

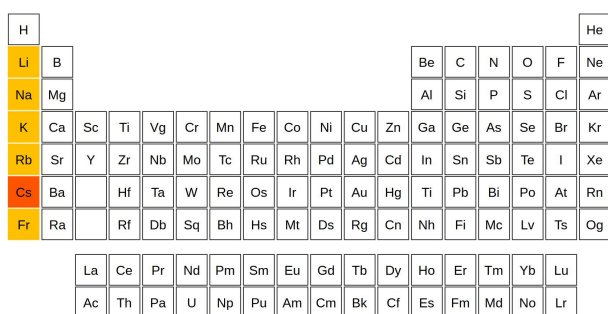
# LE CÉSIMUM, PAS QU'UNE QUESTION DE SECONDE

A. DUFOUR, R. DUWAT, A. PELLEGRINO

Lorsque l'on parle de césium on a tendance à s'imaginer l'horloge atomique définissant la seconde avec une extrême précision. Or, le césium a de nombreuses autres utilisations méconnues et pourtant intéressantes. Ses propriétés physico-chimiques particulières en tant qu'alcalin lui confèrent une importance pour certaines applications dans la médecine, la biologie ou l'industrie entre autres. Le césium est également un élément radioactif aux nombreux isotopes. Certains nous entourent particulièrement depuis plusieurs décennies, arrivé de part les nombreux essais ou incidents nucléaires de notre histoire récente. Cette circonstance est à double tranchant : cela fait du césium un élément qu'on utilisera dans d'autres domaines particuliers et parfois étonnants comme l'œnologie, mais la toxicité de certains isotopes posent également des problèmes environnementaux importants.

## 1. INTRODUCTION

Le césium est un élément de la première colonne du tableau périodique, il est un alcalin. De symbole Cs, il est le 55<sup>e</sup> élément (Figure 1).



H																	He
Li	B											Be	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	Vg	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Fig. 1 Tableau périodique des éléments.

Découvert depuis plus de deux siècles, le césium est lié à la caractérisation des éléments par spectroscopie. Aujourd'hui globalement peu exploité, ses domaines d'applications sont pour autant multiples et importants. Cependant certains de ses isotopes, notamment le césium 137, impactent fortement l'environnement.

## 2. PRÉSENTATION GÉNÉRALE

### 2.1. A la découverte par l'analyse spectrale

A partir de la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, de nombreux éléments sont découverts. C'est d'ailleurs en 1789 que

Lavoisier propose une première ébauche de ce qu'on appelle aujourd'hui le tableau périodique des éléments. Leur découverte est conditionnée par l'application de méthodes plus ou moins convaincantes qui prouvent la détection d'un nouvel élément. Dès 1859, Gustav Kirchhoff (1824-1887) et Robert Bunsen (1811-1899) proposent l'analyse spectrale comme méthode pour détecter de nouveaux éléments. Les deux scientifiques font paraître respectivement en 1861 et 1862 deux mémoires dans *Les Annales de Pogendorff*. Le premier évoque la pertinence de l'analyse spectrale, notamment avec les exemples des spectres du sodium, lithium, potassium, strontium, calcium et baryum, tandis que le deuxième mémoire atteste la découverte de deux nouveaux éléments, le césium et le rubidium [1].

Découvert en 1860, le césium tire son nom du latin *Caesius* signifiant "bleu ciel", en raison des deux raies caractéristiques observées dans le spectre d'émission (Figure 2). A l'aide d'un spectroscopie et en fonction de la substance brûlée, les deux scientifiques obtiennent à partir des vapeurs incandescentes des spectres différents pour chaque élément. C'est en analysant une eau minérale de la ville thermale de Dürkheim en Allemagne qu'ils découvrent une série de raies spectrales encore jamais observée, notamment caractérisée par une double raie dans le bleu ciel. Ils découvrent le césium [2].



**Fig. 2** Spectre d'émission du césium [2]. Les raies bleues sont caractéristiques de l'élément.

## 2.2. Forme naturelle et production du césium

Le césium est très peu présent sur Terre. On le trouve seulement en petites quantités dans quelques minerais tels que le béryl à hauteur de 9% molaire ou la rhodizite à hauteur de 3%. Le plus connu d'entre eux pour son abondance en césium est la pollucite  $(\text{Cs,Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pouvant contenir jusqu'à 43% de césium [3].

La production mondiale de césium est estimée à 5 à 10t/an. La principale mine est celle de Bernic Lake dans la province de Manitoba au Canada. Elle représente à elle seule près de la moitié de la production. Deux autres mines dans le désert de Karibib en Namibie et à Bikita au Zimbabwe produisent presque l'autre moitié de la production. Toutes ces mines sont en réalité des mines de lithium, dans lesquelles on extrait en plus quelques tonnes de césium [4].

A partir de la pollucite, deux principales voies de synthèse permettent la production industrielle du césium. La première consiste à chauffer la pollucite dissoute dans l'acide chlorhydrique. Cela forme une solution de chlorure de césium ( $\text{CsCl}$ ) impure, purifiée sous forme de sel double, puis d'hydrolyse. La seconde consiste à former un alun de césium à partir d'acide sulfurique à 35 à 45%. L'alun est torréfié avec du charbon pour donner le sulfate de césium ( $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ), converti ensuite en chlorure. Le césium métallique est ensuite produit à partir de ces deux sources de chlorure de césium par réduction au calcium ou baryum à 700 à 800 °C [3].

## 2.3. Quelques propriétés intéressantes

Le césium est un métal plutôt mou et ductile, de couleur argentée virant au doré. Sa température d'ébullition est de 28,4°C, elle avoisine donc celle de la température ambiante d'où son aspect liquide à température ambiante (Figure 3).



**Fig. 3** Césium métallique [5].

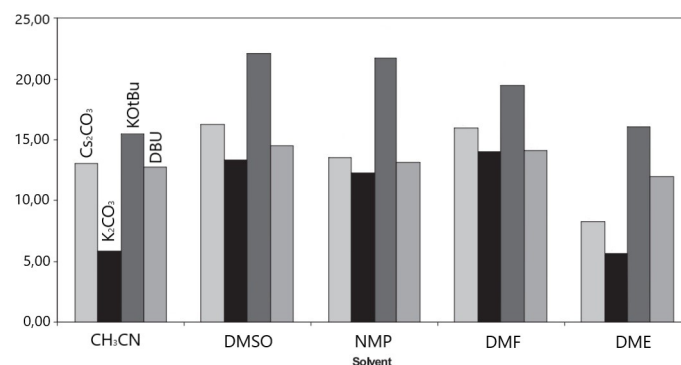
Ses propriétés physico-chimiques (Table 1, Figure 4) sont assez intéressantes pour ses applications dans de nombreux domaines. Sa densité de 1,87 lui confère une utilité en biologie par exemple (voir partie 3.3.1). Plus en-

core, il s'agit de l'élément le moins électronégatif que l'on connaisse à ce jour, ce qui fait du césium un excellent candidat pour l'étude de l'effet photoélectrique [6] (voir partie 3.4).

