopes émetteurs gamma. Ce domaine est donc très vaste, il couvre 30 % du tableau périodique. Il n'est donc pas étonnant qu'il représente, dans les Congrès internationaux dédiés à la Radiochimie, environ 60 % de l'ensemble des communications présentées.

Le deuxième aspect de la radiochimie se rapporte aux méthodes particulières dites "radiochimiques" qu'elle a engendrées.

Sans prétendre à être exhaustif, nous développerons surtout dans la suite de ce rapport, le domaine de la Radiochimie de base et, plus précisément, la physico-chimie des actinides.

II LES ACTINIDES REPRESENTENT UNE SERIE PARTICULIEREMENT INTERESSANTE DU TABLEAU PERIODIQUE

Il convient tout d'abord de noter quelques propriétés caractéristiques des éléments considérés:

- Tous leurs isotopes sont radioactifs, ce qui nécessite l'utilisation de techniques expérimentales particulières. Ils ne peuvent être étudiés que dans un petit nombre de laboratoires spécialement équipés: besoins de locaux de "chimie chaude", production de certains radioéléments auprès d'accélérateurs de particules, moyens en électronique nucléaire et en systèmes informatiques, etc.

- Les derniers éléments n'ont été découverts que depuis une vingtaine d'années et certains radioéléments ont des durées de vie courtes et ne sont disponibles qu'à l'échelle de l'atome.

Pour ces raisons, la plupart des actinides restent encore mal connus et certaines de leurs propriétés n'ont pas encore fait l'objet de travaux expérimentaux.

De plus, on ne disposait lors des premiers travaux sur certains actinides que d'isotopes à vies relativement courtes, donc très radioactifs, tels que ^{241}Am ($T_{1/2} = 433$ a.), ^{244}Cm ($T_{1/2} = 18$ a.), ^{252}Cf ($T_{1/2} = 2.6$ a.), ^{253}Es ($T_{1/2} = 20$ j.) et des phénomènes induits par le rayonnement gammaient ou perturbaient les mesures. C'est pourquoi, il est souvent nécessaire aujourd'hui de revoir certains résultats anciens en employant des isotopes de plus

longue période, maintenant disponibles à l'échelle pondérable, tels que: ^{243}Am ($T_{1/2}=7370$ a.), ^{244}Cm ($T_{1/2}=3.8 \cdot 10^4$ a.), ^{244}Cf ($T_{1/2}=365$ a.) et ^{254}Es ($T_{1/2}=270$ j.).

Pour les expériences effectuées sur les éléments les plus lourds à l'échelle de l'atome, les isotopes récemment découverts tels que ^{258}Md ($T_{1/2}=55$ j.), ^{259}No ($T_{1/2}=1$ h.) et ^{260}Lr ($T_{1/2}=216$ an.) permettent d'obtenir des informations nouvelles, très importantes sur le plan de la chimie comme nous allons le voir.

L'étude de la série actinide est intéressante aussi bien sur le plan de la connaissance et de la compréhension du tableau périodique des éléments que de celui de ses applications dans le domaine de la production d'énergie.

- En effet, c'est la dernière série connue du tableau périodique et la moins bien étudiée. La connaissance des propriétés physico-chimiques de ces 15 éléments est essentielle, notamment, aux recherches sur les éléments transactinides.

- Elle présente des propriétés plus complexes qu'aucune autre série, dues à la présence d'électrons 5f dont les propriétés sont différentes de celles des électrons 4f. On y observe, en particulier, une grande multiplicité d'états d'oxydation.

- Il existe des analogies entre la série 4f et 5f, ce qui explique la nécessité de procéder à une chimie comparative. Cependant, deux différences importantes sont apparues, aussi bien dans les propriétés des métaux, des composés solides ou des solutions:

- . la délocalisation des électrons 5f au début de la série conduit à des propriétés du métal et à des propriétés redox très particulières,
- . la stabilisation de l'état bivalent, dès le plutonium et jusqu'à la fin de la série, constitue la caractéristique la plus importante de ces éléments.

- Enfin, un phénomène nouveau apparaît à la fin du tableau périodique. Les électrons 5f et externes présentent des effets relativistes qui seraient responsables de modifications de propriétés. Par exemple, la configuration du lawrentium ne serait pas celle que l'on pourrait déduire par homologie avec le lutétium. Une simple périodicité du tableau "périodique" serait mise en défaut. Ces "déviation" intéressent tout particulièrement les théoriciens ce qui explique qu'elles ont été au centre des travaux du récent symposium de New Orleans (1987) organisé par la Société Chimique Américaine.

