

# Chimie et radioactivité

## Cent ans après Marie Curie

Robert Guillaumont

**Résumé** Le couplage de la chimie et de la radioactivité a donné naissance à la radiochimie, branche de la chimie qui concerne l'étude de la matière radioactive. Elle est mise en œuvre dans de nombreuses activités, tant en recherche fondamentale que dans les domaines de la santé et de l'énergie. Ces activités appellent des recherches allant de l'étude de la matière radioactive extrêmement diluée (environnement) jusqu'à celle de la matière radioactive anthropique la plus active jamais produite (combustible retiré des réacteurs nucléaires). Lorsque la radiochimie n'est pas le miroir de la chimie classique en ambiance radioactive, elle utilise ses propres méthodes fondées sur la détection des rayonnements émis. La radiochimie est appelée à jouer un rôle majeur pour préparer le nucléaire du futur.

**Mots-clés** Radiochimie, matière radioactive, actinides, médecine nucléaire, énergie nucléaire.

**Abstract** **Chemistry and radioactivity: a century after Marie Curie**  
Coupling chemistry and radioactivity has led to radiochemistry, the part of chemistry dealing with the behaviour of radioactive materials. Many activities are of concern, as well in basic research as in the fields of health and energy. They call researches going from the study of the extremely diluted radioactive material (environment) until that of the most man-made radioactive material ever produced (spent nuclear fuel from reactors). When radiochemistry is not the mirror of the traditional chemistry, it uses in radioactive surroundings its own methods based on the measurement of the emitted rays. Radiochemistry will have in the next decades a major input to prepare the nuclear energy of the future.

**Keywords** Radiochemistry, radioactive materials, actinide, nuclear medicine, nuclear energy.

### Le couplage de la chimie et de la radioactivité

La mesure de la radioactivité et l'utilisation des méthodes de la chimie analytique de 1898 ont permis à Marie Curie de découvrir le polonium et le radium en travaillant sur quelques nanogrammes à microgrammes de ces radioéléments. L'utilisation de la méthodologie de Marie Curie a conduit à la découverte des autres radioéléments naturels. L'accumulation des quantités de radium a permis la préparation de sources de polonium et de radium de forte activité donnant de modestes flux de particules alpha d'énergie de l'ordre du MeV, susceptibles de modifier les noyaux des atomes et de produire des isotopes inconnus d'éléments connus, uniquement détectables par leur radioactivité. En mettant à profit la combinaison des moyens de détection des rayonnements ionisants et des méthodes chimiques, et en les maîtrisant, trois découvertes majeures ont été possibles : celles de la radioactivité artificielle, de la fission et de l'existence des éléments transuraniens, rapidement reconnus comme étant des actinides (éléments 5f).

Ces découvertes ont radicalement changé le monde. Dans chaque cas, ce sont des expériences de chimie qui ont permis de comprendre les phénomènes observés. L'accès aux flux de particules accélérées auprès des cyclotrons et aux flux de neutrons des réacteurs nucléaires a permis, et permet encore aujourd'hui aux chimistes de préparer de nombreux isotopes radioactifs de tous les éléments, et même de créer des isotopes éphémères de radioéléments transactinides (éléments 6d). La quantité de matière radioactive anthropique accumulée aujourd'hui, qui est

#### Quelques définitions

Un radionucléide est un isotope radioactif. Un radioélément naturel ou artificiel est un élément dont tous les isotopes sont radioactifs. Un élément artificiel est un élément radioactif qui a une composition isotopique différente d'un élément naturel.

On sait mesurer la probabilité de désintégration d'un radionucléide,  $\lambda$  étant le moment de transition :

$$dP(1)_{t,t+dt} = \lambda dt (1 - \lambda dt).$$

C'est à  $t = 1/\lambda$  que l'on a le maximum de chance d'observer la désintégration ( $[dP(1)_{t,t+dt}]_{\max}$ ). On sait mesurer la probabilité d'observer  $N_i$  désintégrations de  $N$  radionucléides ( $i = 1 \text{ à } N$ ) :

$$P(N)_i_{t,t+dt} = C^N_i (\lambda dt)^{N_i} (1 - \lambda dt)^{N-N_i}.$$

d'où découle la loi de Laplace-Gauss pour  $N$  infini.

L'activité est alors  $A = \lambda N$  et la période du radionucléide est  $T = 0,7/\lambda$ .

L'unité de radioactivité légale est le becquerel (Bq) :

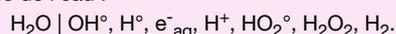
$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ désintégration/seconde.}$$

Pour les fortes activités, on utilise aussi le Curie :

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq.}$$

Une particule alpha de quelques MeV a une vitesse très faible devant celle de la lumière ( $\beta(v/c) \ll 1$ ) ; elle produit  $1,5 \times 10^4$  paires d'ions sur quelques microns en milieu aqueux. Le transfert linéique d'énergie d'une particule bêta ( $\beta \approx 1$ ) est beaucoup plus faible. La dose délivrée par les rayonnements ionisants est mesurée en gray (Gy) ; un gray dépose un joule par kilogramme de matière. La dose efficace qui prend en compte les effets biologiques sur le corps entier est mesurée en sievert (Sv). La dose efficace ajoutée à la dose naturelle ne doit pas dépasser 1 mSv par an. Elle correspond à un débit de dose de  $0,115 \mu\text{Sv/h}$  délivrée par exemple par une source de 1 Ci émettant un rayonnement  $\gamma$  de 1 MeV située à environ 100 m.

