

Chimie du protactinium et autres actinides

Claire LE NAOUR (Groupe PACS)

Avant-propos

L'utilisation de matière radioactive à l'IPNO est soumise à une procédure spécifique qui implique fortement le personnel du Service Compétent en Radioprotection, en charge également des dossiers ASN. En amont, ce service effectue les analyses de poste des expériences envisagées par les chercheurs, en aval, il s'occupe de la gestion des déchets générés, préalablement triés par isotope par l'expérimentateur (solides incinérables, compactables, effluents). La réactivité exemplaire des agents du service SCR et les infrastructures disponibles (laboratoires en zone réglementée, surveillée et contrôlée) -même si elles sont vieillissantes (le bâtiment date de 1959)- constituent un atout indéniable pour les études sur la physicochimie de tous les actinides et autres radionucléides à l'IPNO sous couvert d'une autorisation ASN valide. L'IPNO est l'un des rares laboratoires « non CEA » avec celui de C. Den Auwer à l'Université de Nice à avoir la possibilité de manipuler des actinides autres que U et Th.

L'IPNO dispose de stocks d'une grande variété de radionucléides dont la forme chimique n'est pas toujours connue. Par ailleurs, l'électrolyte des solutions commerciales, s'il permet de stabiliser l'isotope, n'est pas toujours compatible avec les études envisagées.

L'obtention du radionucléide dans le milieu d'intérêt nécessite donc la mise en œuvre d'opérations de reconditionnement ou de purification, par chromatographie d'échange d'ions ou/et par extraction liquide-liquide, avec un suivi par spectrométrie gamma. Ainsi, l'isotope ^{233}Pa , produit par irradiation neutronique de ^{232}Th est purifié sur colonne de résine échangeuse d'anions en milieu HCl et les fractions éluées conditionnées en milieu HClO_4 concentré. L'isotope ^{231}Pa est purifié vis-à-vis de ses descendants ^{227}Ac , ^{227}Th , ^{223}Ra dans les mêmes conditions, mais les fractions éluées sont conditionnées en milieu HF/HCl pour garantir la solubilisation de l'élément. Le savoir-faire acquis au fil des ans dans le domaine de la manipulation/purification/analyse de radionucléides a permis de réaliser récemment des séparations Pu/Am et Np/Pu en vue de la fabrication de cibles pour des mesures de physique. Ce savoir-faire, actuellement détenu par un seul chercheur du groupe PACS, est issu d'une longue tradition à l'IPNO, reflétée par la création d'une Division de Radiochimie en 1966, dirigée par G. Bouissières, scindée en deux groupes : chimie nucléaire pour les séparations sur cibles irradiées et radiochimie pour les propriétés chimiques d'éléments radioactifs. Il devrait pouvoir être transmis dans les années à venir à un nouvel entrant (concours 2018 CRCN 13/03). Par ailleurs, en 2017, un chercheur du groupe de radiochimie, V. Sladkov, a commencé à participer aux études expérimentales mettant en jeu un analogue chimique des actinides trivalents (^{152}Eu) dans le cadre de la thèse de M. He. En vue d'une étude sur la complexation de Pu(IV) par des sidérophores, il participera très prochainement au développement de la méthode en utilisant ^{95}Zr (ANR PLUTON).

1. Chimie du protactinium¹⁻²⁰

Les études sur la chimie du protactinium ont démarré en 1999, par le biais d'un appel d'offre de l'ANDRA en 1999. Trois thèses ont été consacrées entièrement à la détermination de propriétés spécifiques de Pa(V) : hydrolyse (C. Jaussaud, 2003), complexation par les ions sulfate (M.V. Di Giandomenico, 2007), par l'acide oxalique et le DTPA (M. Mendes, 2010). Deux autres le sont partiellement (S. Leguay, 2012 et C. Luchini, 2018). Des stagiaires ont également participé aux travaux sur cet élément : O. Mrad (M2, 2002), H. Altuncu (M2, 2014), Y. Zhao (M1, 2007), Q. Holzer (M1, 2016), C. Loriot (IUT 2006), S. Zanin (IUT 2009) et C. Fernandes-Souza (IUT 2014).

En ce qui concerne les permanents, deux chercheurs à temps plein jusqu'en 2007, un technicien en 2005 et une technicienne entre 2009 et 2011 ont participé à ces études. Depuis 10 ans, seul un chercheur y consacre une grande partie de son activité de recherche. Depuis 2013, cette thématique est développée au sein du groupe PACS et non plus Radiochimie.

Ces études ont été soutenues financièrement par l'ANDRA (1999-2001, 261 k€), annuellement par le GDR PRACTIS puis PARIS (2002-2011), le réseau européen ACTINET (2007-2009), NEEDS PF Systèmes&Scénario (Projet structurant NACRE) et l'IN2P3 (AP).

Collaborations : CEA-DAM/BIII (J. Aupiais, B. Siberchicot), CEA-DEN/Marcoule (P. Moisy, D. Guillaumont), Univ. Nice (C. Den Auwer), HZDR -Helmoltz-Zentrum Dresden-Rossendorf (C. Hennig), IPNO Radiochimie (J. Roques)

a. Contexte

L'étude des propriétés physico-chimiques du protactinium présente un intérêt fondamental en raison de sa position singulière dans la série des actinides : il s'agit du premier élément de la série dont les orbitales 5f sont impliquées dans des liaisons chimiques. Les degrés d'oxydation les plus stables en phase condensée, +4 et +5, correspondent aux configurations $5f^1$ et $5f^0$. Mais à la différence de Th(IV) qui se comporte comme un élément de transition 6d, les orbitales vacantes 5f de Pa(V) peuvent participer directement à des liaisons chimiques. L'étude des processus de complexation et du mode de coordination relatifs à des espèces de protactinium permet d'accéder à une meilleure compréhension des propriétés chimiques le long de la série des actinides et de l'implication des orbitales 5f dans les liaisons chimiques actinides-ligands.

