Chimie des actinides et cycle électronucléaire

L'apport du rayonnement synchrotron

Christophe Den Auwer

Résumé La chimie des actinides liée au nucléaire civil peut se décliner en de multiples thématiques dont l'énumération suit le cycle de l'électronucléaire : extraction-enrichissement, physico-chimie des combustibles nucléaires, comportement en réacteur, chimie de l'extraction liée au traitement des déchets nucléaires, stockage, impact sur l'environnement, toxicologie humaine et environnementale. Pour caractériser leur comportement, les lignes de lumière synchrotron dédiées aux éléments actinides sont un outil indispensable, mais peu répandu. Cet article se focalise sur leur utilisation en brossant un panorama des études sur l'élaboration du combustible nucléaire, son recyclage, les colis de verre et l'impact bio-environnemental. Mots-clés Actinide, EXAFS, nucléaire, radiochimie, rayonnement synchrotron. Abstract Actinide chemistry and electronuclear cycle: contribution of synchrotron radiation The topics related to actinide chemistry involved in the civil nuclear industry follow the electronuclear cycle: mining-enrichment, physical chemistry of the nuclear fuel, behavior in reactors, selective extraction for fuel reprocessing, storage, environmental impact, and human toxicology. In order to characterize the actinide properties, dedicated synchrotron beam lines are necessary, although scarce. This article focuses on synchrotron studies related to the elaboration of the nuclear fuel, its reprocessing, the storage in glass matrices and the bio-environmental impact.

Keywords Actinide, EXAFS, nuclear, radiochemistry, synchrotron radiation.

Chimie des actinides : mieux comprendre pour mieux maîtriser

Un demi-siècle s'est écoulé entre la découverte de la radioactivité et son entrée dans l'ère de la production d'énergie. La chimie des actinides est ainsi étroitement liée à l'industrie nucléaire et à la gestion des activités militaires du siècle passé. En ce sens, la radiochimie liée au nucléaire civil peut se décliner en de multiples thématiques dont l'énumération suit méthodiquement le cycle de l'électronucléaire : extraction-enrichissement, physico-chimie des combustibles nucléaires, comportement en réacteur, chimie de l'extraction liée au traitement des déchets nucléaires, stockage, impact sur l'environnement, toxicologie humaine et environnementale. La liste est difficilement exhaustive mais elle définit le cadre du panorama général des recherches menées dans le domaine de la chimie des actinides.

Tous les isotopes d'éléments de numéro atomique supérieur à 83 (bismuth) sont instables naturellement. Cette liste inclut donc tous les isotopes de la famille des éléments actinides. Parmi ces derniers, seuls le thorium, le protactinium et l'uranium sont dits « naturels » dans le sens où certains de leurs isotopes ont une durée de vie supérieure à l'âge de la Terre. La *figure 1* illustre les deux familles « parentes » des lanthanides et des actinides du tableau périodique. Si les connaissances actuelles peuvent être qualifiées de très conséquentes pour le thorium et l'uranium, elles sont bonnes pour le neptunium

et le plutonium, limitées pour l'américium et le curium et pauvres au-delà du berkélium. En résumé, l'état des connaissances décroît globalement lorsque le numéro atomique croît (et que l'impact socio-économique décroît).

Pour pallier les difficultés techniques liées à la manipulation des éléments actinides, le recours à des simulants est une possibilité. La comparaison du comportement physicochimique des actinides avec celui des lanthanides peut se justifier par l'analogie de leur structure électronique. Chacune des deux séries est constituée d'éléments correspondant au remplissage d'une sous-couche nf. Ces orbitales (4f pour les lanthanides, 5f pour les actinides) présentent une faible extension radiale et par conséquent, ces électrons nf n'interagissent que faiblement avec les électrons des ligands voisins et leurs propriétés électroniques sont très peu affectées par l'environnement. Il existe cependant une différence importante entre ces deux séries : les orbitales 4f sont beaucoup



Figure 1 - Familles des éléments lanthanides et actinides. D'après « De l'infiniment petit à l'infiniment grand », © Élémentaire, 2005, LAL/CNRS, IN2P3. plus localisées que les orbitales 5f, et peuvent ainsi être considérées comme des orbitales de cœur. Cette faible extension des électrons 4f explique parfaitement que le degré d'oxydation des lanthanides est principalement +III. *A contrario*, les électrons 5f, moins localisés, participent un peu plus à la liaison chimique et les interactions entre les électrons 5f et les ligands sont plus importantes que dans le cas des lanthanides. Cette relative délocalisation est significative pour les éléments de la première moitié de la série des actinides, avec pour conséquence une multiplicité des degrés d'oxydation (de +II à +VII). En revanche, le caractère ionique se renforce à partir du milieu de la série et l'analogie actinide/lanthanide devient particulièrement pertinente.

Du point de vue de la radioprotection, peu de lignes de lumière ont obtenu une habilitation pour des mesures sur les actinides (les contraintes concernant l'uranium et le thorium naturels étant plus légères que pour les autres actinides). En France à l'ESRF, la ligne ROBL du Forschungszentrum Dresden Rossendorf est dédiée à l'étude des éléments actinides [1]. À SOLEIL, la toute nouvelle ligne MARS est également dévolue aux recherches menées sur cette famille d'éléments, les deux lignes étant complémentaires de par leurs thématiques respectives. Dans les autres pays européens, citons la ligne de l'INE à ANKA (All.) et le projet de ligne micro-XAS à SLS (Suisse). Aux États-Unis, plusieurs lignes sont disponibles mais citons en particulier les lignes d'absorption et de diffraction à SSRL (Stanford) et la ligne de microscopie X environnementale à l'ALS (Berkeley). L'ensemble des activités de ces lignes peut être consulté dans les ouvrages édités par la NEA (Nuclear Energy Agency) à l'occasion d'ateliers dédiés à cette thématique [2].

