

Contribution aux exercices de prospective 2020-2030
Contribution to the 2020-2030 prospective reflection

Energie nucléaire et environnement
Nuclear energy and environment

1) Aperçu / Overview

Thème de recherche proposé : Chimie fondamentale des transuraniens, du protactinium et du polonium

Axe principal concerné (**voir la liste des thèmes en fin de document**) : Radiochimie des matières nucléaires & Radioactivité et environnement

Contributeur(s) (et affiliations) de la proposition :

Claire LE NAOUR et Melody MALOUBIER, IPNO, CNRS-IN2P3/Univ. Paris-Sud
Julie CHAMPION et Rémi MAURICE, SUBATECH

Email du contact de la proposition : lenaour@ipno.in2p3.fr

Résumé (500 caractères max., incluant les espaces) :

Le projet est axé sur la détermination de données fondamentales sur les propriétés chimiques de radioéléments, en particulier d'actinides (An) et du polonium en solution aqueuse, en présence de ligands d'intérêt pour des problématiques en lien avec le cycle du combustible et l'environnement. Ce projet permettra de pérenniser notre savoir-faire dans la manipulation de ces radioéléments et de développer de nouveaux outils de calculs de chimie quantique qui, à terme, pourront être prédictifs.

2) Description de la question/problématique scientifique rattachée au thème (1 page)

La série des actinides comprend 15 radioéléments situés entre Ac ($Z=89$) et Lr ($Z=103$) dans la classification périodique. Même s'ils sont associés au remplissage de la couche 5f, c'est avec le protactinium ($Z = 91$) que les orbitales 5f commencent à être impliquées dans les liaisons chimiques.

La chimie de base des actinides d'intérêt pour l'industrie nucléaire (U, Np, Pu, Am, Cm), de ceux disséminés dans l'environnement suite aux essais nucléaires et aux accidents, de radioéléments présents naturellement (U, Th) et de leurs descendants (Pa, mais également Po), reste à ce jour insuffisamment maîtrisée pour permettre la modélisation de leur comportement dans les différentes étapes du cycle du combustible et dans l'environnement. Quel que soit le domaine considéré (synthèse et dissolution du combustible, retraitement, démantèlement, contaminations environnementales), il est essentiel de disposer de données physico-chimiques fondamentales à l'échelle macroscopique comme moléculaire afin de comprendre et prévoir le comportement chimique de ces éléments. Il s'agit de données thermodynamiques (constantes de complexation, produits de solubilité, potentiels redox, variation d'enthalpie et d'entropie associées aux processus de complexation, sorption et désorption..), de données cinétiques (vitesses de dissolution, de sorption-désorption en présence d'agents complexants...) et de données structurales (géométrie de coordination,

distances interatomiques). Ces données sont confrontées à des calculs de chimie quantique qui permettent également d'évaluer la contribution des orbitales aux liaisons chimiques. Cette problématique, dans le cadre des perspectives IN2P3 concernant principalement les éléments Pu, Pa et Po, éléments dont la chimie particulièrement complexe constitue un challenge expérimental et théorique.

La compréhension de la chimie du plutonium, élément d'intérêt économique et géopolitique par ailleurs, constitue un challenge scientifique majeur au niveau international : en plus d'être un élément clé dans la chimie du cycle (procédé PUREX, combustible MOX), la dispersion d'environ 4 tonnes dans l'environnement suite aux essais nucléaires atmosphériques, est à l'origine d'une contamination des sols et des eaux naturelles. Une maîtrise de la spéciation du plutonium en solution et aux interfaces, en présence de ligands inorganiques et organiques est indispensable à l'amélioration des modèles de transfert de cet élément vers la géosphère et la biosphère et à la définition de procédés de remédiation de sols et d'eaux contaminés.

En France, les études expérimentales sur la chimie du Pa et du Po sont réalisées exclusivement dans des laboratoires de l'IN2P3. Les propriétés physico-chimiques de ces deux éléments, extrêmement radiotoxiques, sont encore très mal connues. Ainsi il est impossible à l'heure actuelle de prédire la présence ou non d'une liaison mono-oxo dans les composés de Pa(V) (à la différence de la liaison dioxo pour U, Np, Pu, Am aux degrés d'oxydation V et VI). De même, les connaissances sur la réactivité du polonium à différents degrés d'oxydation vis-à-vis de ligands inorganiques comme organiques sont très parcellaires.