Symbole	Cs
Numéro atomique	55
Configuration électronique	[Xe] 6s <sup>1</sup>
Masse atomique	132,905 g·mol <sup>-1</sup>
Famille	métaux alcalin
Densité	1,87
Rayon atomique	260 pm
Électronégativité de Pauling	0,79
État d'oxydation	+I
Énergies d'ionisation	1 <sup>er</sup> : 3,893905 eV 2 <sup>nd</sup> : 23,15744 eV

**Tab. 1** Résumé des propriétés du césium [6]

Le césium possède une configuration électronique [Xe] 6s<sup>1</sup>, il peut atteindre un seul niveau d'oxydation (+I) en adoptant la structure du gaz noble [Xe] 6s<sup>0</sup>. Le césium forme notamment un composé basique avec  $\text{CO}_3^{2-}$  grâce à son oxydation en  $\text{Cs}^+$ , donnant  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (Figure 4).



**Fig. 4** Comparaison de l'acidité de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  à d'autres bases dans différents solvants [7].

Comme tous les alcalins, le césium réagit fortement avec de nombreuses espèces, notamment l'eau et l'air. Ceci est dû à son très fort pouvoir réducteur (Équation 1). Le couple  $\text{Cs}^+/\text{Cs}$  possède en effet un potentiel standard de -2,92 V/ESH.



La réaction avec l'eau est une oxydoréduction : le césium solide libère un électron qui va être capté par l'eau afin de former du dihydrogène gazeux (Équation 2). Cette réaction est exothermique et surtout très favorisée thermodynamiquement en raison de l'écart des potentiels standards des deux couples (constante thermodynamique  $K^\circ \sim 10^{97}$ ). Pour ces deux raisons, la réaction est violente.



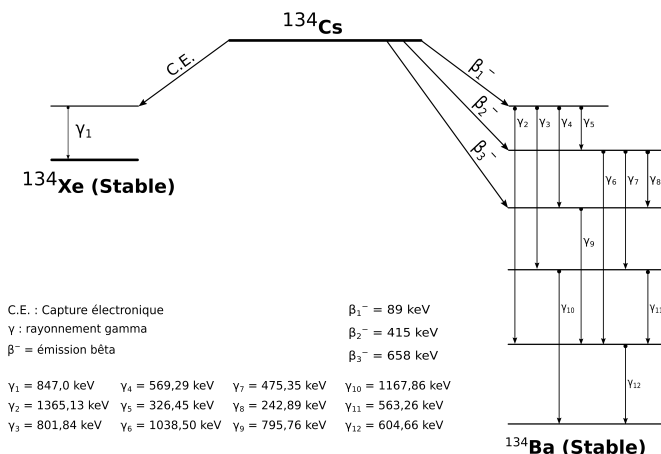
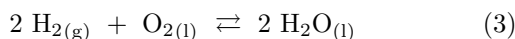


Fig. 6 Schéma de décomposition du césium 134 [9].

De plus, le dihydrogène formé va spontanément réagir avec le dioxygène : il va s'enflammer au contact du dioxygène de l'air et va réagir violemment avec le dioxygène dissout dans l'eau (Équation 3). Il y a explosion.



De manière générale, les alcalins cèdent leur électron facilement de manière à adopter la structure du gaz noble. Plus l'alcalin est gros, plus il cède un électron facilement. Ainsi le césium est le plus électropositif des éléments et la réaction d'oxydoréduction est d'autant plus violente et rapide.

## 2.4. L'élément aux mille isotopes

Le césium est l'élément possédant le plus d'isotopes. Il existe à ce jour 40 isotopes connus du césium mais seul le césium 133 ( $^{133}\text{Cs}$ ) est stable. La majorité des radio-isotopes du césium se décompose via désintégration  $\beta^-$  en isotope du baryum pour les plus lourds, et via désintégration  $\beta^+$  en isotope du xénon. Les principaux radio-isotopes du césium ayant une demi-vie supérieure à 2 semaines sont le césium 134 ( $^{134}\text{Cs}$ ), le césium 135 ( $^{135}\text{Cs}$ ) et le césium 137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) [8].

### 2.4.1. Le Césium 134

Le césium 134 est un radio-isotope de spin  $S=4$  ayant une demi-vie de 2,0652 ans et se désintègre ensuite en baryum 137 (Figure 5 et 6) en émettant  $47,9 \times 10^{12} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$  (Un Becquerel noté Bq correspond à une désintégration par seconde). Ce radio-isotope est à la fois un produit de la fission de l'uranium mais également issu de la capture d'un neutron par les atomes de césium 133 [8].

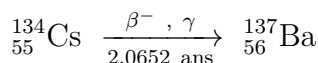


Fig. 5 Voie de désintégration simplifiée du césium 134.

### 2.4.2. Le Césium 135

Ce radio-isotope du césium de spin  $S=7/2$  constitué de 55 protons et 80 neutrons est le plus stable avec une demi-vie de 2,3 million d'années. Il est l'un des déchets faiblement radioactifs de la fission nucléaire et fait partie des sept produits de fission à vie longue (Avec le technétium 99, l'étain 126, le sélénium 79, le zirconium 93, le palladium 107 et l'iode 129). Cet élément est donc entreposé car son retraitement par transmutation nucléaire est difficile [8].

### 2.4.3. Le Césium 137

Ce radio-isotope du césium de spin  $S=7/2$  constitué de 55 protons et 82 neutrons est un déchet nucléaire à forte activité avec une demi-vie de 949232333,2840123 s soit environ 30,1671 ans. Sa désintégration en baryum 137 stable conduit dans 94,6% des cas à l'expulsion d'une particule  $\beta^-$  d'énergie de désintégration de 512 keV et à l'émission d'un rayonnement gamma de 661,7 keV (Figure 7). On mesure que 1g de césium 137 émet  $3,2 \times 10^{12} \text{ Bq}$  [10].

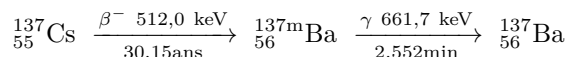


Fig. 7 Voie de désintégration majoritaire du césium 137 [10].

Dans 5,4% des cas, le césium 137 se désintègre directement en baryum 137 stable (Figure 8)

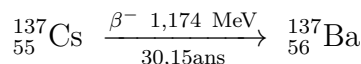


Fig. 8 Voie de désintégration minoritaire du césium 137 [10].

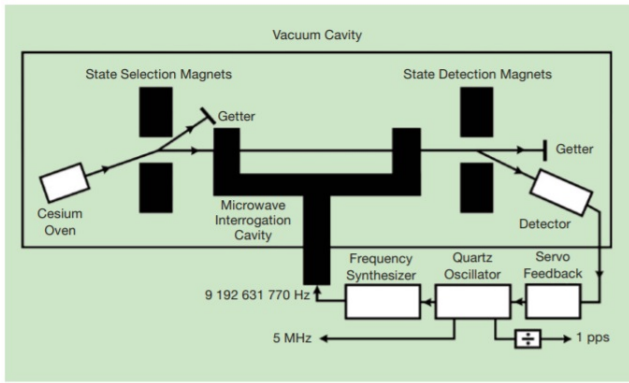
Ces désintégrations de grandes énergies combinées à la faible demi-vie sont à l'origine de la forte toxicité du césium 137 dans les zones contaminées suite aux explosions nucléaires issues des bombes atomiques ( $9,6 \times 10^{17} \text{ Bq}$ ), aux rejets des centrales nucléaires en fonctionnement ( $1,3 \times 10^{12} \text{ Bq}$ ) et aux incidents nucléaires, notamment à Tchernobyl ( $4 \times 10^{16} \text{ Bq}$ ) où il est la principale source de contamination encore aujourd'hui et à Fukushima (Incident de Fukushima : 11 mars 2011; centrale nucléaire de Fukushima Daiichi) [11].