Il est impossible de dresser ici un panorama exhaustif de cette vaste thématique. Aussi avons-nous choisi de nous focaliser sur le cycle de l'électronucléaire civil en brossant un panorama aussi synthétique que possible de la diversité des objets d'étude.

Elaborer et comprendre le combustible nucléaire

Élaborer et comprendre le comportement du combustible nucléaire relève de thématiques aussi diverses que complémentaires : structure moléculaire/structure solide, analyse microstructurale multi-échelles (du mm au nm) et multimatériaux, lien entre microstructure, déformation sous irradiation et propriétés, comportement thermométallurgique... En d'autres termes : caractérisation atomique et microstructurale fine, compréhension du comportement mécanique et chimique des matériaux en vue d'applications dans les réacteurs nucléaires. Les approches multi-échelles, modélisation phénoménologique, thermodynamique et thermocinétique sont des supports méthodologiques essentiels.

Récemment, une méthode de production de $(U,Pu)O_2$, nouvelle matière de base pour la fabrication de combustibles MOX, a été mise au point. Elle met en œuvre la coprécipitation d'un oxalate mixte d'U(IV) et de Pu(III) suivie d'une conversion thermique en oxyde. Ce procédé oxalique permet notamment d'obtenir des solutions solides avec un rapport O/M égal à 2 [3]. Le paramètre de maille de ces solutions solides est connu pour varier linéairement de UO₂ à PuO₂ (loi de Végard). Or une vision complémentaire de celle apportée par la diffraction des rayons X (DRX), centrée sur l'ordre local autour des cations métalliques, a été nécessaire pour bien comprendre l'idéalité des solutions solides obtenues. Ainsi par exemple, pour un taux en plutonium inférieur ou égal à 30 %, une structure désordonnée hyperstoechiométrique $(U_{1-y}Pu_y)O_{2+x}$, initialement obtenue, a été mise en évidence par spectrométrie d'absorption des rayons X (SAX) au seuil L_{III} de l'actinide sur la ligne ROBL (BM20) de l'ESRF [4]. Les défauts d'oxygène ont ainsi été localisés autour de l'uranium uniquement. Une structure beaucoup plus complexe que celle suggérée par les mesures de diffraction X, de la forme $(U_{1-y}Pu_y)O_{2+x}$, a donc été mise en évidence avec une substitution non aléatoire de l'uranium par le plutonium. Par la suite, la corrélation entre les données mécanistiques à l'échelle moléculaire et l'optimisation des étapes de la synthèse ont permis une amélioration du procédé de co-précipitation afin d'obtenir une solution solide idéale de 0 à 50 % de teneur en plutonium [5].

En réacteur, un des éléments clés de compréhension du vieillissement du combustible est l'étude du comportement des produits de fission. Parmi ces derniers, le xénon revêt une importance primordiale : d'une part il représente environ 1/3 de l'inventaire des produits de fission stables générés, d'autre part il est très insoluble dans la céramique combustible (UO₂ ou (U,Pu)O₂). La compréhension des mécanismes de nucléation/précipitation des bulles de gaz rare est donc essentielle et nécessite la détermination des grandeurs physigues caractéristiques de ces agrégats (densité, taille, pression de gaz) ainsi que leur évolution. Les valeurs de densité et de taille sont directement accessibles avec des observations par microscopie électronique à transmission (MET) et la pression peut être déterminée grâce à des mesures par SAX au seuil K du xénon. Des expériences ont été réalisées sur des échantillons de dioxyde d'uranium fritté (98 % de la densité théorique) et dopé en xénon par implantation ionique. Pour des concentrations locales en xénon de l'ordre de 2 % après implantation. les caractérisations de microscopie ont mis en évidence la précipitation de bulles d'une densité de 4 x 10²³ bulles/m³ et de tailles très proches de celles obtenues sur combustibles UO2 irradiés jusqu'à 49 MWjour/t à des températures comparables (~ 870 K) [6]. Les caractérisations réalisées à l'ESRF sur les lignes GILDA (BM08) et FAME (BM30B) ont permis d'une part de déterminer une taille moyenne de bulle similaire (1-2 nm), mais surtout d'accéder à la pression interne qui se révèle être très élevée, de l'ordre de 2,8 GPa [7]. La figure 2 montre les pseudo-fonctions de distribution radiale des spectres EXAFS obtenus au seuil K



Figure 2 - Pseudo-fonctions de distribution radiale au seuil K du xénon dans UO_2 implanté au xénon et après 12 h de frittage à 800, 1 400 et 1 500 °C.

du xénon. Après implantation et jusqu'à 1 400 °C (au plus), l'environnement du xénon reste identique. À partir de 1 400 °C, une population bimodale de bulles a été mise en évidence avec la présence de bulles de plus grandes tailles (> 100 nm) non pressurisées et de bulles plus petites, nanométriques et fortement pressurisées dont les caractéristiques sont semblables à celles observées après implantation [8]. Le couplage original de ces deux techniques (microscopie, EXAFS) a permis d'obtenir une caractéristation complète de la population des bulles de gaz rares dans le combustible tout en donnant accès à des valeurs de pression interne de ces dernières.

