

LE CÉSIIUM

de l'environnement à l'Homme

COORDINATEURS

DANIEL ROBEAU, FRANÇOIS DABURON ET HENRI MÉTIVIER



LE CÉSIUM

de l'environnement à l'Homme

COORDINATEURS

DANIEL ROBEAU, FRANÇOIS DABURON ET HENRI MÉTIVIER



7, avenue du Hoggar
Parc d'Activités de Courtabœuf
91944 Les Ulis cedex A, France

Collection IPSN coordonnée par Henri Métivier

Derniers ouvrages parus

Le tritium – de l'environnement à l'Homme

Yves Belot, Monique Roy, Henri Métivier, Coordinateurs.

Radionuclides in the oceans – Inputs and inventories

Pierre Guéguéniat, Pierre Germain, Henri Métivier, Coordinators.

Le Radon – de l'environnement à l'Homme

Henri Métivier, Marie-Christine Robé, Coordinateurs.

Les installations nucléaires et l'environnement – Méthode d'évaluation de l'impact radioécologique et dosimétrique

Luc Foulquier, Françoise Bretheau, Coordinateurs.

Les retombées en France de l'accident de Tchernobyl – Conséquences radioécologiques et dosimétriques

Auteurs : Philippe Renaud, Karine Beaugelin, Henri Maubert, Philippe Ledenvic

Calliope – Un outil pédagogique en dosimétrie interne (cédérom)

Auteurs : B. Le Guen, Ph. Bérard, P.N. Lirsac, M.L. Perrin, M.-M. Bé, J.L. Malarbet, B. Gibert, M. Roy, H. Métivier

ICRP – Historique, politiques, méthodes de la CIPR

J.-C. Nénot, H. Métivier, Coordinateurs.

Ouvrage à paraître

Catastrophes et accidents nucléaires dans l'ex-Union soviétique

D. Robeau, Coordinateur.

Liste complète en fin d'ouvrage.

ISBN : 2-86883-471-X

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2000

Préface

Le césium attire l'attention de tous par un de ses isotopes : ^{137}C (de période courte : 30 ans) très toxique qui intervient dans les rejets et accidents nucléaires et par un autre, ^{135}C (de très longue période : 2,9 milliards d'années) qui justifie les soins méticuleux portés aux stockages de déchets.

Si le césium est présent dans les roches au sein des micas lépidolithes et utilisé par l'industrie des images (photographie, télévision), il est essentiellement produit lors de réactions à usage militaire, énergétique et accessoirement médical.

Les auteurs de ce travail répertorient les quantités de césium dans des sites industriels aménagés, dans les tissus animaux et végétaux, et dans les différentes enveloppes terrestres (sol, eaux, atmosphère). Pour ce faire, les résultats des essais militaires atmosphériques et les accidents de centrales civiles, en particuliers celui de Tchernobyl, sont présentés avec un luxe de détails rarement atteint dans des exposés concis.

Le passage d'un milieu à un autre, toujours crucial et délicat à établir est particulièrement soigné, il aboutit dans la chaîne alimentaire ; l'influence des contaminations des animaux de rente est mise en évidence. Bien évidemment toute l'analyse devait converger vers la description des effets physiologiques rendue possible grâce à une dosimétrie aujourd'hui bien établie.

La répartition du césium sur la planète résultant essentiellement d'activités anthropiques contrôlées et d'accidents liés aux engins, les causes d'accidents, les moyens de les éviter et les actions à entreprendre lorsqu'ils ont lieu sont décrits ; les législations mises en place sont explicitées.

Le césium est toujours évoqué dès que l'on aborde le nucléaire, cet ouvrage est très attendu. Sachons gré aux auteurs tous spécialistes reconnus d'avoir réussi à réunir une telle information d'une telle qualité et d'avoir su l'organiser avec talent et efficacité. Les données exposées s'élargissent beaucoup hors du cadre français et montrent, pour qui sait, où trouver les sources. Le monde du nucléaire n'est pas aussi secret qu'il y paraît : les auteurs nous guident pour y accéder à travers de multiples exemples de données.