Indépendamment de cet aspect fondamental, le protactinium suscite un regain d'intérêt, d'une part en raison de son accumulation dans les résidus miniers d'uranium, en tant que descendant de ^{235}U , et d'autre part, en raison de son implication dans les réacteurs à combustible thorium qui font partie des scénarios envisagés pour répondre aux besoins énergétiques du futur (MOx Th/U ou Th/Pu dans les REP ou RNR, combustible liquide à base Th dans les réacteurs à sels fondus (MSR Gen IV)). Le protactinium est en effet produit sous forme des isotopes ^{233}Pa (intermédiaire dans la production de ^{233}U , fissile) et ^{231}Pa (formé par réaction parasite (n,2n)), ce dernier présentant la radiotoxicité la plus élevée dans les systèmes Th/U. Dans la perspective du retraitement de ce nouveau combustible, du stockage et de l'entreposage des déchets générés, de même que pour garantir la sûreté des anciens sites miniers d'uranium, il est nécessaire de disposer de données thermodynamiques et structurales sur les espèces de protactinium dans différents environnements chimiques. Par ailleurs, pour déterminer le bilan neutronique d'un réacteur et les taux de production des produits de fission et des actinides, il est indispensable de disposer de données nucléaires précises, en particulier la section

efficace de fission de ^{231}Pa induite par neutrons. Or les données sur les propriétés chimiques du protactinium de même que les données nucléaires relatives à ^{231}Pa disponibles dans la littérature sont rares et contradictoires.

b. Propriétés chimiques (1, 3-13)

L'étude des propriétés chimiques du protactinium au degré d'oxydation +5 est conduite selon une double approche : thermodynamique et structurale.

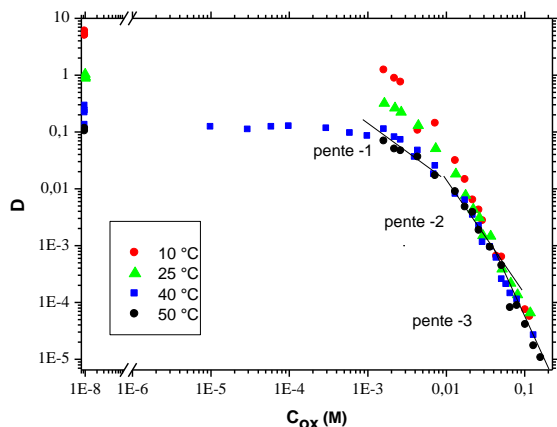
Etude thermodynamique

Pour pallier la forte tendance de Pa(V) à la polymérisation en absence de complexant fort, la détermination de grandeurs thermodynamiques (constantes d'hydrolyse, de complexation, variations d'enthalpie et d'entropie) est réalisée avec l'élément à l'échelle des ultra-traces ($C_{\text{Pa}} < 10^{-10}\text{M}$) sous forme de l'isotope ^{233}Pa (émetteur $\beta^- \gamma$ de 27,4 j de période). La technique expérimentale est une méthode de partage : l'extraction liquide-liquide, le solvant étant constitué par une β -dicétone (HTTA, thénoyltrifluoroacétone) solubilisée dans le toluène et la phase aqueuse par un mélange ((Na,H)ClO₄/ Pa(V) /ligand). L'analyse de chacune des phases par spectrométrie γ permet de déterminer le coefficient de distribution, reflet de la compétition entre la réaction de formation du chélate en phase organique et la formation du complexe étudié en phase aqueuse. Les variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction des paramètres classiques de la chimie en solution (concentration d'extractant, de ligands, de protons, force ionique, température) permettent alors d'accéder à des informations sur les espèces impliquées dans les équilibres d'extraction et de complexation (composition et charge moyennes), ainsi qu'aux différentes grandeurs thermodynamiques. Il faut préciser que dans le formalisme adopté (Rydberg) pour l'exploitation des données, les espèces sont définies à une molécule d'eau près. L'écriture de PaO(OH)^{2+} est équivalente à Pa(OH)_3^{2+} .

Ces études systématiques sont complétées par des mesures par électrophorèse capillaire couplée ICP-MS réalisées au CEA BIII afin de déterminer la charge du complexe de stoechiométrie maximum. La détermination de la charge moyenne des complexes par extraction liquide-liquide est en effet délicate à mettre en œuvre lorsque les ligands ont des propriétés acido-basiques : les variations de D doivent être établies en fonction de la concentration de protons libres, tous les autres paramètres devant être maintenus constants. En pratique, nous déterminons les variations de D en fonction de la concentration de ligand pour différentes valeurs d'acidité et reconstruisons la courbe $D=f([\text{H}^+])$ pour une même valeur de concentration d'une forme de ligand (par exemple la forme totalement déprotonée). La spéciation du ligand nécessite de disposer des constantes d'acidité dans les conditions mises en jeu dans les études de complexation (force ionique, température). Celles-ci sont calculées en utilisant le modèle TIS (théorie d'interaction spécifique). Pour les études réalisées à différentes forces ioniques, les constantes de complexation sont extrapolées à force ionique nulle en utilisant également le modèle TIS. L'exploitation des données en température est conduite en utilisant l'équation de Van't Hoff, afin de déterminer les variations d'enthalpie et entropie standard.