Les matériaux de gainage du combustible des réacteurs à eau pressurisée (alliages de zirconium), et plus particulièrement la détermination des contraintes internes et l'analyse des phases se développant lors de leur oxydation, est également un axe de recherche important. L'analyse en diffraction des rayons X sur échantillons irradiés implique un dispositif technique particulier tel que celui en cours de développement sur la ligne MARS de SOLEIL. Il permettra de réaliser des mesures d'absorption et de diffraction X (analyses de phases, contraintes, textures) sur des échantillons irradiés similaires à ceux déjà observés en MET : aciers, alliages de zirconium, céramiques, oxydes et verres [9].

Enfin en marge des réacteurs nucléaires électrogènes, de nombreuses études sont menées dans le cadre de collaborations internationales pour développer un nouveau combustible métallique destiné aux réacteurs de recherche tels que I'ILL ou aux « material testing reactors » comme OSIRIS à Saclay. En effet, afin de respecter le traité de non-prolifération, les combustibles actuellement utilisés sont enrichis à ~95 % en uranium 235 et ils doivent être remplacés par des combustibles possédant un enrichissement limité à 20 % tout en conservant les mêmes performances. Le concept retenu est un combustible particulaire basé sur des billes d'alliages UMo (7 % massique en molybdène) diluées dans une matrice aluminium dopée ou non en silicium. Cet ensemble est ensuite laminé entre deux plaques en aluminium pour former l'élément combustible. Le rayonnement synchrotron a permis une avancée importante dans la compréhension des phénomènes d'interaction UMo/Al ou UMo/Al,Si apparaissant sous irradiation. En effet, des expériences couplant µ-DRX et $\mu\text{-}\text{SAX}$ sur la ligne FAME (BM30B) ont permis de décrire à l'échelle du micron l'hétérogénéité cristallographique de la couche d'interaction UMo/Al [10]. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de formation, le couplage à l'échelle submicrométrique des techniques de diffraction et d'imagerie X (tomographie en diffraction) a permis d'obtenir une répartition 3D des phases cristallographiques à l'échelle d'un volume de 0,2 µm³ environ [11]. Ces travaux réalisés en collaboration avec la ligne de lumière ID22 de l'ESRF devraient permettre d'accroître considérablement les connaissances sur les modes de croissance des couches d'interaction autour des particules UMo.

Recycler et extraire sélectivement

Les procédés actuels de traitement du combustible relèvent de processus d'extraction liquide-liquide, c'est-à-dire de techniques hydrométallurgiques. De ce fait, les ions actinides sont toujours fortement hydratés (en milieu acide) et la couche de molécules d'eau localisée autour du cation peut être assimilée à une sphère d'hydratation. Dans une première approche, il est accepté que cette sphère d'hydratation pour les degrés d'oxydation +III et +IV est de huit ou neuf, alors que

dans le cas des actinides au degré d'oxydation +V et +VI, de la forme {AnO₂^{+,2+}}, elle est composée de quatre ou cinq molécules d'eau localisées essentiellement dans le plan équatorial. Enfin, il faut noter que si l'hydratation de ces ions est d'une importance capitale pour la compréhension de la chimie en solution aqueuse des actinides et de la chimie de coordination de ces ions, ce phénomène est également très important pour la compréhension des mécanismes d'extraction d'une phase aqueuse vers une phase organique immiscible. En effet, dans la majorité des cas, les cations extraits en phase organique sont déshydratés, c'est-à-dire que la sphère d'hydratation est remplacée par une sphère de coordination constituée des atomes donneurs des molécules extractantes. De très nombreuses études se sont attachées à décrire la sphère d'hydratation des actinides (et des lanthanides) [12]. Dans ce domaine de recherche, la SAX est une des techniques de choix puisqu'elle permet d'accéder à des informations structurales de la première sphère d'hydratation. Dans cette série, l'élément protactinium a un comportement singulier. Très peu d'études structurales sont disponibles à son sujet étant donné la difficulté de mettre en œuvre la chimie du Pa(V), essentiellement gouvernée par l'hydrolyse. Dans les milieux explorés à ce jour (acide sulfurique, chlorhydrique, fluorhydrique), l'absence de liaison trans-dioxo contraste avec la stabilité de la forme uranyle voisine $\{UO_2^{2+}\}$. Il a en revanche été observé une remarquable versatilité de la liaison mono-oxo et l'occurrence des espèces {Pa⁵⁺} et {PaO³⁺} [13]. Récemment, plusieurs équipes se sont intéressées aux actinides dits lourds au degré d'oxydation +III (curium, berkélium) en couplant mesures EXAFS et de diffusion X en solution aqueuse et diffraction X sur monocristal [14]. Des données EXAFS sur l'ion californium aquo couplées à des calculs de dynamique moléculaire ont récemment été enregistrées sur la ligne ROBL (BM20) de l'ESRF [15] et ont permis de préciser la sphère d'hydratation de cet élément. C'est à ce jour l'élément actinide le plus lourd dont l'ion aquo est structuralement caractérisé.

La nature des complexes des actinides en sphères interne ou externe, c'est-à-dire suivant que le ligand et le métal sont en contact direct ou séparés par une couche de molécules d'eau, est de plus en plus étudiée, même si l'état de l'art ne permet pas encore de formaliser ce phénomène. Dans le cas particulier des ions de la famille des actinides et des lanthanides, il faut indiquer les potentialités pour la séparation des ions inter- ou intra-famille au degré d'oxydation +III en imposant la complexation des ions en phase aqueuse en complément à un système d'extraction liquide/liquide. L'efficacité de la séparation dépendra alors de la différence de stabilité des complexes formés en solution aqueuse. Dans de tels processus, l'importance du milieu ionique est essentielle. Des études à caractère fondamental ont couplé calculs de dynamique moléculaire et mesures structurales en solution [16] afin d'évaluer au mieux les rôles compétiteurs de l'eau et du contre-ion dans la sphère de coordination. En particulier, le mode de coordination des ions nitrate ou sulfate est sujet à débat pour les lanthanides et pour les actinides [17].