Les rayonnements ionisants donnent de nombreuses espèces par radiolyse de l'eau :



isolée ou confinée dans des installations, est colossale et persistera des millénaires.

Le couplage de la chimie et de la mesure de la radioactivité a donné naissance à la radiochimie. La radiochimie, initiée par Marie Curie, est la partie de la chimie qui étudie depuis maintenant un siècle les propriétés chimiques de la matière radioactive, propriétés non dissociables des effets chimiques des rayonnements ionisants. La matière radioactive est en perpétuel renouvellement chimique en raison de décroissances radioactives et de l'émission de rayonnements internes qui la transforme et y dégage de la chaleur. Les études en radiochimie concernent tous les éléments du tableau périodique dont on peut préparer des isotopes radioactifs, mais surtout les radioéléments naturels et artificiels, en particulier les actinides (figure 1). On trouve peu de radiochimistes parmi les chimistes dans le monde. En effet, pour travailler sur la matière radioactive au-delà d'un débit de dose de quelques  $\mu\text{Sv/h}$ , il faut se protéger des rayonnements. Cela demande des installations particulières et complique beaucoup les expériences. Certains sujets de recherche sont sensibles, ou l'ont été. Aussi la production scientifique des radiochimistes reste-t-elle discrète si on la mesure à l'aune des publications des grands domaines de la chimie.

**Glossaire**

Les termes suivis d'un astérisque\* dans le texte sont définis ci-dessous.

**CU, combustible usé** : pour des raisons de sûreté, on décharge périodiquement des réacteurs de puissance une partie du combustible qui contient de l'uranium appauvri en  $^{235}\text{U}$ , du plutonium et d'autres actinides dits mineurs (AM : neptunium, américium et curium) et des produits de fission. Certains pays considèrent le CU comme un déchet ; d'autres, comme la France, le voient comme une ressource d'uranium et de plutonium.

**MOX, « mixed oxyde »** : nom donné au combustible nucléaire constitué d'oxyde d'uranium et de plutonium qui alimente les réacteurs REP ou RNR.

**REP, réacteur à eau pressurisée** : la fission est essentiellement entretenue par des neutrons thermiques ; l'eau modère l'énergie des neutrons rapides de fission et évacue la chaleur provenant de la fission. La pression empêche une ébullition de l'eau. La grande majorité des réacteurs électrogènes sont des REP.

**RNR, réacteur à neutrons rapides** : la fission est essentiellement entretenue par les neutrons de fission. La chaleur est évacuée par du sodium liquide.

**UOX, uranium oxyde** : nom donné au combustible nucléaire alimentant les REP.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18										
	s																d		p									
1	H 1																	He 2										
2	Li 3	Be 4																	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10				
3	Na 11	Mg 12																	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18				
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36										
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54										
6	Cs 55	Ba 56	La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86										
7	Fr 87	Ra 88	Ac* 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112	113	114	115	116	117	118										
			+4f	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71											
			+5f	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103											

Figure 1 - Tableau périodique des éléments distinguant les radioéléments naturels (en bleu) et artificiels (en rouge) et les produits de fission (cases en cyan) et actinides (cases en vert) présents dans le combustible nucléaire usé (à plus de 50 g/t), le plus radioactif de tous les matériaux. Les produits de fission sont des éléments artificiels.

**Les recherches en radiochimie**

Les sujets de recherche ont évolué et évoluent en fonction des quantités et des activités de la matière radioactive qu'il faut mettre en œuvre pour satisfaire les choix de la société dans plusieurs domaines : nombreuses applications de la radioactivité ou des radionucléides séparés, médecine et énergie nucléaire. Au cœur de ces domaines, il y a de fortes activités industrielles et d'importants enjeux économiques. Ainsi dans 31 pays développés, il y a 440 réacteurs électrogènes (366 GWe donnant 2 620 TWhe/an) qui nécessitent 70 000 t/an d'uranium naturel pour être approvisionnés et déchargent 10 000 t/an de combustible usé (CU\*). La différence se retrouve sous forme d'uranium appauvri mis en réserve. Dans le cycle du combustible nucléaire dit « ouvert », le CU est un déchet (plus de 200 000 t en entreposage dans le monde). Dans le cycle « partiellement fermé », pratiqué par la France par exemple, c'est une source de plutonium utilisable comme matière fissile. Les déchets sont alors ceux provenant du retraitement du CU (on retire aujourd'hui

2 000 t/an dans le monde et 75 000 t ont été retraitées). Il existe également 150 réacteurs embarqués (navires et sous-marins), 284 réacteurs expérimentaux, et 206 cyclotrons médicaux (dont 30 dans des pays en voie de développement) qui servent à préparer des radionucléides pour usage médical. Neuf pays ont l'arme nucléaire (dizaines à milliers d'unités).