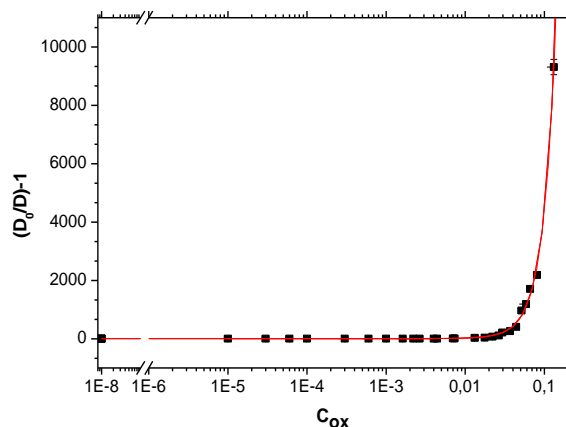
Le principe d'une étude est illustré avec le système Pa(V)/acide oxalique

Variations du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide oxalique



A température et force ionique fixées, les pentes des dérivés logarithmiques s'identifient à la stœchiométrie des complexes formés (méthode des pentes)

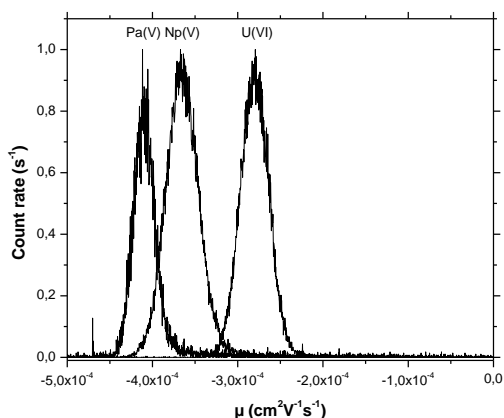
Variations de $(D_0/D-1)$ en fonction de la concentration totale d'acide oxalique



La stœchiométrie maximale du complexe étant (1:3), les variations sont ajustées par un polynôme d'ordre 3 dont les coefficients sont les constantes de formation des complexes

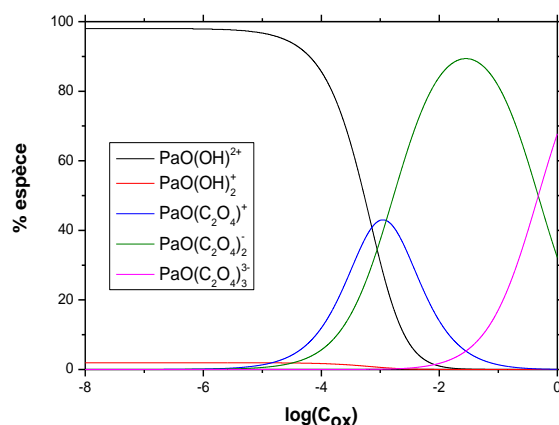
$$\frac{D_0}{D} - 1 = \beta_{\text{cond},1} C_{\text{ox}} + \beta_{\text{cond},2} C_{\text{ox}}^2 + \beta_{\text{cond},3} C_{\text{ox}}^3$$

Mobilités respectives des complexes de Pa(V), Np(V) et U(VI) formés en milieu acide oxalique 0,5 M



Les complexes oxalato de U(VI) ($\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$) et Np(V) ($\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$) permettent de conclure à la formation d'un complexe oxalato de Pa(V) chargé 3-.

Diagramme de répartition de Pa(V) en présence d'acide oxalique. Ce diagramme n'est valide qu'avec l'élément à l'échelle des ultra-traces.



(μ (Na,H)ClO₄ = 3M, [H⁺] = 0,5M, 25°C)

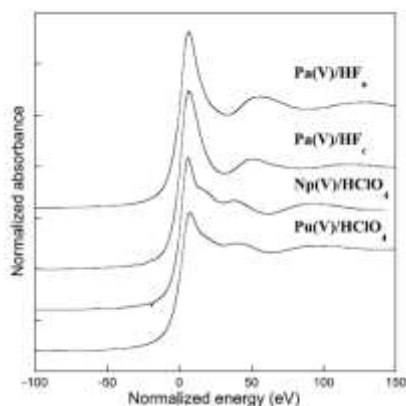
Les études expérimentales systématiques réalisées avec l'isotope ²³³Pa représentent des milliers d'extractions et le double en comptages gamma. Elles ont permis de caractériser les équilibres

d'hydrolyse, de complexation avec les ions sulfate, chlorure, et avec différentes acides polyamino-et hydroxy-carboxyliques (acide oxalique, DTPA, IDA, NTA, acide citrique). La comparaison avec les données relatives à d'autres actinides met clairement en évidence le comportement singulier de Pa(V), qui ne présente aucune analogie avec Np(V) (même degré d'oxydation) et U(VI) (même configuration électronique), vraisemblablement en raison de l'absence de motif dioxo.