Quel que soit le radioélément, SUBATECH et l'IPNO développent une approche multi-technique similaire, complémentaire à celle des laboratoires non académiques : un couplage entre techniques avec l'élément à l'échelle des ultra-traces pour pallier la très faible quantité de matière disponible ou/et limiter les réactions de polymérisation, à l'échelle des traces pour des études structurales. Des calculs théoriques complètent l'approche expérimentale. Par ailleurs, les études expérimentales sur Pa et Po sont conduites exclusivement dans des laboratoires académiques.

En lien avec le Master Projet Radiochimie Théorique et le projet Chimie des actinides inclus dans le MP Irradiation des matériaux

Projets futurs : Projets NEEDS, exploratoire et structurant (2019), ANR-PRC Projet CHESS (2019), ANRJJC (2020).

Collaborateurs identifiés ou potentiels (dans et hors IN2P3) :

V. Vallet, F. Réal, A. Gomes PHLAM, Lille

J. Aupiais, B. Siberchicot, CEA-DAM, B111

G. Creff, C. Den Auwer, Univ. Nice

P. Moisy, CEA-DEN Marcoule

J. Shusterman, Hunter College, USA

S. Ermolaev, INR, Russie.

N. Dacheux, S. Szenknect, ICSM Marcoule

B. Powell, Clemson University, USA

D. Kaplan, SRNL, USA

Instruments/Outils impliqués :
Synchrotrons SOLEIL (ligne MARS) et ESRF (BM20)
Cyclotron ARRONAX
Laboratoires en zone réglementée de SUBATECH et IPNO

3) Suggestion de projet(s) pouvant répondre à la question/problématique proposée (1 page max.) / *Suggestion of project(s) addressing the issue proposed (1 page max)*

L'objectif est de caractériser l'interaction entre les transuraniens, le protactinium et le polonium, tous à différents degrés d'oxydation, avec des ligands inorganiques et organiques présents dans le cycle, dans l'environnement, ou même pour des applications médicales (préparation de radiopharmaceutiques, décontamination). La complexité de la chimie de ces radioéléments couplée à la complexité des milieux d'études, nécessite de considérer dans un premier temps des systèmes modèles représentatifs (élément + ligand en solution aqueuse homogène) et dans un deuxième temps, d'inclure une phase solide pour des études de sorption-désorption. La présence de formes colloïdales responsables de la remobilisation dans le cas de Pu(IV) sera considérée.

La détermination expérimentale de données de base (thermodynamiques, cinétiques et structurales) sur la chimie des transuraniens, du protactinium et du polonium, sera réalisée continuellement au cours des dix années à venir, et toujours couplée à des calculs théoriques statiques et dynamiques

Par ailleurs, la manipulation des éléments Pa, Np, Pu, Am, Cm, Po nécessite des autorisations spécifiques, des infrastructures adaptées et une main d'œuvre expérimentée capable de former les étudiants, et en particulier les doctorants, aux techniques radiochimiques (à l'heure actuelle seulement 2 agents à l'IPNO et 2 à SUBATECH).

Au cours des 10 prochaines années, en plus d'un budget nécessaire à l'achat d'un grand volume de matériel à usage unique et au coût des déchets radioactifs générés (~25 k€/an), les investissements suivants sont à prévoir : remise en conformité d'infrastructures (ventilation, boîtes à gants) notamment à l'IPNO représentant ~300 k€, équipement en appareils de spectroscopie nucléarisés (500 k€).

Un renfort de chercheur(s) et d'ingénieurs constituerait un énorme bénéfice pour ce programme de recherche ambitieux, couplant expériences avec de la matière radioactive (compétence rare à l'IN2P3) et développement d'outils théoriques.

IPNO : un poste de chercheur en 2025 en vue du départ en retraite d'un chercheur radiochimiste en 2030, + soutien aux expériences et à la maintenance des appareils (IE) en zone réglementée

SUBATECH, un poste d'IR pour l'équipe de calculs de chimie quantique + soutien pour la production des radionucléides d'intérêt.