Aujourd'hui, les radiochimistes sont essentiellement impliqués dans les problèmes de préparation des radionucléides utilisés en médecine nucléaire et les problèmes liés au cycle du combustible nucléaire, allant de l'extraction de l'uranium jusqu'à la gestion des déchets radioactifs. Certains travaillent aussi au maintien des armes nucléaires après en avoir préparé la matière fissile (Pu) ou la matière de fusion ( $^3\text{H}$ ). Les situations rencontrées sont caractérisées par les couples « activité/quantité de matière ».

La figure 2 montre les échelles (dix à quinze décades) sur lesquelles s'étendent les activités et les quantités de matière

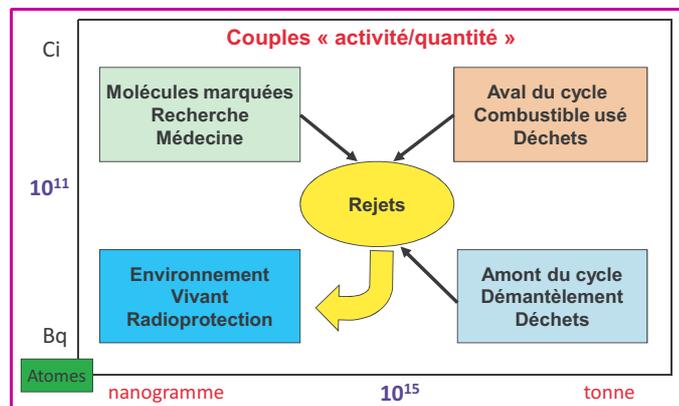


Figure 2 - Domaines couverts par la matière radioactive.

de la matière radioactive et les principaux secteurs intéressés. Aux extrêmes limites des échelles, on trouve par exemple d'un côté l'air que nous respirons contenant quelques centaines d'atomes de radon (et de ses descendants) par  $\text{cm}^3$  (quelques Bq), et de l'autre côté, un gramme de CU (1 Ci) contenant des centaines de radionucléides (produits de fission, produits d'activation et actinides U à Cm). Tous les systèmes radioactifs présentent une particularité : ils sont auto-perturbés, ce qui semble un avantage sur les systèmes non radioactifs qu'il faut perturber pour les connaître. Ils envoient en effet des rayonnements, mais ces signaux portent une indication chimique que l'on ne sait, hélas, pas lire (sauf dans certains rares cas), qui est d'une très faible fraction d'eV pour des énergies de l'ordre du MeV. Les rayonnements ne signalent donc qu'une présence spatiale ou temporelle des entités d'un radionucléide, mais cela est une indication précieuse.

Pour comprendre le comportement de la matière radioactive pour tous les couples activité/quantité (AQ), il faut engager des recherches adaptées aux valeurs de A et Q. Si ces deux valeurs sont élevées, il faut tenir compte des effets nucléaires et des effets radiolytiques, mais toutes les méthodes d'investigation utilisées en chimie pour les quantités macroscopiques de matière sont applicables, sous réserve d'être adaptées à une ambiance radioactive. Si les valeurs de A et de Q sont très faibles, on ne peut pas les utiliser et seules les méthodes de partage et de transport qui séparent physiquement les entités porteuses de radioactivité sont utilisables. Dans le domaine des très faibles valeurs de A et de Q, c'est-à-dire aux dilutions extrêmes que la radioactivité permet d'étudier – puisqu'en principe quelques atomes radioactifs sont détectables –, il faut tenir compte de la cinétique des réactions et appliquer la loi d'action de masse en revenant aux fonctions de partition des entités en réaction sans faire d'approximation (voir encadré).

Tous ces aspects ont été réglés au plan fondamental et la radiochimie repose aujourd'hui sur une méthodologie spécifique éprouvée. Elle repose aussi sur la connaissance des données concernant les réactions nucléaires, les schémas de désintégration des noyaux et les interactions des rayonnements ionisants avec la matière. Pour autant, des phénomènes sont encore mal compris comme l'auto-organisation de la matière produite par filiation radioactive ou le comportement chimique d'un ensemble de radionucléides en fin de vie.

## Les recherches actuelles

Les recherches actuelles en radiochimie sont à 80-90 % motivées par la mise en œuvre de la matière radioactive dans le cycle du combustible électronucléaire et les éléments concernés sont essentiellement les actinides (U à Cm) – le comportement du plutonium étant probablement le sujet le plus étudié – et quelques produits de fission (I, Cs, Se, Ru, Tc). Le plutonium est également au cœur des recherches concernant la défense. Le cycle du combustible comporte plusieurs passages de composés solides à des solutions ou à des composés gazeux et vice versa ; aussi, à l'étude des solides et des solutions liquides ou gazeuses s'ajoutent des études aux interfaces. Toutes les opérations de fractionnement de la matière radioactive conduisent à des rejets – contrôlés ou accidentels – dans l'environnement, où les éléments radioactifs sont vite repérés, même s'ils sont extrêmement dilués. La motivation des recherches est alors dominée par le souci de protéger la santé du public. D'autres

radiochimistes conduisent des recherches sur la préparation de radionucléides spécifiques pour leurs caractéristiques radioactives et pour leur incorporation dans des vecteurs biologiques. Très peu travaillent autour des grands accélérateurs à la synthèse des éléments très lourds.