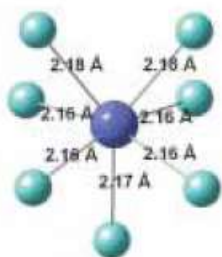
Etude structurale

L'échelle des traces ne permet pas d'obtenir des informations sur la structure des espèces. Pour confirmer ou infirmer la présence d'une liaison mono oxo, des études spectroscopiques impliquant des quantités pondérables de matière couplées à des calculs théoriques sont nécessaires. Les premières mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X jamais réalisées sur le protactinium ont été conduites sur des complexes fluoro et sulfato sur la ligne BM20 de l'ESRF en 2004. L'interprétation et la modélisation des spectres XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ont été réalisées en étroite collaboration avec Christophe Den Auwer, Clara Fillaux(CEA Marcoule) et Christoph Hennig (FZD). Quel que soit le complexe, les spectres XANES ne présentent pas le signal caractéristique de diffusion multiple du photoélectron le long du motif linéaire transdioxo O=An=O observé avec les actinides (V) et (VI).

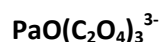
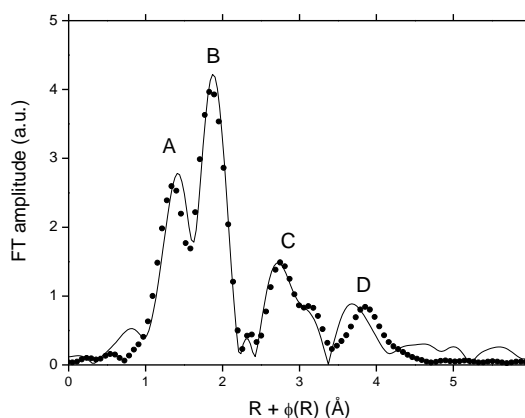
Spectres XANES au seuil L_{III} de Pa(V) en milieu HF 0,5 et 0,005M, Np(V) et Pu(V) en milieu $HClO_4$



7F à 2,16 Å



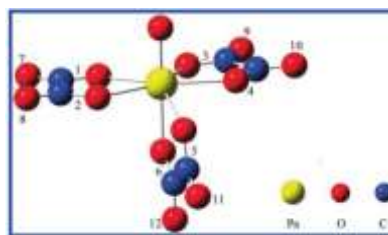
Transformée de Fourier du spectre EXAFS de Pa(V) en milieu acide oxalique 1M



1 O oxo à 1,75 Å

6 Ooxalate à 2,38Å

6 C à 3,28Å et 6O à 4,47Å



Suivant l'environnement chimique, les spectres EXAFS permettent de mettre en évidence la présence (complexes oxalate et sulfate) ou non (complexes fluoro) d'une liaison courte mono-oxo. Les calculs DFT conduits par J. Roques (IPNO-Radiochimie) pour optimiser l'arrangement spatial autour de l'atome central conduisent à des distances interatomiques en bon accord avec celles déduites des mesures EXAFS. En l'absence de données structurales expérimentales, les calculs DFT permettent de proposer des structures avec et sans liaison mono-oxo, avec une ou plusieurs molécule(s) d'eau en sphère interne, protonées ou non lorsque le ligand possède des propriétés acido-basiques. Une comparaison étroite avec les données de la littérature, thermodynamiques et structurales sur les autres actinides, peut permettre de conclure sur la structure la plus probable des complexes de Pa(V).

c. Section efficace de fission de ^{231}Pa (2, 14-20)

La mesure directe de la section efficace de fission de ^{231}Pa est envisagée auprès de l'installation n-TOF du CERN qui produit un faisceau de neutrons intense dont le spectre en énergie s'étend du thermique (25 meV) à plus de 100 MeV. Cette mesure nécessite de disposer de cibles de ^{231}Pa adaptées au système de détection développé les physiciens du groupe PACS : dépôts d'environ $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$, de grande surface ($\sim 5\text{ cm}^2$) sur substrat mince d'aluminium ($2\mu\text{m}$). En raison d'un comportement chimique très particulier, le protocole développé pour réaliser des dépôts de ^{232}Th , $^{233,234,235,238}\text{U}$ et ^{237}Np de 8 cm de diamètre sur des feuilles d'aluminium de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur, ne peut pas être mis en œuvre. Ce protocole repose sur la solubilisation de l'actinide sous forme nitrate en milieu isobutanol -conditions dans lesquels le protactinium ne peut pas être mis en solution- et application d'une tension de 600V entre la feuille d'aluminium (cathode) et une feuille de platine. Ces cibles, utilisées sur la ligne n-TOF du CERN, ont été au cœur de 3 thèses de physique : L ; Ferrant (2005), L.S . Leong (2013) et Y. Chen (2017) et ont à la base de plusieurs publications¹⁴⁻²⁰.

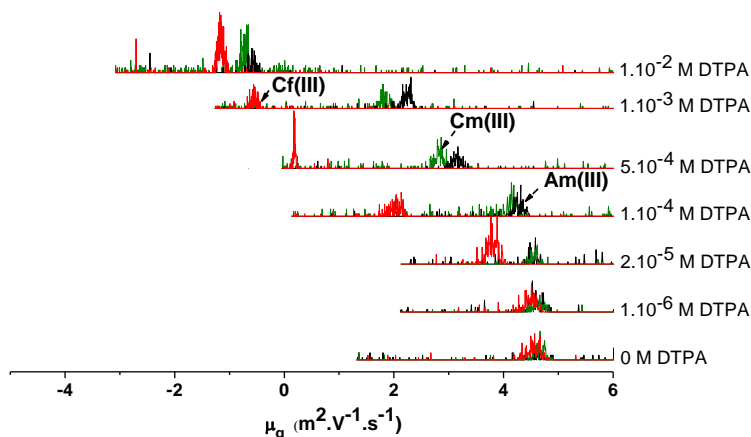
Compte tenu de la rareté de l'isotope ^{231}Pa , du comportement chimique complexe de cet élément, et des difficultés inhérentes à la manipulation de matière radioactive, un protocole d'électrodépôt compatible avec les propriétés chimiques particulières du protactinium a été développé en utilisant des analogues stables (Nb, Ta), puis en présence de l'isotope ^{233}Pa à l'échelle des ultra-traces. Ainsi, l'addition d'acide fluorhydrique conduit à la formation de complexes fluoro anioniques parfaitement solubles que l'on neutralise partiellement par ajout d'acide nitrique². Dans ces conditions, un rendement de 40% a été obtenu. Un dépôt multi-couches permet d'atteindre la quantité de matière requise.