III QUELQUES RECHERCHES A DEVELOPPER SUR LES ACTINIDES

III 1. LES METAUX

Ils présentent une extrême complexité avec la mise en évidence

de nombreuses phases et divers degrés d'oxydation du métal. Il conviendrait en particulier d'étudier le premier élément de la série: l'actinium. Celui-ci est en effet très mal connu bien qu'étant la tête de file. Son enthalpie de sublimation pourrait être mesurée, malgré sa radioactivité, en le diluant dans le lanthane comme cela a été fait pour un métal plus radioactif, l'einsteinium. De même, l'étude du mendelevium serait très intéressante, selon la même méthode de dilution, puisqu'on pourrait observer l'effet d'une couche $5f^{14}$ complète. L'observation des transitions de phase comme celles du californium, pourrait être faite sous très haute pression. L'intérêt théorique vient de ce qu'au début de la série, les électrons f interviennent de façon dominante dans la cohésion du métal. Au-delà du plutonium, on observe une transition de Mott, les électrons $5f$ devenant localisés, cette transition pouvant aussi être étudiée à partir de mesures sous pression.

III 2. LES COMPOSES SOLIDES

Bien que de très nombreux composés, parmi les premiers éléments $5f$, aient été préparés, ces synthèses ont souvent un caractère anarchique et il conviendrait d'aboutir à une systématisation des liaisons interatomiques.

D'une façon générale, il serait utile d'entreprendre la synthèse de composés simples pour le plus grand nombre d'éléments de la série, afin de pouvoir analyser les variations des distances interatomiques. Ces données deviennent d'autant plus nécessaires dans la perspective de mise en évidence des effets relativistes. Le problème fondamental de la détermination précise (10^{-3}) des rayons cristallographiques pour des ions de plusieurs degrés d'oxydation et plusieurs nombres de coordination n'est pas encore bien résolu.

Même dans le cas de l'uranium, il s'avère que de nombreux composés doivent être réexaminés, car certaines données cristallographiques anciennes seraient douteuses. Pour les éléments plus lourds tels que américium et curium, il conviendrait de synthétiser certains composés avec des isotopes à vie longue pour éviter les difficultés dues aux fortes radioactivités. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des états d'oxydation instables. Certains composés tels que MO ou MX_2 devraient être recherchés et étudiés pour plusieurs membres de la série. On pourrait aussi examiner si, comme dans le cas des lanthanides, des composés monohalogénures existent.

Bien entendu, des méthodes telles que le magnétisme, la spectroscopie, la diffusion neutronique, ou dans certains cas l'effet Mossbauer, sont très puissantes pour permettre de caractériser la structure des composés ainsi que la structure électronique des éléments et leurs environnements chimiques.

III 3. LES COMPOSES GAZEUX

De telles études, entreprises par un très petit nombre de

chercheurs, seraient pourtant très intéressantes tant du point de vue des applications dans le cas de séparations d'éléments radioactifs provenant du combustible nucléaire (car limitant au maximum les déchets), que du point de vue de la connaissance des actinides et des séparations rapides, utiles dans le cas de la recherche d'éléments transactinides. Signalons que c'est sous forme gazeuse seulement que certains composés ont pu être synthétisés et que des degrés d'oxydation instables ont pu être observés. Ces recherches qui ont été initiées en France sont exploitées avec succès à l'étranger. Leur développement demanderait des moyens plus importants, humains et matériels.

III 4. LES SOLUTIONS

III 4.1. Propriétés thermodynamiques

La préparation de métaux et composés ultra purs et l'obtention de données cristallographiques précises permettraient l'acquisition de nombreuses données thermodynamiques manquantes des actinides. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de l'ion hydraté. On commence seulement à comprendre ce qu'est l'entité la plus simple, soit l'ion aquo M^{3+} , mais les données sur les ions M^{2+} , M^{4+} , MO_2^{+} et MO_2^{2+} sont quasi inexistantes. Des études par RMN et par diffraction de rayons X ou de neutrons sur des solutions seraient très intéressantes. On a aussi besoin d'obtenir des données expérimentales sur les entropies des ions aquo, les propriétés de transport et les enthalpies d'hydratation des ions. Notons que la connaissance de la quasi totalité des potentiels d'ionisation fait défaut même pour les éléments les plus légers.

III 4.2. Les degrés d'oxydation

Les degrés d'oxydation des éléments représentent une des données de base de la chimie. C'est dans ce domaine que plusieurs découvertes spectaculaires ont été réalisées: valence VII pour Np, Pu et Am, qui du même coup remettait en cause la théorie des "uranides", valence 2 du californium puis des éléments allant du plutonium au nobélium (soit une série de 8 éléments au total), qui ont réfuté l'hypothèse des "curides" pour laquelle lanthanides et actinides lourds auraient des propriétés chimiques semblables.