Les recherches en radiochimie sont le miroir des recherches conduites en chimie classique lorsque l'on dispose de suffisamment de matière radioactive, ou bien elles sont spécifiques en dessous du nanogramme ou de l'attogramme. Quelques domaines où des recherches doivent être conduites sont examinés ci-après.

## Pourquoi étudier des solides très radioactifs et des solutions concentrées en éléments radioactifs ?

La préparation des combustibles UOX\* et MOX\* des réacteurs à neutrons thermiques (REP\*) est industrielle et des tonnes de MOX pour des réacteurs à neutrons rapides (RNR\*) ont été préparées. L'unité élémentaire de tous ces combustibles est aujourd'hui une pastille d'oxyde à l'état de céramique. Les pastilles sont empilées dans des tubes en alliage de zirconium – appelé zircaloy – (REP) ou en inox (RNR) soudés sous hélium. Les oxydes mixtes du combustible MOX sont des dispersions de  $\text{PuO}_2$  dans  $\text{UO}_2$  avec formation aux interfaces de l'oxyde mixte  $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2$  presque stœchiométrique. Les oxydes doivent avoir une microstructure minimisant les effets mécaniques et chimiques de la fission et

### La loi d'action de masse

Lorsque dans un système chimique le nombre d'entités N en réaction est inférieur à quelques centaines, la loi d'action de masse doit être exprimée en fonction des nombres moyens des entités en interaction  $N_{Ej}$  :

$$\langle N_{Ej} \rangle = \sum P_i(N) N_{Ej}$$

( $\langle N_{Ej} \rangle$  tend vers  $N_{Ej}$  quand N tend vers l'infini).

Les probabilités  $P_i(N)$  sont celles de la réalisation des états 1, 2, 3, ..., i, ... accessibles aux entités  $E_j$ , i caractérisant l'avancement de la réaction. On peut montrer que  $P_i(N) = \Theta_i/S$ , avec  $S = \sum \Theta_i$  et  $\Theta_i = K^i/I(N_{Ej})$ , où K est la constante d'équilibre. Ces relations permettent de calculer les  $\langle N_{Ej} \rangle$ , en tenant compte des conditions initiales, puis la valeur  $\langle K \rangle$  et finalement le rapport  $\rho = \langle K \rangle/K$  qui caractérise la déviation par rapport au comportement « classique ». On peut calculer  $\rho = f(N)$ .

Par exemple, pour la formation d'un trimère  $3 E_1 = E_2$  caractérisé par  $K = 1$  (afin faciliter les calculs) dans un système où  $N = 10$  monomères sont initialement en jeu, les états accessibles au système sont :

$N_{E1} = 10, N_{E2} = 0$  caractérisé par  $i = 0$

$N_{E1} = 7, N_{E2} = 1$  caractérisé par  $i = 1$

$N_{E1} = 4, N_{E2} = 2$  caractérisé par  $i = 2$

$N_{E1} = 1, N_{E2} = 3$  caractérisé par  $i = 3$

Il vient :

$$\Theta_0 = 1/10! 0! = 0$$

$$\Theta_1 = 1/7! 1! = 2 \times 10^{-4}$$

$$\Theta_2 = 1/4! 2! = 208 \times 10^{-4}$$

$$\Theta_3 = 1/1! 3! = 1\,666 \times 10^{-4}$$

$$S = 1\,894 \times 10^{-4}$$

$$P_0 = 0, P_1 = 10^{-3}, P_2 = 0,10, P_3 = 0,88$$

$$\langle N_{E1} \rangle = 10 P_0 + 7 P_1 + 4 P_2 + 1 P_3 = 1,287$$

$$\langle N_{E2} \rangle = 0 P_0 + 1 P_1 + 2 P_2 + 3 P_3 = 0,20 + 2,64 = 2,84$$

$$\rho = \langle N_{E2} \rangle / \langle N_{E1} \rangle^3 = 2,84/1,287^3 = 1,33$$

En poursuivant les calculs, on trouve :

$$\rho = 14,4 \text{ pour } N = 3, \rho = 0,68 \text{ pour } N = 4, \rho = 0,114 \text{ pour } N = 5,$$

$$\rho = 4,04 \text{ pour } N = 6, \text{ etc.}$$

Pour N très grand, on aboutit à  $\rho = 1$  ; on retrouve un comportement normal.

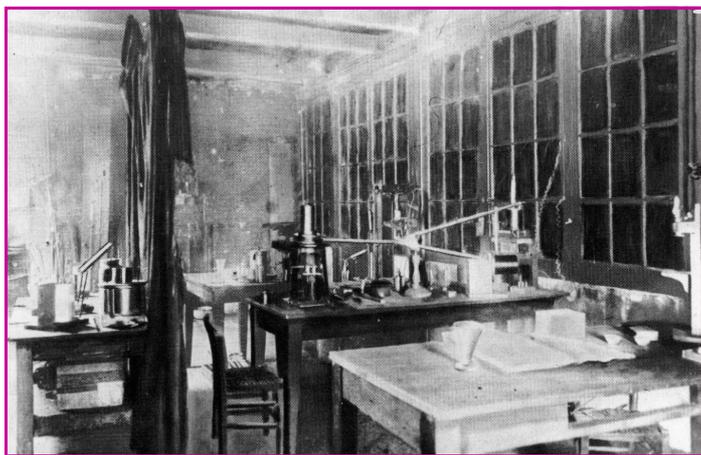


Figure 3 - Le « hangar » de l'École Municipale de Physique et Chimie de la Ville de Paris (rue Lhomond) où Pierre et Marie Curie ont découvert le polonium et le radium en 1898 (paillasse de chimie et dispositif de mesure de la radioactivité). © Musée Curie (coll. ACJC).

facilitant la réorganisation des éléments créés pendant l'irradiation dans le fort gradient de température que subit la pastille dans le réacteur. Toutes les étapes de préparation des pastilles sont maîtrisées et ne posent plus de problème de chimie. Les problèmes commencent après la sortie du réacteur des assemblages de CU.