Les dépôts de ^{231}Pa sont en cours de réalisation. L'expérience de mesure de section efficace et de distribution angulaire des fragments de fission de ^{231}Pa est programmée pour avril 2018 au CERN, expérience à laquelle participent L. Audouin (EC, PACS) et D. Ramos-Doval (Post-doc, PACS).

2. Autres actinides (Np, Pu, Am, Cm, Cf) (21-25)

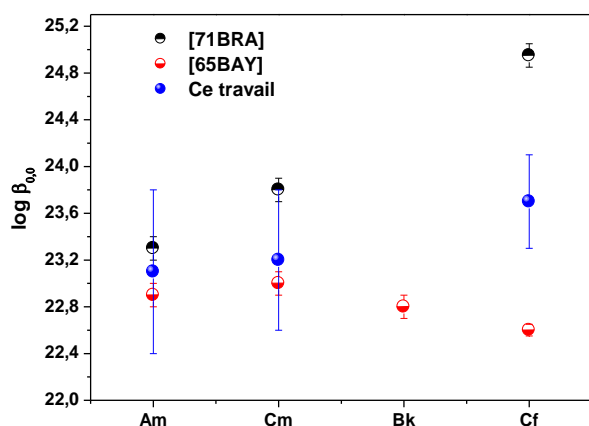
Des études de spéciation des transuraniens sont conduites par électrophorèse capillaire couplée à un spectromètre de masse à plasma inductif à BIII (CEA-DAM) en collaboration avec Jean Aupiais. Cette collaboration, initiée début 2010 dans le cadre de la thèse de M. Mendes (détermination de la charge de complexes de Pa(V)), s'est renforcée par l'accueil de S. Leguay en 2010-2011 (spéciation des actinides trivalents en présence de DTPA) et par le co-financement de la

thèse de C. Luchini (spéciation en présence de NTA et IDA, 2015-2018). Les solutions de ^{243}Am , ^{244}Cm , ^{237}Np et ^{239}Pu sont disponibles au CEA-DAM, celle de ^{249}Cf (après purifications) est fournie par l'IPNO. Les résultats d'une étude de la complexation d'actinides trivalents par le DTPA sont illustrés ci-dessous.



Electrophérogrammes de Am(III) en noir, Cm(III) en vert et Cf(III) en rouge ($\mu=0,1\text{M} (\text{Na},\text{H})\text{Cl}$; 25°C ; $\text{pCH}=1,42$)

Le déplacement des pics électrophorétiques d'une valeur positive vers des valeurs négatives avec l'augmentation de la concentration de DTPA traduit la transition progressive d'une espèce cationique à une espèce anionique. Le pic de migration du californium commence à se déplacer pour une concentration plus faible de DTPA que celui du curium qui lui-même se déplace pour une concentration légèrement plus faible de DTPA que l'américium. Ce constat permet d'établir un classement de l'interaction actinide-DTPA selon l'ordre $\text{Cf}^{3+} >> \text{Cm}^{3+} > \text{Am}^{3+}$. L'exploitation des variations de la mobilité électrophorétique en fonction de C_{DTPA} pour différentes acidités conduit à l'observation de deux complexes : $\text{An}(\text{HDTPA})^-$ et $\text{An}(\text{DTPA})^{2-}$ et à la détermination de leurs constantes de formation. L'utilisation simultanée des 3 actinides permet une comparaison directe des constantes : l'augmentation de β avec Z et donc avec la diminution du rayon ionique, indique une contribution de nature essentiellement ionique aux liaisons An(III)-DTPA.



Evolution de la constante de formation du complexe $\text{An}(\text{DTPA})^{2-}$ avec le numéro atomique

[71BRA] Brandau, E.; *Inorg. Nucl. Chem. Let.* **1971**, 7, 1177

[65BAY] Baybarz, R. D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 1831

De façon similaire aux études sur le protactinium, des études structurales sont conduites principalement par le biais de calculs DFT. L'optimisation de géométrie des complexes CmDTPA^{2-} et $\text{Cm}(\text{HDTPA})^-$, réalisée par D. Guillaumont (CEA Marcoule) a établi que le complexe protoné le plus stable correspond à la structure dans laquelle le proton est localisé sur l'oxygène d'un groupement carboxylate non lié au curium.

Le même type d'études est conduit actuellement sur les systèmes Am(III), Cf(III), Np(VI) et Pu(VI) avec l'acide iminodiacétique (IDA).

3. Uranium(VI) et lanthanides dans l'environnement ²⁶⁻³¹

Cette thématique, portée par V. Sladkov (Radiochimie), a pour objet l'interaction de U(VI) et de lanthanides en tant que simulants d'actinides trivalents, avec des ligands inorganiques et organiques susceptibles d'être présents dans l'environnement. La complexation de ces métaux notamment avec des acides carboxyliques et des sidérophores peut en effet entraîner leur migration et une pollution des aquifères.