L'extraction « sélective » consiste donc à complexer le cation d'intérêt par une molécule sélective en phase aqueuse et soluble en phase organique. La plus connue (et sans doute la plus étudiée) des molécules extractantes, à la base du procédé PUREX aujourd'hui en œuvre dans l'usine de retraitement de La Hague, est le tributylphosphate (TBP). Bien que de très nombreuses données existent sur les propriétés thermodynamiques de l'extraction par le TBP, paradoxalement peu de données structurales en solution sont disponibles. Les

mesures EXAFS de complexes TBP des actinides obtenus par extraction liquide-liquide à partir d'un milieu nitrique ont permis de préciser les modes de coordinence des ions nitrate et de la molécule de TBP [18]. Dans le cas bien connu de l'uranyle {U(VI) O_2^{2+} }, deux ions nitrate bidentes et deux molécules de TBP sont liés à l'uranium dans le plan équatorial de l'oxocation. D'autres molécules extractantes sont l'enjeu d'intenses recherches sur les procédés de séparation dans le combustible nucléaire usé des éléments actinides(III) (américium, curium) versus lanthanides(III) ou de séparation groupée uranium-plutonium. Étant donné la grande similarité des propriétés physico-chimiques entre les éléments actinides à partir de l'américium avec la famille des lanthanides, cette sélectivité n'est pas aisée. Des motifs moléculaires de type diamide ou monoamide sont des candidats pour l'extraction sélective. Dans cette optique, certaines études se sont efforcées de mettre en évidence des différences structurales de complexation entre américium et lanthanides, en solution par EXAFS [19] ou dans le solide par cristallographie [20]. Des motifs de type bistriazine pyridine (BTP) ont également retenu une attention toute particulière car les azines sont susceptibles de présenter une différence d'affinité entre lanthanides(III) et actinides(III).

Dans ce domaine, des études fondamentales visent à identifier l'occurrence et l'effet du transfert de charge entre le ligand et le cation. Alors que la liaison chimique reste principalement ionique dans le cas des deux familles lanthanides et actinides, des différences de transfert de charge pourraient être à l'origine de différences d'affinité et de sélectivité. Ce type d'approche combine calculs de chimie quantique et mesures de spectroscopie. Les éléments actinides présentent l'avantage de posséder de nombreuses orbitales atomiques pouvant être sondées. Ainsi, bien que les seuils L_{III} soient les plus couramment utilisés pour l'analyse EXAFS et XANES à haute énergie (17 166 eV pour le seuil L_{III} de l'uranium), les seuils MIV.V et NIV.V permettent de sonder directement les orbitales 5f à partir des couches d. Les spectres NEXAFS au seuil K des atomes du ligand (azote, carbone, oxygène) sont également riches en informations sur les orbitales impliquées dans la liaison chimique. De telles mesures à très basse énergie (quelques centaines d'eV) sur les éléments radioactifs ne sont possibles que sur quelques lignes de lumière américaines, à SSRL ou à l'ALS. La figure 3 illustre cette approche par des mesures réalisées sur la ligne 11-0-2 de l'ALS sur le composé modèle [UO₂Py₃I₂] [21].



Figure 3 - Diagramme des orbitales moléculaires du fragment $\{UO_2^{2+}\}$ et de la molécule $UO_2(Py)_3I_2$ et spectre NEXAFS au seuil K de l'oxygène dans $UO_2(Py)_3I_2$ comparé au spectre calculé par TD-DFT.

Élaborer des colis de verre nucléaire

Les déchets de haute activité produits en fin de cycle électronucléaire sont incorporés dans des colis de verre borosilicatés. Afin d'assurer un confinement optimum des radionucléides issus de l'industrie nucléaire civile, la structure du verre à l'échelle moléculaire doit être la plus homogène possible. Aujourd'hui, la charge en actinides dans les verres de type R7T7 fabriqués à La Hague est d'environ 0,4 % en masse. De plus, une partie importante de l'activité $\beta\gamma$ du verre provient des isotopes radioactifs des terres rares. Les principales terres rares qui sont incorporées dans le verre R7T7 sont le néodyme, le lanthane, le cérium et à un degré moindre, le praséodyme. Ces quatre éléments représentent environ 3,9 % en poids d'oxyde du verre. La solubilité des éléments lanthanides est supérieure à celle des éléments actinides(IV). Les données étant particulièrement difficiles à obtenir sur des verres nucléaires « réels », des éléments simulants sont souvent utilisés. Ainsi Nd(III) et Ce(IV) peuvent être considérés, avec précaution, comme des simulants du comportement de Am(III) et de Pu(IV) lors de l'altération des verres [22]. C'est également le cas du zirconium gui, par analogie avec Pu(IV), peut servir de sonde structurale de verres nucléaires inactifs. Dans ce cas, les seuils K et L peuvent être phénoménologiquement comparés à des composés modèles silicatés et combinés à l'analyse des données EXAFS au seuil K [23]. À partir de ces données, un modèle de connectivité des octaèdres de ZrO₆ avec le réseau des tétraèdres de silicate a pu être élaboré. Un effort important autour de l'étude d'éléments simulants a donc permis une première modélisation structurale du réseau vitreux. la reliant à la notion de solubilité d'un élément donné dans le verre. Néanmoins, des données ont pu être obtenues avec des verres borosilicatés simplifiés et contenant des actinides comme le plutonium. Le cas de cet élément est particulièrement intéressant puisqu'il peut se présenter sous différents degrés d'oxydation. Il a ainsi été montré que la solubilité du Pu(III) (comme celle des lanthanides(III)) est supérieure à celle du Pu(IV) [24].