Certains de ces degrés d'oxydation tels que Pu(II), Cm(II), Bk(II), obtenus à l'échelle des traceurs, nécessiteraient d'être vérifiés plus directement avec des quantités pondérables, en particulier avec l'emploi de sels fondus ou de milieux non aqueux. Dans plusieurs cas, il convient d'avoir une meilleure connaissance des potentiels rédox et d'améliorer les théories qui permettent de comprendre les variations de ces potentiels avec le numéro atomique. Il serait aussi souhaitable d'obtenir les preuves incontestables de l'existence de Cm(V), Cm(VI), Cf(V), Es(IV) et surtout de Md(I) qui suscite de longues polémiques puisque cet ion aurait une sous-couche complète $5f^{14}$. Enfin, devant la grande insuffisance des données portant sur le lawrentium, et son intérêt en relation avec les effets relativistes, le

dernier élément mériterait une attention particulière (tout récemment, un tel effort vient de démarrer aux Etats Unis à ce sujet).

III 4.3. Espèces chimiques en solution

La complexation des ions actinides ou lanthanides a déjà fait l'objet de nombreux travaux. Nous constatons cependant que peu de résultats sont exploitables quantitativement sur le plan thermodynamique, compte tenu des forces ioniques élevées mises en oeuvre et par conséquent des grandes incertitudes sur les valeurs des coefficients d'activité. Des études sur des systèmes bien définis seraient donc souhaitables. Parallèlement, l'étude des coefficients d'activité des ions ainsi que des mobilités ioniques, des conductibilités équivalentes (domaine inexploré) et des coefficients de diffusion seraient intéressantes du point de vue des applications, mais aussi parce qu'ils concernent des ions multichargés et que les théories relatives aux électrolytes dissymétriques sont complexes.

Les complexes "couronnes" pourraient être utilisés avec des objectifs variés: analytiques, séparations rapides, mise en évidence d'états d'oxydation inusuels, estimation de la taille d'ions actinides. Il est enfin nécessaire d'étudier des complexes intéressants du point de vue géologique (carbonates, acides humiques) ainsi que biologique.

III 4.4. Milieux non aqueux

Bien que la solution aqueuse soit le milieu référence, aussi bien pour une meilleure compréhension des propriétés systématiques et thermodynamiques des éléments que pour les applications dans l'industrie nucléaire et en géologie il n'en reste pas moins que certaines études ne sont possibles qu'avec des milieux organiques anhydres ou sels fondus. Les domaines d'application sont nombreux: chimie de coordination, théorie de la solvation, séparations ou encore étude des états d'oxydation inusuels.

III 4.5. Cinétiques chimiques

Les études des réactions chimiques et de leurs cinétiques, la mise en évidence d'espèces transitoires ou instables sont encore largement inexplorées du fait surtout du manque de dispositifs expérimentaux bien adaptés. L'apparition relativement récente de systèmes à barrette de photodiodes et leurs couplages à des dispositifs d'acquisition informatique ouvrent la voie aux recherches sur les relaxations de système physico-chimiques perturbés, les états excités, la photochimie, la chimie des radiations, la fluorescence, etc.

III 4.6. Chimie à l'échelle de l'atome

Il faut enfin évoquer le cas particulier de la chimie des derniers éléments lourds ($Z > 100$) produits à l'échelle d'un petit nombre d'atomes. Une meilleure connaissance de la fin du tableau

périodique implique d'entreprendre des expériences à la fois simples dans leur principe, mais techniquement complexes, étant donné l'échelle de temps à respecter qui est de l'ordre de la milliseconde voire de la seconde. Il s'agit donc de développer une chimie entièrement automatisée et informatisée, auprès d'accélérateurs à ions lourds, pour lesquels les allemands ont proposé les solutions les plus remarquables.

IV METHODES RADIOCHIMIQUES

Le fait que l'espèce considérée émette un rayonnement caractéristique qui permet de signaler la présence d'un seul atome, et l'interaction du rayonnement avec la matière ont donné lieu à de nombreuses applications et à des méthodes originales dites "radiochimiques".

Bien que certains chimistes n'en soient pas encore convaincus, l'étude d'un petit nombre d'atomes, voire quelques atomes seulement, est possible et a un sens physique. C'est ainsi qu'on a découvert les principales caractéristiques des éléments artificiels et que les résultats ainsi obtenus ont pu être confirmés par la suite quand on a disposé de quantités pondérables (cas du plutonium par exemple). On peut donc effectuer des recherches avec des solutions aussi diluées que 10^{-14} M.