Les équilibres de complexation de l'uranium et de lanthanides sont étudiés principalement par électrophorèse capillaire d'affinité avec détection UV. Dans ces conditions, les concentrations en ions métalliques sont de l'ordre de 10^{-4} M. Des études complémentaires par SLRT ou spectrophotométrie d'absorption UV-Vis ainsi que des calculs DFT sont également réalisés. Des données similaires à celles déduites des expériences à l'échelle des ultra-traces sont ainsi obtenues : composition des complexes (qui peuvent être polynucléaires dans ce cas), protonation, constantes de formation, constantes standard, variations d'enthalpie et d'entropie. C'est ainsi par exemple que les systèmes U(VI)-acétate, iminodiacétate et picolinate ont été caractérisés.

En 2014 a été initiée une collaboration avec l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB, M. Meyer) et l'IRSN (Cadarache et Fontenay-aux Roses) par le biais d'un projet NEEDS-PF Environnement (ACTISOL), financé jusqu'en 2017. Ce projet vise à élucider le rôle de sidérophores dans la mobilisation et la migration d'actinides (U, Pu, Am) dans un sol contaminé. Depuis 2016, V. Sladkov bénéficie du renfort d'un chercheur du groupe PACS (C. Le Naour) et d'un étudiant en thèse (M. He). Les études de spéciation de U(VI) et de lanthanides en présence de DFB (Desferrioxamine B) sont conduites par ACE, spectrophotométrie UV-Vis et extraction liquide-liquide avec l'isotope ^{152}Eu à l'échelle des ultra-traces. Les conditions expérimentales de chacune des techniques ont dû être adaptées aux systèmes d'intérêt : corrections de viscosité en ACE, concentration fixe en métal et variation de la concentration de ligand en spectrophotométrie, pH en extraction.

La collaboration avec les mêmes partenaires s'est poursuivie en 2017 autour d'un nouveau projet NEEDS (Pirate), préambule au développement d'un capteur passif utilisant une résine de type sidérophore spécifique des actinides (IV). Dans ce projet, l'IPNO est en charge du développement d'une méthode d'étude de la spéciation de Zr(IV) en vue d'une application ultérieure à Pu(IV). Les techniques de partage (extraction liquide-liquide, chromatographie d'échange d'ions) avec analyse des phases par spectrométrie γ sont envisagées avec l'isotope ^{95}Zr et la spectrophotométrie UV-Vis avec Zr (stable) en présence d'un chromophore.

4. Perspectives

A court terme

- Le projet PLUTON (Mise au point d'un test pour le contrôle environnemental in situ du plutonium) débute le 1^{er} mars 2018 pour une durée de 42 mois. Il s'agit d'un PRCE financé par l'ANR (500 k€ dont

158 pour l'IPNO), dont le coordinateur scientifique est M. Meyer (ICMUB). Dans la continuité des projets NEEDS Actisol et Pirate, deux chercheurs (Radiochimie et PACS), un doctorant et un post-doctorant (à recruter), sont en charge des études de spéciation de Zr, Th, U(IV) et Pu(IV) en présence de sidérophores à fonctions hydroxamates.

- Le recrutement d'un CRCN en octobre 2018 (Section 13) permet d'envisager la poursuite d'études sur les propriétés chimiques des actinides en solution aqueuse (hydrolyse et complexation), en particulier en ce qui concerne l'approche structurale. Les actinides concernés sont Pa et Pu. Ces études pourront en partie être financées à l'aide d'un contrat de prestation avec EDF sur la sorption de ^{131}I sur résine échangeuse d'anions en présence de borate (contrat en cours d'établissement)

- Le démarrage de la réhabilitation du laboratoire en zone contrôlée dans lequel sont manipulées les activités les plus élevées (300MBq ^{233}Pa , 10 MBq ^{231}Pa , 1 MBq ^{237}Np , 80 MBq ^{249}Cf) est programmé pour 2018. Cette opération va nécessiter un transfert du matériel et des sources non scellées dans d'autres boîtes à gants ainsi qu'un nettoyage des anciennes boîtes à gants avant démantèlement. Au moins un chercheur du groupe PACS sera impliqué dans cette opération.

A plus long terme 5ans

- Une collaboration avec le pôle « Défauts, impuretés, radiotraceurs : propriétés, matériaux, imagerie » du CEMHTI (Orléans) est envisagée. La production d'isotopes radioactifs au cyclotron pour la radiothérapie et l'imagerie nécessite le développement de méthodes de séparation automatisées. Dans le cas d'éléments aux propriétés chimiques très proches (Er-Ho-Tm), la séparation est particulièrement délicate, d'autant que l'isotope d'intérêt (^{165}Er) est en très faible concentration par rapport aux autres lanthanides. La contribution des chercheurs du groupe PACS concerne dans un premier temps, l'utilisation des modèles théoriques de chromatographie d'échange d'ions qui rendent compte de l'effet des paramètres de colonne, afin d'optimiser les séparations existantes. Un premier rapprochement se fera dans le cadre d'une réponse à l'appel d'offre de la Mission pour l'Interdisciplinarité Defi ISOTOP. A plus long terme, le développement de nouvelles méthodes de production et de séparation impliquant des études en batch et sur colonne sera considéré. Des études sur la stabilité thermodynamique de complexes impliquant ces radionucléides et des ligands d'intérêt pour l'imagerie ou tout autre domaine (environnement par exemple) sont également envisagées. Ces études pourraient être conduites dans le cadre d'un projet ANR.