Les études de comportement sous irradiation de ces matrices vitreuses visent à garantir l'intégrité à long terme des verres nucléaires. Afin d'optimiser les futures formulations verrières, une meilleure compréhension de la réponse structurale des verres d'oxydes nécessite de coupler des études capables de caractériser les ordres à courte, moyenne et longue distances à des modélisations atomistiques permettant de valider ou de proposer des mécanismes. La spectroscopie NEXAFS permet de caractériser l'organisation locale autour de cations particuliers du réseau vitreux. Ainsi, les données au seuil K du bore illustrées sur la figure 4 et enregistrées sur la ligne SGM-PGM de CLS (Canadian Light Source) ont permis de mettre en évidence une conversion sous irradiation d'une partie des atomes de bore tétracoordonnés en tri-coordonnés [25] (caractérisée par une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption à 194 eV). En parallèle, des analyses de diffusion X aux grands angles permettront de déterminer l'évolution sous irradiation du facteur de structure. En couplant ces données à la modélisation atomistique, il s'agira de mieux caractériser l'organisation à moyenne distance dans le verre.

Lors de l'entreposage des verres nucléaires, l'interaction continue du colis avec l'eau géologique conduit à une dégradation de ces derniers : c'est le phénomène de lixiviation. Lors de la lixiviation, les gels qui se forment à la surface du verre sont susceptibles d'incorporer un grand nombre de



Figure 4 - Spectres NEXAFS au seuil K du bore dans le verre SBN30 avant et après irradiation.

radionucléides, notamment les métaux de transition, les terres rares et les actinides. Ces éléments sont en général très fortement retenus dans les gels (taux de rétention supérieurs à 0,9), ce qui diminue grandement la possibilité de transfert vers la géosphère. Pour pouvoir prendre en compte cette rétention dans les calculs de sûreté, il faut s'assurer de sa pérennité dans le gel. Pour y parvenir, un des moyens consiste à étudier l'environnement local par EXAFS des éléments dans le verre et dans les gels afin de déterminer si ces éléments sont bien incorporés dans le réseau silicaté des gels. Une étude approfondie a été réalisée sur des verres dopés au néodyme puis altérés [26]. Pour les gels correspondants, les sites hydroxycarbonates sont toujours majoritaires quelles que soient les conditions d'obtention des gels. Lorsque le taux de renouvellement du lixiviat augmente, le pourcentage des sites hydroxycarbonates augmente de 60 à 70 % (au dépend des sites silicates). Ce résultat montre que plus le taux de renouvellement est important (par conséquent moins le gel est protecteur), plus la restructuration conduisant à la formation des gels est importante. En d'autres termes, l'environnement local du néodyme dans les gels peu protecteurs résulte d'une réorganisation plus importante que dans le cas de gels plus protecteurs.

Impact environnemental et bio-environnemental

L'impact environnemental et bio-environnemental des actinides peut avoir plusieurs origines dont dépendent les mécanismes d'accumulation (ou de bioaccumulation). En premier lieu, l'origine naturelle est un facteur non négligeable de contamination biologique car certains sols contiennent des taux élevés d'uranium qui devient assimilable jusqu'à quelques mg/L [27]. De façon comparable, l'activité uranifère présente ou passée (notamment dans l'ancienne Allemagne de l'Est) peut induire une contamination du sol en uranium. Dans le sol, dans le végétal ou dans l'animal, l'élément peut être alors accumulé et induire une toxicité chimique et radiologique non négligeable. En second lieu intervient l'activité industrielle, militaire (passée), voire accidentelle. En cas de relargage accidentel de radionucléides et en particulier d'actinides, la contamination par ces derniers (entre autres U, Np, Pu) peut entraîner l'exposition de l'homme à des doses chroniques ou aiguës. Ces dernières sont alors susceptibles

d'induire une toxicité d'ordre chimique ou radiologique. Lorsqu'ils sont liés à une métalloprotéine, les cations métalliques sont critiques à la fonction, structure et stabilité de cette dernière en permettant ou inhibant des réactions spécifiques. De plus, l'interaction métal-protéine peut déterminer les propriétés biophysiques de l'édifice en agissant sur les facteurs de repliement liés aux structures biologiques tertiaires, voire quaternaires. Inversement, les propriétés structurales coopératives, souvent difficiles à définir, peuvent être à l'origine des fonctions de sélectivité, transport, etc. Bien que ces propriétés qui relèvent des domaines de la biochimie et de la biophysique soient largement étudiées de nos jours, l'attention particulière portée aux actinides est beaucoup plus rare. Les études dans ce domaine ont porté sur tous les compartiments de la géo- et biosphère : sorption et migration des actinides dans le sol, bioaccumulation bactérienne et transfert solplante, interaction avec les vecteurs biologiques comme les métalloprotéines ou les peptides. Les complexes hydroxo (formés lors des réactions d'hydrolyse) tiennent une place particulière dans ce schéma. En effet, ils peuvent donner lieu à la formation d'un réseau macromoléculaire colloïdal. guasiment inerte à toute réaction chimique, qui est de plus susceptible de sédimenter. Il est admis que la tendance à l'hydrolyse des actinides suit la variation du potentiel ionique, c'est-à-dire que l'intensité de l'interaction augmente, d'une part avec la charge localisée sur le centre métallique pour un élément donné : +4 (An⁴⁺), +3,3 (AnO₂²⁺), +3 (An³⁺) et 2,3 (AnO₂⁺), et d'autre part avec le numéro atomique (Z) pour les ions au degré d'oxydation +III ou +IV.