On peut mesurer la contamination au césium 137 (voir partie 4) via la mesure des rayonnements gamma émis par son fils, radio-isomère du baryum,  $^{137\text{m}}_{56}\text{Ba}$ , issue de la voie de désintégration principale (Figure 7) et ainsi suivre l'évolution de la contamination du territoire [10].

## 3. LE CÉSIMUM DANS TOUS LES DOMAINES

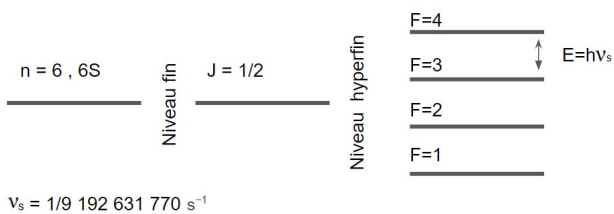
### 3.1. Horloge atomique

En 1967, la Conférence Générale des Poids et des Mesures (CGPM) approuve une nouvelle définition de l'étalon de la mesure de l'unité de temps. La CGPM



**Fig. 10** Schéma de fonctionnement d'une horloge à jets atomique [14].

souhaitait qu'elle soit définie par la transition entre deux niveaux d'énergie d'un atome, un évènement assez ponctuel pour créer un étalon fixe. Précédemment, la seconde était définie comme  $1/31\,556\,925,9747$  de l'année solaire et avant ça  $1/86\,400$  du jour solaire moyen. Ces deux définitions s'appuient sur des phénomènes fluctuants et non pas des évènements fixes et égaux à tout temps. C'est pour cela qu'en 1967 la CGPM reconnait la nouvelle définition de l'étalon de la seconde :  $1/9\,192\,631\,770$  période de transition entre les niveaux hyperfins  $F=3$  et  $F=4$  de l'atome de césium dans son état fondamental  $[Xe]6s^2S_{1/2}$  (Figure 9). Cette nouvelle définition permet non seulement d'avoir un étalon défini par un évènement physique fixe, mais aussi d'avoir une définition de la seconde avec un incertitude minimale de  $10^{-16} s.s^{-1}$ , soit une erreur d'une seconde toutes les 316 880 878 années [12].



**Fig. 9** Niveau hyperfin du niveau 6S du césium.

### 3.1.1. Horloge à jet de césium

La seconde est désormais décomptée par des horloges atomiques à jet de césium. Leur fonctionnement consiste à générer une oscillation d'une fréquence de  $9\,192\,631\,770$  Hz correspondant aux transitions des niveaux  $F=4$  de l'état fondamental  $6s^2S_{1/2}$  au niveau  $F=3$ , et de rester toujours le plus précisément possible autour de cette fréquence grâce à une boucle de rétroaction (Figure 10).

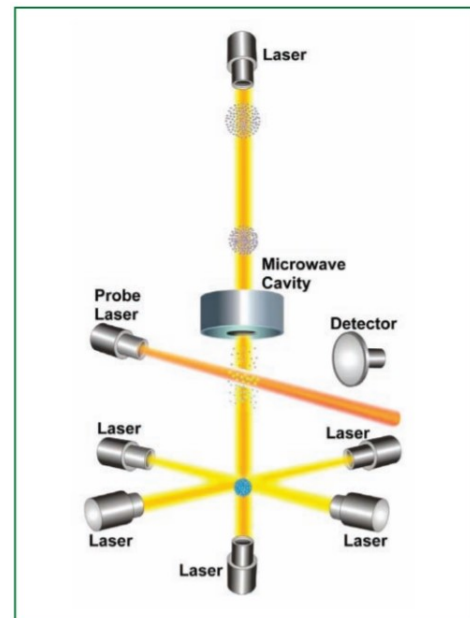
Pour ce faire, un jet d'atomes de césium très directif est envoyé sur un aimant qui va rediriger les atomes qui ne sont pas dans le niveau  $F=3$  vers une surface absorbante en graphite. Les atomes de césium dans le bon niveau sont envoyés dans une cavité résonante de Ramsey où un oscillateur à quartz suivi d'un multiplicateur de fréquence émettent un signal à une fréquence de  $9\,192\,631\,770$  Hz

qui pourra permettre d'exciter le césium de l'état  $F=3$  à  $F=4$ .

Suite à cela les atomes qui sont restés dans l'état  $F=3$  sont déviés une fois de plus par un aimant et absorbés par une cavité en graphite afin de les séparer des atomes dans l'état  $F=4$ . Ceux de l'état  $F=4$  seront détectés afin de compter le nombre d'atomes qui seront passés dans cet état. Le signal de sortie est donc maximal quand la fréquence est exactement celle voulue. Par une boucle de rétroaction, le système agit sur l'oscillateur pour rapprocher sa fréquence de la fréquence cible par asservissement. La fréquence obtenue est divisé par  $9\,192\,631\,770$  donnant un Hertz que l'on converti en une seconde [13].

### 3.1.2. Horloge à fontaine de césium

Un deuxième modèle d'horloge plus récent dit "Horloge à fontaine atomique" a été développé avec un fonctionnement différent pour une meilleure précision.



**Fig. 11** Schéma de fonctionnement d'une horloge à fontaine atomique [14]. A l'intersection des six faisceaux LASER se trouve en bleu l'atome de césium.

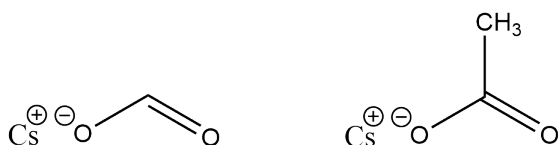
Dans ce modèle, la mesure n'est pas continue contrairement à l'horloge à jet de césium mais séquentielle. Les atomes sont refroidis à quelques  $\mu K$  par 6 LASERS puis envoyés vers le haut ("en l'air") par un léger changement de fréquence des faisceaux verticaux. Ils sont tous préparés dans l'état  $F=3$  à l'aide d'une impulsion micro-onde. Après avoir atteint leur altitude maximale, les atomes redescendent par gravité. Alors une autre impulsion faite par une cavité micro-onde réglé à  $9\,192\,630\,770$  Hz fait passer les atomes de l'état  $F=3$  à l'état  $F=4$ . Les atomes retombent dans une partie sous les 6 LASERS, éteints pour éviter toutes interactions parasites, où sera détecté par fluorescence le nombre d'atomes dans l'état  $F=4$ . On obtient ainsi la probabilité de transition d'état dans l'horloge. Par une boucle de rétroaction, ceci règle l'oscillateur

qui est d'autant plus proche de 9 192 630 770 Hz que la probabilité de transition est proche de 1. Comme pour l'horloge à jets de césium, la fréquence est ensuite divisée et convertie pour décompter une seconde (Figure 11).

Cette deuxième méthode a deux avantages : avoir un jet non continu d'atomes de césium, ce qui permet une meilleure économie d'atomes, et atteindre la meilleure précision possible à ce jour, de  $10^{-16} s.s^{-1}$  [15].

## 3.2. Forage

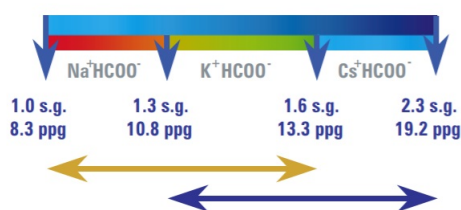
L'une des utilisations les plus courantes du césium est la fabrication de boues dans les forages pétroliers ou de gaz. Le césium est alors utilisé sous forme de formate de césium ou d'acétate de césium.