- Les processus redox jouent un rôle essentiel dans la chimie des actinides. La coexistence de l'élément sous plusieurs degrés d'oxydation (4 pour le plutonium) est une difficulté supplémentaire pour l'étude de leurs propriétés, de même que leur réduction par certains ligands organiques. L'installation en boîte à gants d'un dispositif permettant de coupler techniques électrochimiques et spectroscopiques (UV, Raman) permettrait de disposer d'un outil nucléarisé performant pour la caractérisation simultanée des transferts de charge et des espèces formées. Un tel dispositif constitue une opportunité pour un transfert de l'expertise d'une ou plusieurs électrochimistes du groupe de Radiochimie vers la chimie redox des transuraniens.

5. Production scientifique associée

1. *Complexation of Protactinium (V) with nitrilotriacetic acid: a study at tracer scale.* C. Luchini, S. Leguay, J. Aupiais, C. Cannes and C. Le Naour. *New J. Chem.* (2018), corrections en cours
2. *La radiochimie, une alliée incontournable de la physique nucléaire : l'exemple du protactinium.* C. Le Naour, C. Cannes, L. Tassan-Got, L. Audouin. *L'actualité chimique* (2016) **408/409** 112-114
3. *Thermodynamic study of the complexation of protactinium(V) with diethylene-triamine-pentaacetic acid.* M. Mendes, S. Leguay, C. Le Naour, S. Hamadi, J. Roques, P. Moisy, D. Guillaumont, S. Topin, J. Aupiais, C. Den Auwer and C. Hennig. *Inorg. Chem.* (2013) **52** 7497-7503
4. *Thermodynamical and structural study of protactinium(V) oxalate complexes in aqueous solution.* M. Mendes, S. Hamadi, C. Le Naour, J. Roques, A. Jeanson, C. Den Auwer, P. Moisy, S. Topin, J. Aupiais, C. Hennig and M.V. Di Giandomenico. *Inorg. Chem.* **49** (2010) 9962-9971
5. *Complex formation between Protactinium(V) and Sulfate ions at 10°C and 60°C.* M.V. Di Giandomenico and C. Le Naour. *Inorg. Chim. Acta* (2009) **362** 3253-3258
6. *Speciation of Protactinium (V) at tracer scale.* C. Le Naour, M.V. Di Giandomenico, Y. Zhao and M. Mendes. *Radiochim. Acta* (2009) **97** 361-366
7. *Structure of early actinides(V) in acidic solutions.* M. V. Di Giandomenico, C. Le Naour, E. Simoni, D. Guillaumont, Ph. Moisy, C. Hennig, S. D. Conradson, and C. Den Auwer. *Radiochim. Acta* (2009) **97** 347-353
8. *Double photoexcitation involving 2p and 4f electrons in L3-edge x-ray absorption spectra of protactinium.* C. Hennig, C. Le Naour and C. Den Auwer. *Phys. Rev. B* (2008) **77**, 235102
9. *Sulphate complexation of protactinium(V) at 25°C.* M.V. Di Giandomenico, D. Trubert and C. Le Naour. *Radiochim. Acta* (2007) **95** 617-623
10. *First structural characterization of a Protactinium(V) single oxo bond in aqueous media.* C. Le Naour, D. Trubert, M.V. Di Giandomenico, C. Fillaux, C. Den Auwer, P. Moisy and C. Hennig. *Inorg. Chem.* (2005) **44** 9542-9546
11. *Hydrolysis of Protactinium(V). III. Determination of standard thermodynamic data.* D. Trubert, C. Le Naour, C. Jaussaud and O. Mrad. *J. Sol. Chem.* (2003) **32**(6), 505-517
12. *Hydrolysis of Protactinium(V). II. Equilibrium constants at 40 and 60°C : A solvent extraction study with TTA in the aqueous system Pa(V)/H₂O/H⁺/Na⁺/ClO₄⁻.* C. Le Naour, D. Trubert, and C. Jaussaud. *J. Sol. Chem.* (2003) **32**(6), 489-504
13. *Hydrolysis of Protactinium(V). I. Equilibrium constants at 25°C : A solvent extraction study with TTA in the aqueous system Pa(V)/H₂O/H⁺/Na⁺/ClO₄⁻.* D. Trubert, C. Le Naour and C. Jaussaud. *J. Sol. Chem.* (2002) **31**(4), 261-277
14. *High-accuracy determination of the ²³⁸U/²³⁵U fission cross section ratio up to ~1 GeV at n_TOF at CERN.* C. Paradela, M. Calviani, D. Tarrío, E. Leal-Cidoncha, L.S. Leong, L. Tassan-Got, C. Le Naour et al. *Phys. Rev. C* (2015) **91** 024602
15. *Measurement of the angular distribution of fission fragments using a PPAC assembly at CERN n-TOH.* D. Tarrío, L.S. Leong, L. Audouin, I. Duran, C. Paradela, L. Tassan-Got, C. Le Naour et al. *Nucl. Instrum. Meth. A* (2014) **743** 79-85
16. *Criticality experiments for validation of cross sections: The neptunium case.* L.S. Leong, L. Tassan-Got, L. Audouin, C. Paradela, J.N. Wilson, D. Tarrío, B. Berthier, I. Duran, C. Le Naour and C. Stéphan. *Annals of nuclear energy* (2013) **54** 36-42
17. *Neutron-induced fission cross section of (nat)Pb and ²⁰⁹Bi from threshold to 1 GeV: An improved parametrization.* D. Tarrío, L. Tassan-Got, L. Audouin, B. Berthier, I. Duran, L. Ferrant, S. Isaev, C. Le Naour et al. *Phys. Rev. C* (2011) **83** 044620
18. *²³⁷Np(n,f) Cross Section: New Data and Present Status.* C. Paradela, L. Tassan-Got, L. Audouin, B. Berthier, I. Duran, L. Ferrant, S. Isaev, C. Le Naour et al. *J. Korean Phys. Soc.* (2011) **59** 1908-1911