Les méthodes de "radioélectrochimie" ont fait accéder l'électrochimie à de tels domaines de concentration, soit plus de un million de fois plus diluée que l'électrochimie moderne. Auparavant, les méthodes des traceurs avaient été appliquées dans le cas, par exemple, des études par extraction par solvant ou de chromatographie sur résine échangeuse d'ions.

De nombreuses méthodes analytiques sont appliquées à des domaines variés: activation par neutrons, particules chargées ou rayonnement gamma. La détection peut avoir lieu en ligne comme dans le cas de l'émission de raies X induites par particules (PIXE). Ces méthodes qui s'améliorent avec les développements techniques, aboutissent à une excellente sensibilité (10^{13} atomes / cm^2) et les quantités d'échantillon analysé peuvent être très faibles (10^{-12} g.)

Bien entendu, ces méthodes trouvent des applications dans de nombreux domaines scientifiques: biologie, médecine, archéologie, géologie, astrophysique etc. Leur succès et dans certains cas leur application de routine font qu'elles échappent parfois au domaine de la radiochimie pour devenir partie intégrante des disciplines auxquelles elles se rattachent.

V L'ETUDE DES ELEMENTS 4F ET 5F SERAIT INTERESSANTE DU POINT DE VUE PLUS GENERAL DES THEORIES PHYSICO-CHIMIQUES

Il est précieux de pouvoir étudier un phénomène concernant un ion sans que la mesure ne concerne aussi les très nombreux ions et molécules qui constituent l'électrolyte. C'est le cas par exemple des mesures de transport, mais on peut envisager également des

recherches sur les structures des électrolytes, les interfaces électrode-électrolyte, les interactions ions-solvants, ions-ions, ions-solides, atomes ou ions-agrégats et les colloïdes.

Au-delà des applications, les lanthanides et actinides présentent deux caractéristiques extrêmement importantes et qui, jusqu'à présent, n'ont été que peu exploitées par les physico-chimistes.

Tout d'abord, on dispose de nombreux ions possédant la même charge 3^{-} , sphériques, dont la structure électronique peut être considérée semblable à celle d'un gaz rare (les électrons f étant internes), et dont la taille évolue très progressivement avec Z. Etant donné que de nombreuses interactions dépendent à la fois de la charge et du rayon ionique, on voit que les ions 4f et 5f représentent la meilleure "sonde" pour l'étude de propriétés physico-chimiques. Il faut remarquer que les théoriciens se sont essentiellement tournés vers l'étude des éléments alcalins ou halogènes et les tests des théories se trouveraient grandement facilités en ne considérant pas uniquement une population restreinte d'ions monovalents.

De la même manière, on dispose maintenant de séries pour les ions bivalents et tétravalents (ions M^{2+} , MO_2^{2+} , M^{4+}). L'effet important des charges sur certaines interactions, montrent que les éléments considérés pourrait être d'un apport expérimental décisif lorsqu'il s'agit par exemple de vérifier les expressions très complexes des propriétés de transport des électrolytes dissymétriques.

VI LES ELEMENTS LOURDS SONT IMPLIQUES DANS LE CYCLE DE PRODUCTION DE L'ENERGIE NUCLEAIRE

VI.1 Processus de retraitement des combustibles nucléaires

La France produit aujourd'hui 70 % de son énergie électrique à partir de combustibles nucléaires. C'est le pays qui a fait le choix nucléaire avec le plus de vigueur et qui est aussi le seul à posséder une industrie du retraitement. Son usine de la Hague permet de retraiter actuellement 400 t de combustibles /an, et les centrales nucléaires produisent chaque année de l'ordre de 1200 t de déchets radioactifs qu'il convient de retraiter. Un développement industriel important est envisagé (construction des usines UP2 et UP3, qui fera passer la capacité nominale à 1600 t/an).

Il faut aussi remarquer qu'aucune autre source énergétique de cette importance n'est envisageable avant une quarantaine d'années (si la fusion peut alors prendre le relais).

De ces faits, il convient de tirer toutes les conséquences.

D'abord, il semble peu crédible qu'une industrie qui représente le plus gros investissement national en chimie puisse se passer d'une recherche de base permettant d'envisager de nouveaux développements technologiques. Ainsi, le procédé PUREX mis au

point aux USA il y a plus de quarante ans, et qui est appliqué à la Hague, ne semble plus aujourd'hui le seul possible. Il convient donc de préparer les quarantes prochaines années avec l'esprit ouvert aux évolutions et aux innovations. Il est aussi important que notre pays qui a atteint une maîtrise que chacun reconnaît, puisse rester leader en ce domaine. Pour ces raisons il semble qu'un intense travail de recherche fondamentale soit indispensable et nous verrons que tel n'est plus le cas aujourd'hui.