Les données relatives à l'interaction des actinides (très majoritairement l'uranium) avec la géosphère sont très vastes et il n'est pas possible ici d'en rendre compte dans leur totalité. Les mécanismes de sorption sur les minéraux, les biofilms ou les substances organiques comme les acides humiques font appel aux données thermodynamiques de l'interaction cation-surface. En revanche, les mécanismes moléculaires de la sorption sont souvent peu décrits [28]. Dans ce domaine, l'EXAFS, l'EXAFS en incidence rasante, la microscopie X (STXM) et l'imagerie X ont permis de décrire à l'échelle moléculaire quelques systèmes modèles, comme par exemple le phosphate de zirconium, le phosphate de lanthane, la montmorillonite et l'oxyde de titane (rutile). Pour la plupart des substrats, il a été mis en évidence une liaison entre le radionucléide et la surface relativement courte et multidente, correspondant à la formation d'un complexe de surface de sphère interne. Parallèlement, des calculs de chimie quantique (statique et dynamique) sur certains de ces systèmes ont pu d'une part quantifier les transferts de charge radionucléides/surface et d'autre part décrire la dynamique de ces interactions. Les acides humiques, de par leur complexité, ont également été l'enjeu d'une description « mécanistique » de la sorption [29].

La bioaccumulation des radioéléments dans les compartiments cellulaires est probablement plus complexe à décrire car la machinerie bactérienne fait intervenir un nombre infini de molécules dans des cycles biochimiques complexes. Il ressort cependant que la fonction phosphate joue un rôle primordial dans l'incorporation (ou non) des actinides par les bactéries, et notamment sur les parois cellulaires [30]. La combinaison de la SAX avec la microscopie électronique a par exemple permis de travailler sur la localisation et la forme des complexes dans des cellules rénales [31]. La nanosonde synchrotron (comme celle installée sur la ligne de lumière ID22 à l'ESRF) a également permis de révéler la distribution subcellulaire de certains éléments chimiques. Dans l'exemple

illustré figure 5, des cellules dopaminergiques ont été exposées in vitro au fer. Le fer, qui peut parfois être considéré comme un analogue biologique du plutonium(IV) (vide infra), se concentre dans des structures de 100-200 nm dans le cytoplasme, les neurites, et les terminaisons distales, mais pas dans le noyau (figure 5C et D), contrairement au potassium [32]. Des mesures similaires sur les éléments actinides sont envisagées sur la ligne MARS.



Figure 5 - Cellules dopaminergiques exposées *in vitro* au fer. Imagerie X des éléments Fe et K dans les compartiments C et D de la cellule.

Comme nous venons de le voir, la majorité des données disponibles relatives à l'interaction des éléments actinides avec les systèmes biologiques sont basées sur des observations macroscopiques contenant très peu d'informations au niveau de la structure moléculaire et essentiellement relatives à l'élément uranium. Cependant, en cas de contamination interne, plusieurs études ont montré l'affinité des actinides et autres cations lourds pour certaines métalloprotéines comme la transferrine, calmoduline ou albumine (pour ne citer que les plus abondantes). Il a en fait été suggéré que les actinides au degré d'oxydation +IV sont liés au site du fer dans la transferrine, formé de deux tyrosines, une histidine et un acide aspartique [33]. En ce qui concerne l'interaction actinide-calmoduline, il a été suggéré que le Pu(III) se lie spécifiquement au site du calcium [34] constitué de cinq atomes d'oxygène, d'aspartates et glutamates et un carboxylate de la liaison peptidique. Deux approches sont possibles : considérer l'interaction de l'actinide avec la biomolécule et ses interactions intra- et intermoléculaires, ou considérer de façon extrêmement schématique les biomolécules comme des complexes moléculaires élaborés avec des sites actifs métalliques spécifiquement définis. Dans le premier cas, peu d'études ont été reportées mettant en jeu une approche structurale de la complexation. La chélation du thorium, neptunium et plutonium(IV) par la transferrine (dans sa forme apo, c'est-à-dire en l'absence de cation complexé) a été suivie par EXAFS en fonction du pH du milieu (ligne ROBL de l'ESRF et 11-2 de SSRL). Les données obtenues montrent une différence de comportement entre le thorium et les autres éléments [35]. Dans la seconde approche, des peptides modèles ont été utilisés pour mieux comprendre les interactions possibles entre actinides et fonctions complexantes des acides aminés. Les premiers résultats d'EXAFS obtenus avec un pentapeptide d'acide aspartique montrent la formation de clusters mixtes hydroxy-peptide, notamment avec le neptunium et le plutonium [36]. Ces résultats en solution aqueuse suggèrent également que bien qu'il y ait une certaine similarité « biologique » entre le Fe(III) et Np(IV) et Pu(IV), des différences notables de comportement vis-à-vis de la complexation existent lorsque la séquence peptidique est variée.

Quelles mesures pour le futur ?

Ce bref panorama des études menées dans le cadre des recherches sur le cycle électronucléaire civil et son impact environnemental met en évidence la diversité des problématiques et des techniques sondes associées. Il est clair que les besoins croissants en compréhension des mécanismes fondamentaux nécessitent une palette de techniques complémentaires. De ce point de vue, la combinaison entre les techniques d'imagerie et les spectroscopies de sonde structurale paraît être un axe de développement très prometteur. Cette combinaison associe résolution spatiale et résolution en énergie de facon à quantifier et caractériser les espèces d'intérêt dans l'espace. Cette caractérisation doit également s'accompagner d'une description mécanistique de l'objet d'étude : rôle des potentiels redox, affinité chimique, relation structurepropriétés... C'est à ce propos que la combinaison entre spectroscopie et calculs de chimie théorique (structure, dynamique, réactivité) apporte des informations essentielles à la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Les lignes de lumière dédiées aux matériaux radioactifs (et en particulier les lignes MARS et ROBL en France) permettent de sonder des objets dont la radioactivité exclut toute manipulation en dehors d'un cadre strict de radioprotection. Elles constituent donc un outil essentiel et parfois quasi exclusif de caractérisation. Pour continuer le développement de ces outils et pour s'engager vers une meilleure compréhension des mécanismes à tous les niveaux d'échelle, il convient de combiner les objets et les sondes : de l'élément simulant non radioactif à l'objet réel, de la caractérisation macroscopique à la liaison moléculaire.