**Fig. 12** Formule développée du formate de césium (gauche) et de l'acétate de césium (droite).

Les boues de forage ont des intérêts multiples. Le formate de césium est utile pour le transport des déblais de forage ainsi que pour maintenir une pression correcte sur les parois du forage afin de stabiliser la structure [16].

Les boues de forage à base de césium sont utilisées pour maintenir une pression et une cohérence dans le forage pour éviter les effondrements dans les milieux où les sols sont les plus denses. Les boues servant cet objectif sont créées à partir d'un mélange pouvant contenir de l'eau et des dérivés de formate ou d'acétate de sodium, potassium ou césium, en faisant varier les concentrations pour obtenir une densité allant de 1 à 2.4 g/cm<sup>3</sup> pour les sols les plus denses [17] (Figure 13). Le formate de césium est particulièrement efficace pour des puits à pression et densité très élevée, en raison de sa plus grande densité que ses analogues [18] (Figure 13).



**Fig. 13** Densité obtenue via mélange de formate de césium/sodium/potassium [17].

Les boues de forage à base de césium ont également un impact environnemental moindre comparé aux autres types de boues utilisées, à base de zinc notamment. Ces boues nécessitent l'ajout de biocides [18]. Cependant le formate de césium n'est pas biodégradable dans des conditions neutres d'utilisation. Seule son utilisation dans les forages marins est très peu impactante : le formate de césium éjecté dans l'océan utilise les bactéries marines pour se séparer en ions et ainsi détruire la boue. Le cation du césium repose dans les fonds marins [18].

## 3.3. Le césium au service de la biologie

### 3.3.1. La séparation des acides nucléiques

Il est très courant en biologie de vouloir séparer différents constituants d'une cellule afin de pouvoir les étudier. Pour cela la centrifugation est une technique largement utilisée. Un gradient de densité est préparé avec une molécule adaptée à l'échantillon que l'on souhaite centrifuger. Afin d'obtenir une bonne séparation des composés, il est nécessaire d'avoir un gradient de densité qui encadre celles des composants (Figure 14).

Or rappelons que le césium est l'alcalin le plus dense à l'exception du Francium, avec une densité de 1,87, très proche de celle des acides nucléiques. Des sels de césium tels que le CsCl sont alors largement utilisés en biologie pour la centrifugation et l'ultracentrifugation des acides nucléiques comme l'ADN et l'ARN [19].

composants à séparer	densité	macromolécule utilisée	densité
protéines	1,3 ~ 1,5	saccharose	1,56
acides nucléiques	1,6 ~ 1,85	CsCl	1,87
virus, organelles		Percoll	1,13

**Fig. 14** Espèces utilisées pour former un gradient en fonction des composants à séparer.

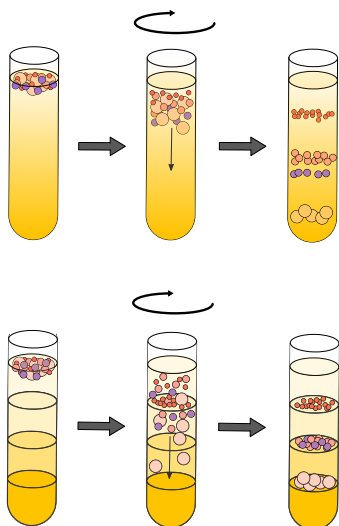
Deux méthodes sont alors utilisées pour séparer les composants : la centrifugation continue et la centrifugation sur coussins. Lors de la première, la solution de CsCl est soumise préalablement à une force gravitationnelle qui "étale" la densité le long du tube de centrifugation, créant un gradient continu. Les composants à séparer, préalablement déposés en haut du tube, vont se placer au niveau de densité qui est identique à la leur (Figure 15).

La centrifugation sur coussin consiste à préparer dans le tube des dépôts successifs de CsCl de différentes densités. Lors de la centrifugation, les composants à séparer vont traverser chaque niveau de densité plus faible que la leur jusqu'à s'arrêter au niveau du coussin de densité supérieure. On récupère alors chaque composant entre deux coussins. On peut utiliser cette technique pour purifier une préparation de plasmides et de phages, en les séparant des protéines, de l'ARN et l'ADN qui les accompagnent [19].

La centrifugation continue est une technique assez complexe à mettre en place mais très séparatrice. La centrifugation sur coussin quant à elle est moins séparatrice mais est plus facile à mettre en œuvre. On l'utilise pour la préparation de phages ou de virus de densité connue [19].

### 3.3.2. Traitement contre le cancer

Le césium 137 est un émetteur de rayonnement gamma, particulièrement nocif pour l'environnement et les êtres vivants (voir partie 2.4.3). Pourtant, il est utilisé en médecine pour le traitement de nombreux cancers par curiethérapie. La curiethérapie est une branche de la radiothérapie



**Fig. 15** Migration des composants lors d'une centrifugation. En haut, centrifugation sur gradient continu : les espèces sont bien séparées. En bas, centrifugation sur coussins : les composants roses foncés et violets sont sur la même couche, tous deux ayant une densité comprise entre la couche précédente et celle d'après.

durant laquelle le composé radioactif est directement mis en contact avec la tumeur cancéreuse. Celle-ci est détruite par l'émission de rayons gamma émanant du composé radioactif. Cette technique a l'avantage, contrairement à une thérapie externe, d'être plus efficace et moins nocive : elle cible uniquement et à très forte dose les zones tumorales en épargnant les organes sains autour. Cependant, la contrainte de devoir implanter une source de rayons gamma à proximité d'une zone cancéreuse fait de la curiethérapie une technique utilisée que pour des cancers très spécifiques [20]. On traite donc grâce à la curiethérapie des cancers de la prostate, de l'utérus ou de la thyroïde.

De fait, cette méthode implique de nombreux diagnostics, notamment des radiographies de la zone à traiter sont fait au par-avant de manière à cibler précisément la zone à irradier. Il est également déterminé la quantité de composé radioactif à utiliser ainsi que le temps d'irradiation précis pour détruire la tumeur.

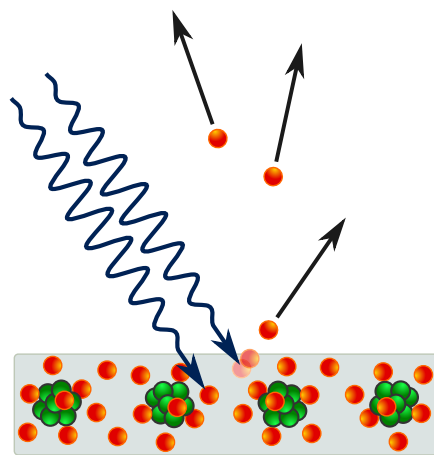
De nos jours, l'utilisation du césium 137 n'est pas automatique pour cette technique. Afin de détruire une tumeur mais ne pas avoir d'effets trop importants à long terme, il est nécessaire d'utiliser un composé radioactif de demi-vie appropriée : certains patients auront besoin d'une dose d'irradiation sur quelques semaines ou plusieurs mois, et parfois à vie [21]. Le césium 137 est utilisé dans les cas les plus longs car sa demi vie biologique est d'environ 100 jours (ne pas confondre avec la demi-vie nucléaire, voir partie 4.2.2). Autrement, on utilise l'iode-131 d'une demi-vie de 8 jours pour les cancers de la thyroïde notamment ou encore l'iode-125 d'une demi-vie de 59 jours pour les cancers de la prostate.