19. *High-energy Neutron-induced Fission Cross Sections of Natural Lead and Bismuth-209*. D. Tarrío, L. Tassan-Got, L. Audouin, B. Berthier, L. Ferrant, S. Isaev, C. Le Naour et al. *J. Korean Phys. Soc.* (2011) **59** 1904-1907
20. *Neutron induced fission cross section of ^{234}U and ^{237}Np measured at the CERN Neutron Time-of-Flight n-TOF facility*. C. Paradela, L. Tassan Got, L. Audouin, B. Berthier, I. Duran, L. Ferrant, S. Isaev, C. Le Naour, C. Stephan, D. Tarrío, D. Trubert et al. *Phys. Rev. C* (2010) **82** 034601
21. *New insights into formation of trivalent actinides complexes with DTPA*. S. Leguay, T. Vercoüter, S. Topin, J. Aupiais, D. Guillaumont, M. Miguirditchian, P. Moisy and C. Le Naour. *Inorg. Chem.* (2012) **51** 12638-12679
22. *Paramagnetism of aqueous actinide cations. Part I: Perchloric acid media*. T.F. Wall, S. Jan, M. Autillo, K.L. Nash, L. Guerin, C. Le Naour, P. Moisy, C. Berthon. *Inorg. Chem.* (2014) **53** 2450-2459
23. *Local structure in americium and californium hexacyanoferrates. Comparison with their lanthanide analogues*. G. Dupouy, I. Bonhoure, S. D. Conradson, T. Dumas, C. Hennig, C. Le Naour, P. Moisy, S. Petit, A. Scheinost, E. Simoni and C. Den Auwer. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 1560
24. *Solving the Hydration Structure of the Heaviest Actinide Aqua Ion Known: The Californium(III) Case*. E. Galbis, J. Hernandez-Cobos, C. Den Auwer, C. Le Naour, D. Guillaumont, E. Simoni, R. R. Pappalardo and E. Sanchez Marcos. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 3811-3515
25. *Americium(III) coordination chemistry: An unexplored diversity of structure and bonding* A.M. Fedosseev, M.S. Grigoriev, N.A. Budantseva, D. Guillaumont, C. Le Naour, E. Simoni, C. Den Auwer and P. Moisy. *C. R. Chimie* **13** (2010) 839-848
26. *Application of capillary electrophoresis for inorganic selenium speciation in the frame of high-level waste management*. V. Sladkov, B. Fourest, F. David, L. Venault, M. Lecomte. *Anal. Bioanal. Chem.* **376** (2003) 455-459
27. *Interaction of uranyl with Se(IV) and Se(VI) in aqueous acid solutions by means of capillary electrophoresis*. V. Sladkov. *Electrophoresis*, **31** (2010) 3482-3491
28. *Uranyl complexation with selenate at variable temperatures studied by affinity capillary electrophoresis*. V. Sladkov. *J. Chromatogr. A*, **1276** (2013) 120-125
29. *Uranyl complexation with acetate studied by means of affinity capillary electrophoresis*. V. Sladkov. *J. Chromatogr. A*, **1289** (2013) 133-138
30. *Interaction of uranyl with acetate in aqueous solutions at variable temperatures*. V. Sladkov. *J. Chem. Thermodyn.* **71** (2014) 148-154
31. *Affinity capillary electrophoresis in studying the complex formation equilibria of radionuclides in aqueous solution*. V. Sladkov. *Electrophoresis*, **37** (2016) 2558-2566

6. Thèses réalisées à l'IPNO

- Christel Jaussaud (2003) : *Contribution à l'étude thermodynamique de l'hydrolyse de Pa(V) à l'échelle des traces par la technique d'extraction liquide-liquide avec la thénoyltrifluoroacétone*.
- Laure Ferrant (2005) : *Mesures de sections efficaces de fission induite par neutrons sur des actinides du cycle du thorium à n-TOF*
- Maria-Vita Di Giandomenico (2007) : *Comportement chimique du protactinium(V) en présence d'ions sulfate*.

- Mickaël Mendes (2010) : *Propriétés du protactinium en présence d'acides carboxyliques et hydroxycarboxyliques.*
- Sébastien Leguay (2012) : *Complexation d'actinides avec des ligands organiques.*
- Lou Sai Leong (2013) : *Fission fragment angular distribution and fission cross section validation*
- Yonghao Chen (2017) *Characterization of the New Neutron Line at CERN-n_TOF and Study of the Neutron-induced Fission of ^{237}Np*
- Coralie Luchini (2018) : *Complexation d'actinides avec des acides polyaminocarboxyliques*
- Mingjian He (2019) : *Complexation of actinides with organic ligands occurring in the environment : thermodynamic, structural and kinetic study*