Le combustible MOX usé doit être retraité en France pour en extraire le plutonium nécessaire au lancement de RNR, opération qui est couramment pratiquée pour le combustible UOX ( $UO_2$ ) où le plutonium est essentiellement dans les grains d'oxyde d'uranium où il a été formé. Le combustible MOX usé très irradié renferme  $UO_{2+x}$  (U(IV et UVI)) et  $PuO_{2-x}$  (Pu(IV et III)). Pour récupérer tout le plutonium, il faut dissoudre des particules de  $PuO_2$ . Or la « solubilité » des oxydes de Pu dans  $HNO_3$ , frais et âgés, dépend de la température à laquelle ils ont été préparés, de la taille jusque vers 100 nm, de l'isotopie et de la stœchiométrie. Il faut donc maîtriser tous ces paramètres en commençant par les oxydes de Pu et d'actinides supérieurs légèrement non stœchiométriques  $MO_{2-x}$  ( $M_{(1-4x)}^{4+} M_{4x}^{3+} O_{2-x}$ ) avec  $M = Pu$  ou  $Am$  (III et IV). Pour les futurs RNR on utilisera plutôt que des mélanges d'oxydes la solution solide  $(U_{1-x}Pu_x)O_2$  afin de minimiser les dégâts de l'irradiation et faciliter la dissolution du MOX RNR. Si les RNR transmutent en plus de Pu les actinides Np, Am et Cm – ce qui est envisagé –, les recherches devront concerner tout au long du cycle la maîtrise d'oxydes non stœchiométriques beaucoup plus compliqués, les plus simples étant du type  $M_{1-x}M'_xO_{2-y}$  avec  $M = U(IV)$  ou  $Pu(IV)$  et  $M' = Am(III)$  et  $IV$ . Toutes ces études sont étendues aux carbures qui seraient meilleurs que les oxydes pour les performances recherchées des RNR.

Un aspect important de la mise en œuvre de ces nouveaux oxydes (U, Pu, Am) non stœchiométriques (ou d'autres composés) est l'étude de leur nocivité lorsqu'ils sont inhalés à l'état de poussières. Les actinides tétravalents An(IV) sont peu transférables dans les organes. Les particules d'oxyde forment en général des colloïdes en présence d'eau et passent mal les poumons et l'intestin ; le facteur de transfert,  $f_{tran}$ , est de l'ordre de  $10^{-4}$ . Les An(III), moins hydrolysables, passent mieux ces barrières ( $f_{tran} = 10^{-3}$ ). Les An(V et VI) les passent bien ( $f_{tran} = 10^{-2}$ ). La localisation des éléments dans l'organisme dépend de leur degré d'oxydation et de leur complexation par les citrates présents dans les cellules. Les éléments tétravalents vont

(ou non) dans le squelette et les trivalents vont (ou non) dans le foie.

Les solutions nitriques de dissolution du CU UOX, d'où on extrait U et Pu par le procédé Purex, sont extrêmement actives et renferment tous les produits de fission et les actinides du CU, soit une quarantaine d'éléments. Le procédé Purex est fondé sur l'extraction par solvant ; les réactions chimiques redox sous rayonnements sont compliquées à la fois dans les phases aqueuses et organiques. On maîtrise bien le procédé sans connaître exactement les espèces qui interviennent à toutes les étapes. Le retraitement du combustible usé MOX des REP puis des RNR ne fera qu'augmenter l'activité mise en jeu et compliquer les phénomènes. L'extraction des autres actinides Np, Am et Cm, en plus de celles de U et de Pu, nécessite de mettre au point de nouveaux procédés plus compliqués que le Purex. Les réactifs chimiques devront résister à une radiolyse considérable. La maîtrise des nouveaux procédés passe par une meilleure connaissance des éléments et des phénomènes et ouvre un vaste champ de recherches pour les décennies à venir.

La séparation des éléments à recycler – Pu pour profiter de ses propriétés d'élément fissile, ou autres actinides comme Am, pour pouvoir les transmuter et ainsi les éliminer des déchets – doit être suivie de la fabrication des céramiques d'oxydes, U/Pu pour l'instant, U/Am ou encore U/Pu/Am plus tard, pour être remis en réacteur REP et/ou RNR. Aujourd'hui, cela se fait comme on l'a dit par mélange des poudres d'oxydes  $UO_2$  et  $PuO_2$ . À l'avenir, cela se fera par coprécipitation des éléments sous forme d'oxalates, suite aux séparations chimiques, puis par conversion thermique afin de préparer les solutions solides d'oxyde évoquées ci-dessus. Ce domaine de recherche est quasiment neuf, tant au plan des lois de la coprécipitation que des transformations redox aboutissant aux oxydes.