Quelques précautions sont à prendre post-implantation, mais globalement les effets secondaires de la curiethérapie sont rares et peu importants [21].

### 3.4. L'effet photoélectrique

Une des propriétés intéressantes du césium est qu'il est le moins électronégatif du tableau périodique (voir partie 2.3). En d'autres termes, il attire très peu les électrons et les perd donc facilement pour devenir un cation. Les alcalins en général partagent cette caractéristique.

Lors de l'action de la lumière sur le métal, les photons apportent une énergie  $h\nu$  qui peut être suffisante à l'émission d'un électron, c'est ce qu'on appelle l'effet photoélectrique (Figure 16). Moins le métal est électronégatif, plus l'énergie nécessaire à l'émission d'un photon doit être faible. Ainsi, le césium est un élément de choix pour observer cet effet.



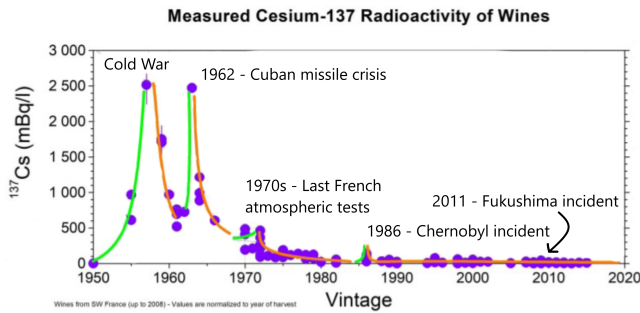
**Fig. 16** Effet photoélectrique. Les électrons sont en rouge et les protons en vert. Une émission de photon, en bleu, arrivant sur le métal apporte une énergie  $h\nu$  [22].

Les applications à cet effet sont de deux types :

- effet photoélectrique externe : c'est ce qu'on observe sur le schéma (Figure 16). Les photons vont induire l'émission d'électrons du matériau. On utilisera cet effet dans les photo-multiplieurs.
- effet photoélectrique interne : c'est l'effet le plus généralement utilisé. L'action de la lumière sur le matériau modifie sa conductivité grâce à l'excitation d'un électron, le faisant passer de la bande de valence à la bande de conductivité. Un courant se crée, qui peut être utilisé ensuite. C'est le principe des cellules photovoltaïques [23] et des photodiodes.

### 3.5. Le césium, un grand œnologue

Bien que les incidents et accidents nucléaires de notre ère ont été désastreux en raison notamment de la présence de césium 137 dans l'atmosphère, certains y ont tiré un bénéfice. La présence de l'isotope 137 dans l'atmosphère permet en effet aujourd'hui une datation des vins avec une bonne précision sans avoir besoin d'ouvrir la bouteille. En récoltant un échantillon de l'atmosphère présent dans la bouteille à l'aide de fins détecteurs, il est possible d'obtenir la proportion en césium 137 par analyse des émissions de rayon gamma. On peut alors remonter à l'âge de la bouteille (Figure 17).



**Fig. 17** Rayonnement due au césium 137 dans les bouteille de vin en fonction de leur date de mise en bouchon [24].

Une méthode de datation du vin était nécessaire face à la croissance de faux vins millésimés. Le césium 137 est un choix adapté à cette application car sa demi-vie d'environ 30 ans (voir partie 2.4.3) est une période courte mais cohérente avec la datation des vins. Cette méthode a pour limite évidente que les vins doivent dater d'avant les incidents nucléaires à l'origine de la présence de césium dans l'atmosphère [24].

#### 4. L'IMPACT DU CÉSIMUM 137 SUR L'ENVIRONNEMENT

##### 4.1. Étude des zones irradiées au césium 137

À la suite d'incidents nucléaires, d'explosions de bombes atomiques ou via des rejets de centrales nucléaires, de plus en plus grandes quantités de césium 137 et de césium 134 sont libérées dans l'atmosphère et dans l'eau. La contamination des sols va s'effectuer par la retombée atmosphérique et via les cours d'eau. Cependant, le césium ne migre que très peu à travers le sol (Tableau 2) et ne va donc pas pénétrer au-delà des 40 cm, se concentrant sur les premiers 20 cm du sol [25].

Type de sol	Géologie	Taux de migration (cm/an)
Chromic Cambisol	mo	0.725
Chromic Cambisol	mu	0.7125
Stagno-gleyic Cambisol	mo	0.750
Stagno-gleyic Cambisol	mu	0.325
Stagno-gleyic Cambisol	sm	0.250
Stagno-gleyic Cambisol	ru	0.375
Dystric Cambisol	sm	0.4375
Dystric Cambisol	ru	0.608
Orthic Luvisol	mo	0.700
Gleyic Luvisol	mu	0.625
Luvic Arenosol	sm	0.500

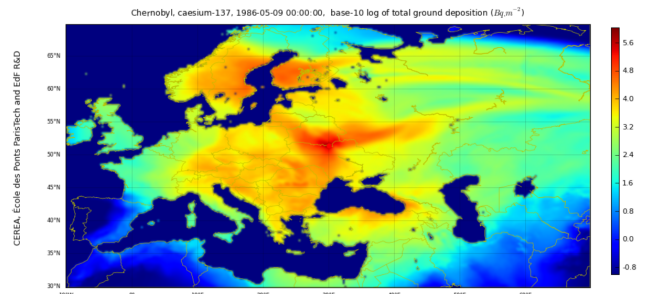
**Tab. 2** Taux de migration du césium 137 selon le type de sol dans les forêts de la Sarre [25]. (mo : Muschelkalk supérieur ; mu : Muschelkalk inférieur ; sm : Buntsandstein moyen ; ru : couches rouges du Permien)

Concernant les émissions atmosphériques dues aux explosions, la dispersion du césium dépend essentiellement de la taille des particules formées. Ainsi dans le cas de

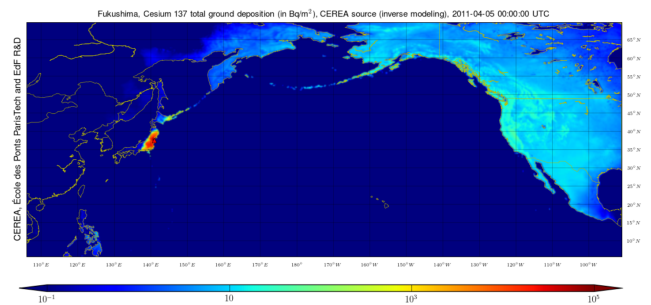
l'accident nucléaire de Tchernobyl, les particules de césium libérées dans l'air avaient une taille allant de 0,1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ . Ces particules ont donc une très grande volatilité et ont pu se disperser dans l'atmosphère eurasiatique. De plus, le césium pur en contact avec l'air va réagir et former des oxydes comme  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  ou encore  $\text{Cs}_2\text{O}_3$ .

La contamination des eaux est également sujette à des variations dues aux conditions météorologiques, environnementales et chimiques (teneur en sel, en potassium, etc.). De manière générale, le césium va réagir avec l'eau pour former des ions  $\text{Cs}^+$  (voir partie 2.3) qui vont alors se complexer avec les sédiments en suspension dans l'eau [26].