L'auteur remercie J.L. Béchade, C. Fillaux, D. Guillaumont, S. Grandjean, P. Jollivet, P. Martin, P. Moisy, R. Ortega, H. Palancher, S. Peuget et E. Simoni pour leur contribution à cet article, ainsi que les équipes des lignes ROBL à l'ESRF (A.C. Scheinost, C. Hennig, A. Rossberg, H. Funke), MARS à SOLEIL (B. Sitaud, P.L. Solari et S. Schlutig), 11-2 à SSRL (S.D. Conradson, J. Rogers) et 11-0-2 à l'ALS (D. K. Shuh et T. Tyliszczak) sans qui ce travail autour de la chimie des actinides ne pourrait être réalisé.

Références

- Venault L., Den Auwer C., Moisy P., Colomp P., Scheinost A.C., Hennig C., ESRF News, 2010, 54, p. 18.
- [2] Speciation techniques and facilities for radioactive materials at Synchrotron Light Sources, AEN-NEA n° 6288, OECD, Nuclear Science, 2007.
- [3] Grandjean S., Beres A., Rousselle J., Maillard C., Brevet français n° FR/04 510058, 2004; European Patent n° EP1756839(A1), 2007; International Patent WO 2005/119699.
- [4] Martin P., Grandjean S., Valot C., Carlot G., Ripert M., Blanc P., Hennig C., Journal of Alloys and Compounds, 2007, 444-445, p. 410.
- [5] Martin P., Grandjean S., Arab-Chapelet B., Robisson A.-C., Leturcq G., Scheinhost A.-C., Rossberg A., *ESRF experimental Report MA233*, 2007 et Actinides 2009 conference ; Grandjean S., Arab-Chapelet B., Robisson A.C., Abraham F., Martin P., Dancausse J.-P., Herlet N., Léorier C., *J. Nucl. Mat.*, 2009, 385, p. 204.
- [6] Sabathier C., Vincent L., Garcia P., Garrido F., Carlot G., Thome L., Martin P., Valot C., Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms, 2008, 266, p. 3027.
- [7] Garcia P., Martin P., Carlot G., Castellier E., Ripert M., Sabathier C., Valot C., D'Acapito F., Hazemann J.L., Proux O., Nassif V., *J. Nucl. Mat.*, 2006, 352, p. 136.
- [8] Martin P., Garcia P., Carlot G., Sabathier C., Valot C., Nassif V., Proux O., Hazemann J.L., Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms, 2008, 266, p. 2887.
- [9] Béchade J.L., Menut D., Schlutig S., Sitaud B., Premières analyses en diffraction des rayons X d'un alliage de Zr sur la ligne MARS de SOLEIL : point de départ pour les futures études d'échantillons radioactifs à base de Zr, RX 2009 (8^e Colloque rayons X et matière), Orsay, **2009**.