Pour obtenir des solutions concentrées en éléments radioactifs contenus dans le CU, il faut être en milieu très acide (1 à 10 M) ou très complexant ( $pH < 2$ ). Tous les systèmes mono- ou biphases étudiés pour contrôler l'aval du cycle du combustible relèvent donc de la chimie dans ces milieux. En revanche, les recherches liées au stockage géologique relèvent de problèmes de chimie en milieu neutre ou basique ( $pH$  6 à 12).

On sait que la gestion sûre des déchets radioactifs est une étape cruciale dans la poursuite de l'électronucléaire. Elle commence par leur conditionnement pour éviter toute dispersion de matière radioactive. Le conditionnement des produits de fission et des actinides, déchets de haute activité à vie longue, issus du retraitement du CU, se fait dans un verre qui incorpore les éléments dans le réseau vitreux. La recherche des trente dernières années a conduit à des formulations particulièrement résistantes vis-à-vis des rayonnements et qui, de plus, confinent la radioactivité en milieu géologique sur des centaines de milliers d'années. Les mécanismes de lixiviation des « verres nucléaires » sont connus, mais la recherche se poursuivra encore pour affiner les modèles de comportement à long terme dans les conditions de stockage des colis de déchets. Les modèles doivent permettre des extrapolations sur des millénaires. Une autre solution de gestion est de les incorporer dans des céramiques. Ce domaine n'est plus exploré en France mais l'est encore à l'étranger. Les autres déchets à vie longue de retraitement sont des déchets métalliques.

Dans les pays qui ne retraitent pas le CU, le déchet équivalent du verre nucléaire et des autres déchets à vie

longue est le CU lui-même. Ici le conditionnement au sens chimique n'existe pas. Le confinement à long terme des radionucléides qu'il contient est assuré par l'oxyde  $\text{UO}_2$  irradié. De nombreuses études ont porté sur sa résistance à la lixiviation et se poursuivent encore.

### Pourquoi étudier des solutions très radioactives extrêmement diluées en éléments radioactifs ?

Les cibles d'irradiation utilisées pour produire les radionucléides pour la médecine nucléaire (diagnostic et thérapie interne, au moins 40 000 patients traités chaque jour dans le monde) sont très radioactives car les radionucléides d'intérêt ont des périodes très courtes et sont mélangés avec des radionucléides indésirables, eux-mêmes très actifs. La dissolution des cibles dans une solution appropriée pour les séparer et les purifier conduit à des milieux très dilués en radionucléides mais extrêmement actifs (0,1 à 1 Ci/100  $\text{cm}^3$ ). Les radionucléides obtenus ont de fortes activités spécifiques (MBq à GBq/mg) et sont utilisés pour marquer des molécules qui seront les vecteurs de la radioactivité « bêta plus » (émission de positrons) ou gamma dans le milieu vivant. Les protocoles pour la plupart des applications sont éprouvés. Le domaine qui se développe est celui de l'alpha immunothérapie. On utilise des radionucléides émetteurs alpha (avec le minimum d'émission gamma) dont le grand transfert linéique d'énergie, 100 keV/ $\mu\text{m}$ , permet de détruire une seule cellule.  $^{225}\text{Ac}$  (période 10 j) qui émet 5 alpha en cascade dont celui du  $^{213}\text{Bi}$  de 8 MeV, est produit par irradiation de  $^{209}\text{Bi}$  avec des protons ou de  $^{232}\text{Th}$  avec des neutrons.  $^{212}\text{Pb}$  (période 10 h, 2 alpha en cascade) est séparé de centaines de kilos de  $^{232}\text{Th}$  (70 nanogrammes par tonne de thorium). Les recherches dans ce domaine sont en pleine expansion.

### Pourquoi étudier des solides peu radioactifs et des solutions extrêmement diluées en éléments radioactifs ?

À très long terme, tout colis de déchets radioactifs mis en stockage géologique relâchera des éléments radioactifs à la vitesse de la lixiviation des solides où ils étaient isolés avant la dégradation des colis de déchets. Les vitesses sont faibles. L'accumulation des éléments relâchés dans le champ proche du stockage conduira à une chimie compliquée, dictée par l'hydrolyse et la coprécipitation des éléments sous forme de divers composés. Loin des colis, les solutions seront très faiblement radioactives, les concentrations des éléments étant limitées par les produits de solubilité des coprécipités ou la formation de colloïdes et la dilution. Il est important de connaître tous les phénomènes pour modéliser la migration des radionucléides (actinides et produits de fission à vie longue) vers la biosphère. Les recherches pour y parvenir relèvent typiquement de la thermodynamique des phases coprécipitées ou des colloïdes, mal connue.