En prenant en compte l'ensemble des paramètres météorologiques et environnementaux, il est possible de simuler les retombés en césium 137 après les accidents nucléaires de Tchernobyl (Figure 18). Des retombés radioactifs se retrouvent dans toute l'Europe si bien que l'on retrouve des champignons contaminés au césium 137 jusqu'en Pologne.



**Fig. 18** Simulation des dépôts de césium 137 en Europe à la suite de l'accident nucléaire de Tchernobyl [27].



**Fig. 19** Simulation des dépôts de césium 137 à la suite de l'accident nucléaire de Fukushima [27].

Ces simulations peuvent être confrontées aux observations effectuées à la suite de ces accidents. On retrouve bien des répartitions similaires en Europe (Figure 20).

De même à la suite de l'accident nucléaire de Fukushima, de nombreuses simulations ont été effectuées afin de déterminer l'étendue de la contamination. On remarque alors une forte contamination des sols japonais à la suite de cet accident, le reste des dépôts se répartissant dans l'océan pacifique (Figure 19).

Ces simulations correspondent bien aux données relevées sur le terrain à la suite de l'accident (Figure 21). On remarque là aussi une très forte contamination du sol japonais bien que les mesures restent difficiles à effectuer.

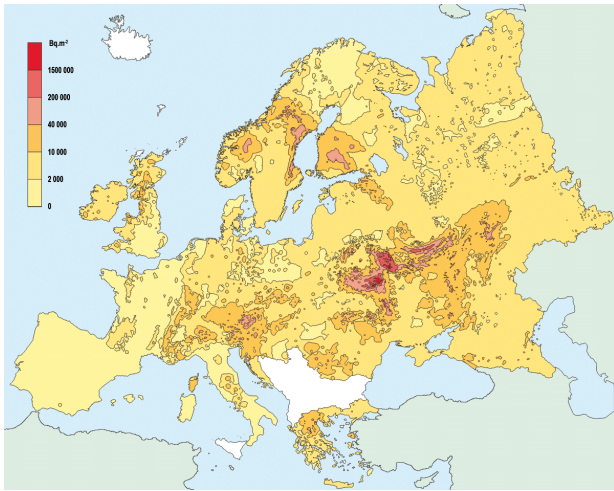


Fig. 20 Répartition des dépôts de  $^{137}\text{Cs}$  en Europe dû à Tchernobyl [28].

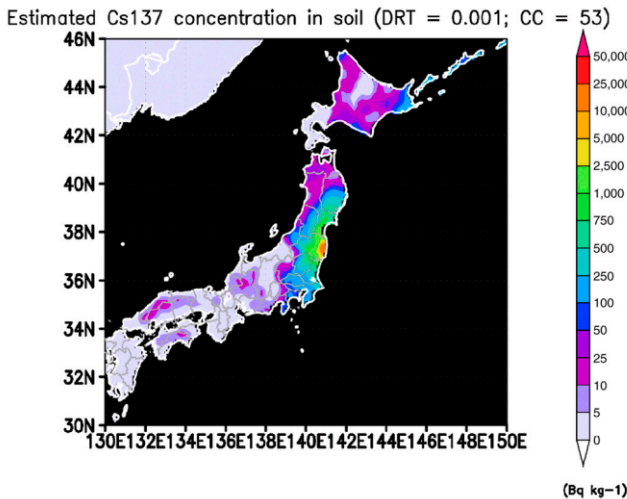
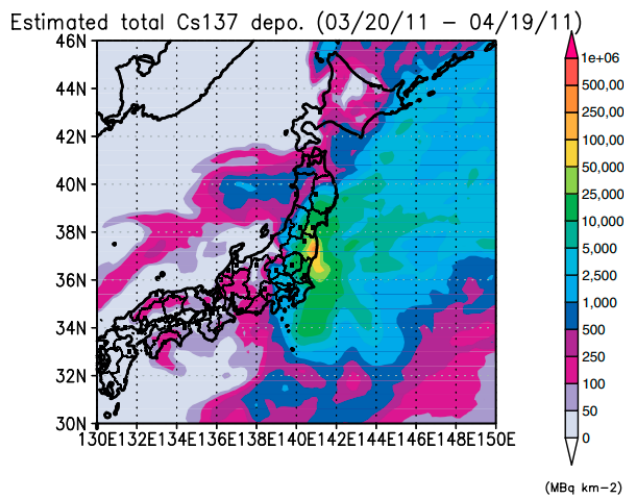


Fig. 21 En bas, concentration de césium 137 suite à l'accident de Fukushima-Daiichi entre le 20 mars et le 19 avril. En haut, dépôts de césium 137 issue de l'accident de Fukushima-Daiichi entre le 20 mars et le 19 avril [29].

## 4.2. Impact biologique du césium 137

### 4.2.1. Impact environnemental de la contamination au césium 137

La contamination de l'environnement au césium 137 est l'une des principales sources de son absorption par l'organisme humain, notamment via l'alimentation. En effet, le césium va être absorbé par les végétaux et de manière bien plus significative au sein des champignons. Les espèces végétales et les champignons absorbent le césium par le sol et de manière très importante via le système foliaire. Cette assimilation est due à l'analogie du potassium avec le césium. Le reste de la plante va alors être contaminée. On retrouve des concentrations de césium relativement élevées au sein de l'ensemble des aliments des zones contaminées par l'accident de Tchernobyl. Les populations vont alors être contaminées, en particulier via des champignons (à l'origine de 96% de la contamination humaine) et du lait (à l'origine de 3% de la contamination) [11].

Le bois de chauffage est également contaminé par le césium, qui se retrouve libéré dans l'atmosphère lorsqu'il est brûlé [30]. Cette contamination est corroborée par des modèles numériques de simulation et de prédiction de l'absorption du césium 137 par une forêt [31] menées à Fukushima.

Il est noté que dans la contamination de l'eau se répercute sur les poissons de manière inégale : les poissons d'eau douce sont plus contaminés que ceux d'eau de mer en raison de la plus faible teneur en potassium de l'eau douce que de l'eau salé [26].



Composé	DL 50 (en mg/kg)	Indice de toxicité
Trioxyde de chrome [32]	52 à 175	3 = modérément toxique
Arsenic [33]	763	4 = légèrement toxique
Composés minéraux mercuriques [34]	10 à 40	2 = hautement toxique
Composés minéraux mercureux [34]	150 à 200	3 = modérément toxique
Plomb [35]	450	3 = modérément toxique
Césium 133 [11]	800 à 2000	4 = légèrement toxique

Tab. 3 DL<sub>50</sub> pour différents composés connus pour leur toxicité

#### 4.2.2. Impact sur la santé et potentiel traitement à l'intoxication au césium 137

La forte similarité des propriétés chimiques entre le césium et le potassium conduit à des comportements biochimiques très similaires.

Le césium est assimilé par le corps au sein du réseau sanguin de manière analogue au potassium, notamment via une rapide absorption au niveau du système gastro-intestinal. L'inhalation de césium conduit elle aussi à une forte assimilation de ce dernier. Une fois absorbé, le césium se répartit dans l'ensemble des tissus de l'organisme se concentre au niveau de la rate, l'aorte, les glandes surrénales et le foie. En cas de grossesse, il se retrouve également dans le placenta et peut contaminer le fœtus [11].