VI.2 Gestion des déchets

Cette gestion doit permettre un stockage sûr de déchets hautement radioactifs (millions de curies) pendant des milliers d'années. Elle appelle également de nombreuses études à caractère appliqué et fondamental: tenue des matériaux aux rayonnements, lixiviation des verres, adsorption dans les roches, étude des colloïdes, diffusion dans les solides et les solutions. Les recherches sur les ions en solutions aqueuses proches de la neutralité impliquent les réactions d'oxydo-réduction en milieu complexant (carbonates) et l'hydrolyse. Enfin, il convient de considérer le devenir des actinides dans la chaîne biologique végétale et animale.

VII CONCLUSIONS

La radiochimie de base se situe à l'avant garde de la chimie inorganique. Elle permet de mieux comprendre la classification périodique et fait appel à des disciplines variées: physico-chimie du métal, des composés solides, des solutions, thermodynamique, etc.

De même, les applications sont essentiellement pluridisciplinaires: analyse, géologie, biochimie, médecine, archéologie, astrophysique, industries nucléaires.

La France a initiée cette discipline. Rappelons que sur les 14 prix Nobel qui lui ont été attribués, 6 ont été décernés à des français. Quelle discipline scientifique peut se prévaloir d'un tel résultat ?. Pourtant on assiste en France depuis trente ans à un constant déclin. Quelques chercheurs seulement aujourd'hui sont concernés par cette radiochimie de base dont j'ai résumé le champ d'investigation gigantesque.

Si l'on examine la production scientifique mondiale en Radiochimie, on constate son augmentation ainsi que le montre les congrès internationaux. Cependant à l'intérieur de cette production on voit que si la proportion des publications françaises est naturellement dépassée par celle des USA et de l'URSS, des pays comme l'Inde et le Japon l'ont rejointe et la Chine et l'Allemagne sont en passe de rattraper leur retard.

Une autre tendance intéressante que révèle une telle analyse est le phénomène de mondialisation de la discipline. Au noyau

extrêmement fermé dans lequel la Radiochimie était cantonnée il y a seulement une dizaine d'années, ce sont des auteurs de 44 pays qui ont publiés des articles en 1986/1987.

Une dernière remarque concerne la structure de la production française. Il est frappant d'observer le déséquilibre qui existe aujourd'hui entre les domaines de la Radiochimie. Alors que dans les congrès internationaux la chimie en solution des lanthanides et des actinides représente plus de la moitié des communications, cette part est beaucoup plus faible en France.

Une prospective en Radiochimie doit évidemment tenir compte du potentiel en chercheurs. Il me semble que quatre conditions au moins sont nécessaires au développement de la discipline:

- La Radiochimie a besoin d'un environnement scientifique et de moyens qu'elle peut trouver au sein de l'IN2P3. C'est un domaine pluridisciplinaire qui s'appuie sur les acquis de la Physique Nucléaire. Elle participe donc à l'ouverture de la physique vers d'autres disciplines et vers des domaines appliqués. Chaque domaine pourrait trouver profit à ce rapprochement nécessaire.

- La Radiochimie devrait se développer en France en respectant un équilibre entre les différentes sous-disciplines.

- Une recherche ne peut vivre que si elle est enseignée. Il est donc indispensable que le seul DEA de Radiochimie qui existe encore en France puisse subsister.

- L'existence d'étudiants, effectuant des thèses au sein de l'IN2P3 pose le problème de leur avenir. Puisque l'entrée dans des organismes de recherche fondamentale est limitée, le débouché logique est celui de la recherche appliquée. Or ce domaine est couvert en France essentiellement par le CEA et ses filiales. Nous nous heurtons à une difficulté d'ordre politique. Bien que le CEA comprenne un très grand nombre de travailleurs qui "a priori" pourrait absorber chaque année quelques jeunes à l'occasion de départs en retraite, celui-ci garde une politique d'embauche orientée presque exclusivement vers les grandes écoles. Il me semble qu'il s'agit du plus grand obstacle que la Radiochimie ait à surmonter. En effet, outre que cette situation conduit le CEA à négliger la recherche de base en chimie - on le voit bien, par exemple, dans la très petite place accordée à la chimie par rapport à la physique au sein de l'Institut de Recherche Fondamentale - elle aboutirait, à terme, à la disparition de la discipline.

16 Mars 1988.