Ces recherches rejoignent celles conduites sur les éléments radioactifs présents dans l'environnement. Ici la motivation est plutôt d'ordre sanitaire. Toute mise en œuvre de la matière radioactive (hors médical) ne doit conduire en aucun cas pour le public à une dose efficace ajoutée supérieure à 1 mSv/an. Hors exposition directe aux rayonnements, la dose provient de l'ingestion de radionucléides « non confinés » de l'air ou de l'eau. Pour chaque radionucléide, on connaît le facteur de dose  $f$  ( $\text{SvBq}^{-1}$ ), qui permet de calculer la concentration à ne pas dépasser en vivant normalement – qui est très

faible, par exemple  $1 \times 10^{-10}$  M pour  $^{135}\text{Cs}$ ,  $2,9 \times 10^{-15}$  pour  $^{239}\text{Pu}$ ,  $9 \times 10^{-16}$  pour  $^{243}\text{Am}$ . Pour étudier le comportement de ces éléments à de telles concentrations (dites à l'échelle des indicateurs) dans l'environnement et la matière vivante, afin de mesurer les valeurs de  $f$ , seules les méthodes de la radiochimie sont applicables. Ce comportement est souvent différent de celui que l'on connaît des études aux concentrations habituelles de la chimie,  $10^{-2}$  à  $10^{-6}$  M. Par exemple, le comportement de Pu vers  $10^{-10}$  M est plus simple. Il n'y a plus de dismutation de Pu(V), ni de polymérisation de Pu(IV) (sauf peut-être sur des temps géologiques) vers pH 8-9, mais il se forme des pseudo-colloïdes qui gouvernent alors son comportement. C'est Pu(V) qui est mobile dans la géosphère.

Si le comportement du plutonium à des concentrations inférieures à 100 atomes/ $\text{cm}^3$  (concentration du Pu à l'état naturel) est un cas d'école, celui du radon est un cas classique.

### Pourquoi étudier des systèmes à quelques atomes radioactifs ?

Une part importante de la dose efficace naturelle est due au radon. La concentration de  $^{222}\text{Rn}$  qui délivre une dose de 1 mSv est  $4 \times 10^{-20}$  M (soit 50 Bq/ $\text{m}^3$ ), ce qui correspond à 25 atomes/ $\text{cm}^3$ . Il y a beaucoup d'endroits où l'activité du radon dans l'air est largement au-dessus de cette valeur. Le radon n'a pas d'affinité chimique particulière, mais il donne rapidement des descendants émetteurs alpha, le premier étant le polonium. Comment celui-ci se comporte-t-il ? La forme transitoire  $\text{Po}^+$  émise par désintégration réagit avec  $\text{O}_2$  et un électron pour donner  $\text{PoO}_2$ , lequel ne peut réagir qu'avec les aérosols normalement présents dans l'air en abondance. Pour des raisons cinétiques, les molécules  $\text{PoO}_2$  ont d'autant moins de chances de former un oxyde solide que l'activité du radon est faible. Les descendants du Po restent plus ou moins sur les aérosols. Pour les activités habituelles de Rn dans l'air ( $< 10$  Bq/ $\text{m}^3$ , soit 5 atomes/ $\text{cm}^3$ ), les atomes de  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$  et  $^{214}\text{Po}$  n'ont pas de comportement bien défini. On est dans le domaine de la chimie des atomes produits un à un et dans le problème de l'organisation de la matière à ce niveau. Ces domaines sont typiques de la radiochimie.

## Perspectives

Les perspectives de recherche en radiochimie sont liées à la nature de la discipline couplant chimie et radioactivité,

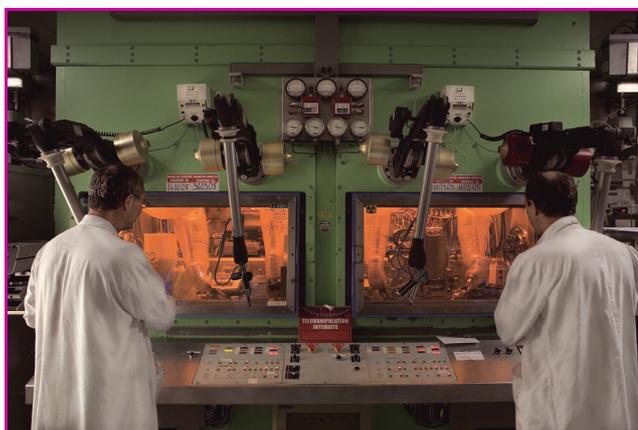


Figure 4 - Cellules chaudes de l'installation Atalante à Marcoule. © A. Gonin/CEA.

surtout celles des éléments lourds, et aux développements que l'on peut pressentir dans les domaines de l'énergie et de la santé. Ces recherches doivent clarifier les problèmes de chimie liés à l'utilisation de l'énergie nucléaire et contribuer à l'essor de l'utilisation des radionucléides et des rayonnements dans le monde du vivant et en médecine nucléaire.

La maîtrise de la matière radioactive implique que l'on connaisse les effets immédiats, différés et à long terme des transformations radioactives et des rayonnements sur ses propriétés et sa réactivité. La chimie des radioéléments, notamment des éléments 5f, et des radionucléides séparés en constitue le pilier. Les effets du rayonnement alpha sont largement moins bien connus que ceux des rayons gamma, notamment aux interfaces des systèmes polyphasés. Le problème de l'organisation de la matière naissante ou en voie d'extinction est quasi vierge.