Cependant le césium stable reste assez peu toxique chimiquement, avec une dose létale médiane chez l'animal allant de 800 à 2000 mg·kg<sup>-1</sup> (Table 3), variant selon les sels considérés. Ces valeurs correspondent à une toxicité de 4 sur l'échelle de Hodge et Sterner, soit un composé légèrement toxique [11].

Le césium 137 quant à lui présente un réel danger pour la santé, même à faible dose. Une fois ingéré, il va être éliminé en majorité par l'urine (86% du césium ingéré) et par les selles (14% du césium ingéré). Cette élimination n'est cependant pas linéaire : 6% de la charge corporelle est éliminé le premier jour et le reste l'est de manière bien plus lente [11]. La demi-vie biologique correspond au temps au bout duquel la moitié d'une substance absorbé par un organisme vivant est éliminée. On l'estime pour le césium 137 aux alentours de 100 jours, légèrement plus courte chez la femme et l'enfant [36].

Il est alors source d'irradiations  $\beta$  et  $\gamma$  qui détériorent profondément le métabolisme. A forte dose il provoque une chute de la fertilité, un endommagement du foie et du système digestif, des lésions cérébrales, des troubles de la minéralisation osseuse (pouvant être à l'origine d'ostéoporose) ou encore des insuffisances médullaires, qui se caractérisent par une insuffisance de la moelle osseuse à produire suffisamment de cellules sanguines pour compenser les pertes. A faible dose il reste également nocif, pouvant provoquer une insuffisance immunitaire, des complications au niveau de la grossesse, des cancers du rein, des

cystites chroniques ou encore des troubles neurologiques ou de l'hypertension [11].

L'un des seuls traitements actuellement utilisés face à une contamination au césium est le bleu de Prusse [11], notamment dans le Radiogardase®, si bien que le bleu de Prusse fait parti de la liste des médicaments essentiels de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).

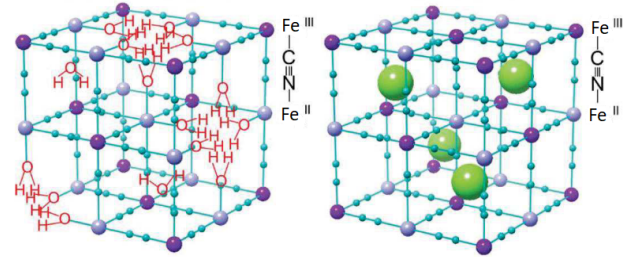


Fig. 22 Maille cristalline du bleu de Prusse insoluble à gauche et soluble à droite - les ligands cyanure sont représentés au niveau des liaisons (atome bleu) et le contre ion potassium en vert [37].

Le bleu de Prusse (BP) est un composé chimique ayant pour formules chimiques  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (composé qui est dit insoluble) et  $\text{KFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ . Le mode d'action du BP se base sur son réseau cristallin. Il a une maille cubique à face centrée de paramètre de maille  $a = 10,17 \text{ \AA}$  (composé qui est dit soluble) avec une alternance d'atomes de fer et de ligands cyanure [37] (Figure 22).

La décorporation (traitement permettant de diminuer la concentration en radionucléides dans le corps) s'effectue dans le cas du composé soluble via un phénomène de physisorption, les ions  $\text{Cs}^+$  prenant la place des ions  $\text{K}^+$ . Pour le cas du composé insoluble, on assiste à une absorption chimique du cation  $\text{Cs}^+$  via les molécules d'eau qui vont alors libérer un proton (Figure 23).

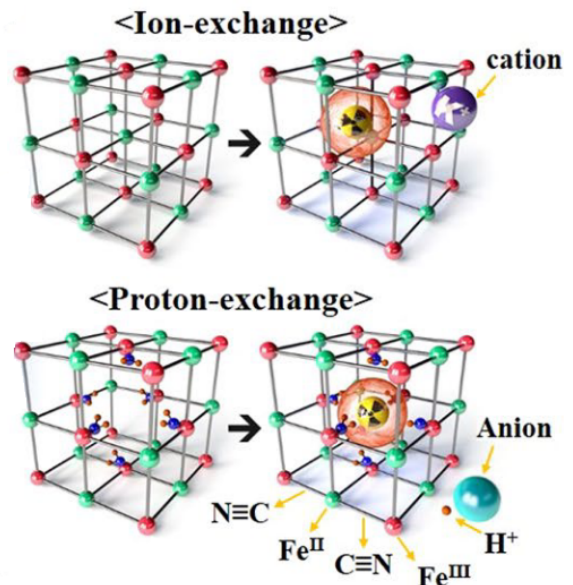


Fig. 23 Méthode d'absorption du césium (sous forme ionique) par le bleu de Prusse soluble en haut et insoluble en bas - l'ion  $\text{Cs}^+$  est symbolisé via le pictogramme danger nucléaire, l'ion  $\text{K}^+$  est en violet [37].

On remarque cependant que le mode par échange de proton est celui qui prédomine dans l'organisme. On mesure également que dans le cas de la physisorption, le pH influence grandement l'absorption en césium : plus le pH est haut, plus le BP absorbe de césium. De même, l'humidité influence aussi l'absorption : plus le BP contient de l'eau, plus celui-ci absorbe de césium [38].

Un autre traitement utilisé est la pectine (ce fut le cas notamment à Tchernobyl) mais son efficacité est bien moindre et les études sur son sujet ne font pas consensus. Ainsi à ce jour seul le bleu de Prusse est utilisé afin de décorporer le césium 137 mais plusieurs recherches portent sur l'utilisation de nanomatériaux potentiellement organiques [11].

## 5. CONCLUSION

Le césium est un élément aux multiples applications dans divers domaines sans pour autant avoir un rôle majeur. L'exploitation du césium est alors très peu développée à travers le monde et les réserves suffisent aujourd'hui pour encore des milliers d'années. La pluralité des isotopes du césium, notamment le césium 137, élargissent les domaines d'application malgré leur dangerosité. Le lien du césium avec la définition de la seconde comme unité fixe en fait cependant un élément important et incontournable. De même que son utilisation dans de nombreux gisements de forages pour l'ingénierie des sols et des boues, et ses applications en biologie et en médecine. Sa compatibilité avec l'effet photoélectrique le rend intéressant pour les énergies de l'avenir, ouvrant de nombreux champs de recherche.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont permis d'écrire cet article scientifique. En premier lieu toute l'équipe d'enseignement de l'UE "Chimie Inorganique" : Mme. Albela Belen et M. Bonneviot Laurent pour nous avoir suivi tout au long de ce semestre pour l'écriture de l'article, la mise en forme d'un poster scientifique et d'une présentation pédagogique auprès d'un public plus jeune. Nous remercions également M. Secordel Bruno pour ses cours théoriques sur la chimie des matériaux et les couleurs, et M. Vérot Martin pour son cours sur le tableau périodique des éléments.

Enfin, nous voulons remercier l'équipe du JPCE qui a été attentive à toutes nos questions sur la mise en forme d'un article scientifique dans leur journal.