- [10] Palancher H., Martin P., Nassif V., Tucoulou R., Proux O., Hazemann J.L., Tougait O., Lahera E., Mazaudier F., Valot C., Dubois S., J. Appl. Cryst., 2007, 40, p. 1064.
- [11] Palancher H., Tucoulou R., Welcomme E., Sabathier-Devals C., Martin P., Mazaudier F., Valot C., Dubois S., Lemoine, RERTR 2008 (Int. meeting on reduced enrichment for research and test reactors), Washington DC, États-Unis, 2008.
- [12] Voir par ex. : Antonio M.R., Soderholm L., Williams C.W., Blaudeau J.-P., Bursten B.E., Radiochim. Acta, 2001, 89, p. 17; Persson I., D'Angelo P., De Panfilis S., Sanström M., Eriksson L., Chem. Eur. J., 2008, 14, o. 3056 ; Conradson S.D., Appl. Spect., **1998**, 52, p. 252A
- [13] Di Giandomenico M.V., Le Naour C., Simoni E., Guillaumont D., Moisy P. Hennig C., Conradson S.D., Den Auwer C., Radiochim. Acta, 2009, 97, n 347
- [14] Sémon L., Boehme C., Billard I., Hennig C., Lütsenkirchen K., Reich T., Rossberg A., Rossini I., Wipff G., *ChemPhysChem*, **2001**, *2*, p. 591; Skanthakumar S., Antonio M.R., Wilson R.E., Soderholm L., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, p. 3485 ; Apostolidis C., Schimmelpfennig B., Magnani N., Lindqvist-Reis P., Walter O., Sykora R., Morgenstern A., Colineau E., Caciuffo R., Klenze R., Haire R.G., Rebizant J., Bruchertseifer F., Fanghänel T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 6343.
- [15] Galbis E., Hernandez-Cobos J., Den Auwer C., Le Naour C., Guillaumont D., Simoni E., Pappalardo R.R., Sanchez Marcos E., Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, p. 3811.
- [16] Ruas A., Guilbaud P., Den Auwer C., Moulin C., Simonin J.-P., Turq P.,
- Moisy P., J. Phys. Chem. A, 2006, 110, p. 11770.
 [17] Hennig C., Ikeda-Ohno A., Tsushima S., Scheinost A.C., Inorg. Chem., 2009, 48, p. 5350; Ikeda-Ohno A., Hennig C., Tsushima S., Scheinost A.C., Bernhard G., Yaita T., Inorg. Chem., 2009, 48, p. 7201.
- R.C., Bernhald G., Pala F., *Molg. Chem.*, 2009, 46, p. 7201.
 [18] Den Auwer C., Revel R., Charbonnel M.C., Presson M.T., Conradson S.D., Simoni E., Le Du J.-F., Madic C., J. Synchr. Rad., 1999, 6, p. 101.
 [19] Gannaz B., Antonio M.R., Chiarizia R., Hill C., Cote G., *Dalton Trans.*, 2006, p. 4553; Denecke M.A., Rossberg A., Panak P.J., Weigl M., Schimmelpfennig B., Geist A., *Inorg. Chem.*, 2005, 44, p. 8418.
 [20] Eddedeev A. Grigoriev, M.S. Budantseva N.A. Guillaumont D.
- . Guillaumont D. [20] Fedoddeev A., Grigoriev M.S., Budantseva N.A., Le Naour C., Simoni E., Den Auwer C., Moisy P., C.R. Chimie, 2010, 13, p. 839.
- [21] Berthet J.-C., Nierlich M., Ephritikhine M., Chem. Commun., 2004, p. 870 ; Fillaux C., Guillaumont D., Berthet J.-C., Copping R., Shuh D.K., Tyliszczak T., Den Auwer C., PhysChemChemPhys, 2010, 12, p. 14253.
- [22] Bardez I., Courant D., Loiseau P., Baffier N., Dussossoy J.-L., Gervias C., Ribot F., Beuville D.R., *Phys. Chem. Glasses*, **2005**, *46*, p. 320.
 [23] Galoisy L., Pélegrin E., Arrio M.-A., Ildefonse P., Calas G., Ghaleb D.,
- Fillet C., Pacaud F., J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82, p. 2219.
- [24] Cachia J.-N., Deschanels X., Den Auwer C., Pinet O., Phalippou J., Hennig C., Scheinost A., J. Nucl. Mat., 2006, 352, p. 182; Lopez C.,

Deschannels X., Den Auwer C., Cachia J.-N., Peuget S., Bart J.-M., Phys. Scr., 2005, 7115, p. 342.

- [25] Bureau G., Peuget S., Calas G., Henderson G., Delaye J.-M., Jégou C., J. Non-Crystalline Solids, soumis
- [26] Jollivet P., Lopez C., Den Auwer C., Simoni E., J. Nucl. Mat., 2005, 346, p. 253.
- [27] Prat O., Vercouter T., Ansoborlo E., Fichet P., Perret P., Kurttio P., Salonen L., Envir. Sci. Tech., 2009, 43, p. 3941.
- [28] Denecke M., Coord. Chem. Rev., 2006, 250, p. 730.
- [29] Rossberg A., Baraniak L., Reich T., Hennig C., Bernhard G., Nitsche H., Radiochim. Acta, 2000, 88, p. 593; Sachs S., Schmeide K., Reich T., Brendler V., Heise K.H., Bernhard G., Radiochim. Acta, 2005, 93, p. 17; Schmeide K., Reich T., Sachs S., Bernhard G., Inorg. Chim. Acta, 2006, 359. p. 237.
- [30] Francis A.J., Dodge C.J., Gillow J.B., Papenguth H.W., Environ. Sci. Technol., 2000, 34, p. 2311 ; Hennig C., Panak P.J., Reich T., Rossberg A., Raff J., Selenska-Pobell S., Matz W., Bucher J.J., Bernhard G.
- Nitsche H., *Radiochim. Acta*, 2001, 89, p. 625.
 [31] Francis A.J., Gillow J.B., Dodge C.J., Harris R., Beveridge T.J., Papenguth H.W., *Radiochim. Acta*, 2004, 92, p. 481; Carrière M., Proux O., Milgram S., Thiebault C., Avoscan L., Barre N., Den Auwer C., Gouget B., J. Biol. Inorg. Chem., 2008, 13, p. 655.
- [32] Ortega R., Cloetens P., Devès G., Carmona A., Bohic S., PLoS ONE, 2007, 2, p. e925.
- [33] Grossmann G., Neu M., Pantos E., Schwab F.J., Evans R.W., Townes-Andrews E., Lindley P.F., Appel H., Thies W.-D., Hasnain S.S., J. Mol. Biol., 1992, 225, p. 811.
- [34] Seeger P.A., Rokop S.E., Palmer P.D., Henderson S.J., Hobart D.E., Trewhella J., J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, p. 5118.
- Jeanson A., Ferrand M., Funke H., Hennig C., Moisy P., Solari P.L., Vidaud C., Den Auwer C., *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, p. 1378. [36] Jeanson A., Berthon C., Coantic S., Den Auwer C., Floquet N., Funke H.,
- Guillaneux D., Hennig C., Martinez J., Moisy P., Petit S., Proux O. Quémeneur E., Lorenzo Solari P., Subra G., New J. Chem., 2009, 33, p. 976.

Christophe Den Auwer

est ingénieur-chercheur au CEA Marcoule à la Direction de l'Énergie Nucléaire, Département de Radiochimie et Chimie des Procédés*.

CEA Marcoule, Direction de l'Énergie Nucléaire, Département de Radiochimie et Chimie des Procédés*, SCPS, F-30207 Bagnols-sur-Cèze. Courriel : christophe.denauwer@cea.fr





leséditions d'île de france