L'évolution de l'énergie nucléaire de fission dépend de nombreux facteurs. Même si on décidait de ne plus y avoir recours, les temps caractéristiques de changements dans le nucléaire sont tellement longs qu'il faudra manipuler de la matière radioactive pendant longtemps après les décisions, ne serait-ce que pour *in fine* démanteler les installations et gérer les déchets radioactifs. Si on continue à utiliser l'énergie de fission pour produire de l'électricité, on peut poursuivre sur la voie actuelle pendant un siècle sans contrainte d'approvisionnement en uranium. Si on relance vraiment le nucléaire, il faudra remplacer la filière actuelle à neutrons thermiques, qui utilise seulement la fission de  $^{235}\text{U}$ , par une filière à neutrons rapides, qui seule permet d'utiliser tous les isotopes d'uranium, de produire du plutonium et de diminuer la radiotoxicité et les quantités de déchets. Les réserves de matières fissiles seraient alors de plusieurs millénaires. L'alternative serait d'utiliser le thorium. Les prévisions sont variables selon les pays.

Les efforts à consentir en matière de recherche et de développement seront fonction des décisions industrielles futures sur le choix des filières de production d'électricité et sur la gestion des déchets radioactifs. Quoi qu'il en soit, les filières nucléaires du futur sont indissociables d'un cycle du combustible totalement fermé. Elles demandent des recherches en radiochimie et en génie chimique dans quatre domaines :

- nouveaux retraitements du combustible usé (ou de cibles de transmutation), ce qui implique l'étude des interactions chimiques dans des solutions très concentrées en produits de fission et actinides en milieux aqueux, organiques et sels fondus ;
- nouveaux combustibles et conditionnements des déchets, ce qui implique l'étude de la chimie du solide à haute température et sous rayonnements ;
- comportement à long terme des colis de déchets, ce qui implique l'étude de la chimie des interfaces solides-solutions-gaz ;
- études radiolytiques pour des teneurs élevées en émetteurs alpha.

L'évolution de la médecine nucléaire n'est pas soumise aux mêmes aléas. Il est probable que les explorations fonctionnelles (notamment du cerveau), les diagnostics médicaux et l'immunothérapie (notamment l'alpha immunothérapie) continueront à être utilisés, et que les recherches en radiobiologie et en biologie moléculaire (pour le problème des effets des faibles doses) seront intensifiées. Il faut pour cela préparer de nouveaux radionucléides et étudier de nouvelles méthodologies de marquage en utilisant des précurseurs froids, les réactions d'échanges avec les radionucléides ou les synthèses directes.

La radiochimie, qui nécessite des moyens lourds et semi-lourds, est organisée en réseaux nationaux et internationaux.

## Conclusion

Le couplage de la chimie et de la radioactivité conduit au plan de la chimie à des situations variées que l'on peut distinguer à l'aide de deux paramètres : l'activité et la quantité de matière radioactive. Le défi est de comprendre le comportement de la matière radioactive perturbée par la radioactivité ou, lorsqu'il n'y a quasiment plus de matière pondérable, comment utiliser la radioactivité pour comprendre le comportement de la matière infiniment diluée (du nano- à l'attogramme). Ce comportement peut très largement différer de celui étudié aux concentrations habituelles en chimie, mais les radiochimistes disposent des méthodes et des outils nécessaires pour relever le défi.

La matière radioactive existe naturellement ou est créée dans les réacteurs nucléaires et avec les accélérateurs de particules. Elle est alors confinée dans les installations associées, mais tout fractionnement pour en valoriser une partie conduit à des rejets dans l'environnement et à des déchets radioactifs dont il faut assurer la gestion sur le long terme. La recherche en radiochimie couvre tous ces domaines où la protection radiologique reste le premier objectif. Elle anticipe leur développement, notamment celui de l'énergie nucléaire de fission qui ne pourra aller vers une mutation sans la chimie.

### Pour en savoir plus

- Adloff J.-P., Guillaumont R., *Fundamental of Radiochemistry*, CRC Press, **1993**.
- Schädel M., *The Chemistry of Superheavy Elements*, Kluwer Academic Publishers, **2003**.
- Guillaumont R., Blanzat B., *Radiochimie : matière radioactive et rayonnements ionisants*, RST Académie des sciences, Tec& Doc, **2000**.
- Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J., *The Chemistry of the Actinides and Transactinide Elements*, 3<sup>rd</sup> ed., 6 vol., Springer, **2006**.
- Guillaumont R., Déchets radioactifs, *Techniques de l'Ingénieur*, Édition T1, BN 3 661v2, BN 3 662v2, BN 3 663v2, BN 3 664v2, **2010**.
- Métivier H., *Plutonium – Mythes et réalités*, EDP Sciences, **2010**.
- Zimmermann R., *La médecine nucléaire : la radioactivité au service du diagnostic et de la thérapie*, EDP Sciences, **2006**.
- Monographies de la DEN/CEA, Éditions Le Moniteur : *L'énergie nucléaire du futur : quelles recherches pour quels objectifs*, **2005** ; *Les combustibles nucléaires*, **2008** ; *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, **2008**.



#### Robert Guillaumont\*

est professeur honoraire (Université Paris-Sud, Orsay) et membre de l'Académie des sciences.

Photo : © B. Eymann/Académie des sciences.

\* Courriel : robert.guillaumont0663@orange.fr