## RÉFÉRENCES

- (1) KIRCHHOFF, M. G.; BUNSEN, R. *1861 et 1862* **1858**, 62 et 64, 452–486 et 257–311.
- (2) Cesium. 2014, <https://www.chemicool.com/elements/cesium.html> (visité le 17/03/2022).
- (3) BUTTERMAN, W. C.; BROOKS, W. E.; REESE, R. G. *Cesium*; Open-File Report 2004-1432, Series : Open-File Report ; United States Geological Survey, 2005.
- (4) GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A., *Chemistry of the Elements*, 2nd, 1997.
- (5) Faits intéressants sur les éléments de césium, fr, 2019, <https://www.greelane.com/fr/science-technologie-math%C3%A9matiques/science/cesium-element-facts-606517> (visité le 01/04/2022).
- (6) Césium, fr, Page Version ID : 188200892, 2021, <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=C%C3%A9sium&oldid=188200892> (visité le 18/03/2022).
- (7) ANJA STEINMETZ *Catalysts Cesium*; rapp. tech.; Chemetall GmbH.
- (8) Isotopes du césium, fr, Page Version ID : 178813762, 2021, [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Isotopes\\_du\\_c%C3%A9sium&oldid=178813762](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Isotopes_du_c%C3%A9sium&oldid=178813762) (visité le 18/03/2022).
- (9) HENRY, E. A. **1975**, 203–256.
- (10) Césium 137, fr, Page Version ID : 191989272, 2022, [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=C%C3%A9sium\\_137&oldid=191989272](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=C%C3%A9sium_137&oldid=191989272) (visité le 18/03/2022).
- (11) LESTAEVEL, P.; RACINE, R.; BENSOUSSAN, H.; ROUAS, C.; GUEGUEN, Y.; DUBLINEAU, I.; BERTHO, J. -.; GOURMELON, P.; JOURDAIN, J. -.; SOUIDI, M. *Médecine Nucléaire* **2010**, 34 (2), 108–118.
- (12) *TREIZIÈME CONFERENCE GENERALE DES POIDS ET DES MESURES*; rapp. tech. 13; Bureau international des poids et des mesures, 1968, p. 103.
- (13) CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES CANADA Qu'est-ce qu'une horloge à césium?, fra, Last Modified : 2020-01-09, 2020, <https://nrc.canada.ca/fr/certifications-evaluations-normes/heure-officielle-canada/quest-ce-quune-horloge-cesium> (visité le 11/02/2022).
- (14) LOMBARDI, M.; HEAVNER, T.; JEFFERTS, S. *NCSLI Measure: The Journal of Measurement Science* **2007**, 2, 74–89.
- (15) JEFFERTS, S.; MEEKHOF, D.; SHIRLEY, J.; PARKER, T.; LEVI, F. in 1999; t. 1, 12–15 vol.1.
- (16) À quoi servent les boues de forage?, en, <http://www.plastechplus.ca/nouvelles/a-quoi-servent-les-boues-de-forage.aspx> (visité le 03/03/2022).
- (17) BENTON, W.; TURNER, J. *Drilling Contractor* **2000**, 38–41.
- (18) SINOMINE SPECIALTY FLUIDS.
- (19) Les centrifugations, 2001, <http://acces.ens-lyon.fr/biotic//biomol/techgen/html/centrifu.htm#schema1> (visité le 21/03/2022).

- (20) Curiethérapie - Autorité de Sureté Nucléaire (ASN), fr-FR, <https://www.asn.fr/espace-professionnels/activites-medicales/curietherapie> (visité le 12/03/2022).
- (21) Curiethérapie : principe et déroulement - Ooreka, <https://cancer.ooreka.fr/comprendre/curietherapie> (visité le 12/03/2022).
- (22) PONOR Photoelectric effect in a solid : ultra-violet light ejects electrons from a crystal. 2020, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Photoelectric\\_effect\\_in\\_a\\_solid\\_-\\_diagram.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Photoelectric_effect_in_a_solid_-_diagram.svg) (visité le 12/02/2022).
- (23) Cellule photoélectrique, fr, Page Version ID : 193749847, 2022, [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Cellule\\_photo%C3%A9lectrique&oldid=193749847](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Cellule_photo%C3%A9lectrique&oldid=193749847) (visité le 20/05/2022).
- (24) PRAVIKOFF, M. S.; HUBERT, P. *arXiv:1807.04340 [physics]* **2018**, arXiv : 1807.04340.
- (25) KASTENHOLZ, U.; KUBINIOK, J.; KUNKEL, R. **2001**, 8 (3), 189-201.
- (26) WILLIAMS, M.; D. WOHLERS, D.; CITRA, M.; L. DIAMOND, G.; G. SWARTS, S. *Toxicological profile for Cesium*; rapp. tech.; Atlanta : U.S. Department of Health et Human Services, Public Health Service, 2004.
- (27) Fukushima | Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique, <https://www.cerea-lab.fr/outils/fukushima> (visité le 18/03/2022).
- (28) Impacts de l'accident de Tchernobyl en France et en Europe, [https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations\\_nucleaires/Les\\_accidents\\_nucleaires/accident-tchernobyl-1986/2016-Tchernobyl-30ans-apres/Pages/5-Tchernobyl-2016-30ans-apres-accident-France-Europe-impacts.aspx?dId=ada576fc-1ec2-49b1-b334-97849bd77933&dwId=03246cb4-dd5d-45d9-b328-dc12f9086a4f#.YjReDHpKhPY](https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les_accidents_nucleaires/accident-tchernobyl-1986/2016-Tchernobyl-30ans-apres/Pages/5-Tchernobyl-2016-30ans-apres-accident-France-Europe-impacts.aspx?dId=ada576fc-1ec2-49b1-b334-97849bd77933&dwId=03246cb4-dd5d-45d9-b328-dc12f9086a4f#.YjReDHpKhPY) (visité le 18/03/2022).
- (29) YASUNARI, T. J.; STOHL, A.; HAYANO, R. S.; BURKHART, J. F.; ECKHARDT, S.; YASUNARI, T. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, 108 (49), Publisher : Proceedings of the National Academy of Sciences, 19530-19534.
- (30) HASHIMOTO, S.; IMAMURA, N.; KAWANISHI, A.; KOMATSU, M.; OHASHI, S.; NISHINA, K.; KANEKO, S.; SHAW, G.; THIRY, Y. *Scientific Data* **2020**, 7 (1), Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group, 431.
- (31) SHURYAK, I. *Journal of Environmental Radioactivity* **2022**, 241, 106772.
- (32) BAVOUX, C.; CARABIN, N.; JARGOT, D.; LAFON, D.; MARC, F.; MIRAVAL, F.; PILLIÈRE, F.; ROBERT, S. *Trioxyde de chrome*; Fiche 1; INRS, p. 10.
- (33) Arsenic, fr, Page Version ID : 192765238, 2022, <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Arsenic&oldid=192765238> (visité le 01/06/2022).
- (34) FALCY, M.; JARGOT, D.; LA ROCCA, B.; PILLIÈRE, F.; ROBERT, S.; SERRE, P.; SIMONNARD, A. *Mercuré et composés minéraux*; Fiche 55; INRS, p. 16.
- (35) *Masse d'équilibrage en plomb*; Fiche; Plombco Inc., 2018.
- (36) ADLER, D. Le césium dans le monde vivant, <https://www.unige.ch/fapse/SSE/teachers/giordan/gerirad/didactics/cesium1.html> (visité le 18/03/2022).
- (37) LEE, I.; KIM, S.-H.; RETHINASABAPATHY, M.; HALDORAI, Y.; LEE, G.-W.; CHOE, S. R.; JANG, S.-C.; KANG, S.-M.; HAN, Y.-K.; ROH, C.; CHO, W.-S.; HUH, Y. S. *Scientific Reports* **2018**, 8 (1), 4540.
- (38) FAUSTINO, P. J. *et al.* *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2008**, 47 (1), 114-125.