Jean Dercourt
Secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Sommaire

Partie 1 Caractéristiques du césium

1. Propriétés physiques et chimiques du césium	3
1. État naturel	4
2. Propriétés physiques	5
3. Propriétés nucléaires et radioactives	6
4. Propriétés chimiques	8
5. Données analytiques	10
6. Utilisations	10
2. Inventaire des sources de césium	13
1. Césium produit dans les réacteurs nucléaires	13
2. Le césium dans l'étape du retraitement du combustible	16
3. Le césium dans les centres de stockage de la Manche et de l'Aube	21
4. Césium produit pour la fabrication de sources scellées	23
5. Inventaire du césium produit par les essais atmosphériques et souterrains d'armes nucléaires	25
3. Mesure du césium chez l'homme et chez les grands animaux domestiques	27
1. L'homme	28
2. Les grands animaux domestiques	38

Partie 2 Le césium dans l'environnement

4. Atmosphère	49
1. Matériels et méthodes	50
2. Résultats	52
3. Discussion	59

5. Sols et végétaux	63
1. Le césium dans l'environnement terrestre	63
2. Le césium dans les sols	64
3. Le césium dans les végétaux terrestres	74
6. Milieu forestier	93
1. Interception du dépôt	94
2. Translocation et transfert au sol	95
3. Présence du césium dans le sol	96
4. Champignons	97
5. Baies	100
6. Gibier	100
7. Homme	103
7. Milieux aquatiques	111
1. Spéciation du césium dans l'environnement aquatique	112
2. Incorporation dans les composantes biologiques des écosystèmes aquatiques	113
3. Modélisation de la contamination des chaînes trophiques aquatiques ..	122
8. Milieux marins	127
1. Comportement du césium dans le milieu marin	127
2. La Manche	130
3. La mer d'Irlande	133
4. La mer du Nord	136
5. L'entrée du chenal de Norvège	136
6. La mer Baltique	138
7. L'océan Arctique	140
8. La Méditerranée	144
9. La mer Noire	146
10. L'océan Atlantique	147
11. L'océan Pacifique	148
9. Chaîne alimentaire	151
1. Moyens d'étude du transit métabolique du césium	151
2. Transit métabolique du césium chez les ruminants	154
3. Modification de l'absorption et de l'excrétion	162
4. Transfert aux produits animaux	171

Partie 3
Dosimétrie et effets biologiques

10. Dosimétrie des expositions aux isotopes radioactifs du césium	189
1. Rappel de quelques définitions	189
2. Exposition externe	194
3. Exposition interne	205
11. Effets biologiques du césium	215
1. Aspect expérimental	216
2. Contamination humaine	225

Partie 4
Gestion de la contamination par le césium

12. Gestion des situations accidentelles	235
1. Phases de contamination	235
2. Actions palliatives pour les productions agricoles	237
3. Actions palliatives pour les animaux de rente	241
4. Exemples d'actions palliatives	242
5. Coûts des actions palliatives et modélisation	243
13. Niveaux d'intervention et d'action relatifs au césium	247
1. Réglementation internationale	247
2. Réglementation de l'Union européenne	248
3. Réglementation dans l'ex-URSS et dans les trois républiques	249
14. Impact du césium après l'accident de Tchernobyl	251
1. Dépôts de ^{137}Cs dans l'ex-URSS	251
2. Dépôts de césium dans les pays de l'Europe de l'Est	254
3. Dépôts de césium dans les pays de l'Europe de l'Ouest	255
4. Dépôts de césium en France	256
5. Marquage des produits	258
6. Impact sanitaire dû au césium en Union soviétique	261
7. Impact sanitaire dû au césium en France	262
15. Séparation du césium avant entreposage ou stockage des déchets nucléaires	263
1. Les dicarbollides	264
2. Éthers couronne	267
3. Calix[4]arènes	272

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

PARTIE 1

Caractéristiques du césium

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

1

Propriétés physiques et chimiques du césium

H. Métivier¹ et S. Lorthioir¹

Le césium en tant que tel est un élément aujourd'hui peu étudié, si ce n'est au travers de deux de ses isotopes radioactifs, le ^{137}Cs , redouté en cas d'accident nucléaire du fait de sa radiotoxicité, et le ^{135}Cs dont la longue période ($3 \cdot 10^6$ ans) et la relative mobilité rendent le stockage problématique.

Dans ce premier chapitre, nous nous efforcerons de décrire principalement les propriétés de l'élément césium.

Le césium, Cs, de numéro atomique 55, est le 45^e élément le plus abondant de la croûte terrestre, en moyenne 2,6 g par tonne métrique, (3 g dans l'écorce terrestre, 3 à $5 \cdot 10^{-4}$ g dans l'eau de mer). Il existe de manière dispersée dans les roches, les sols et les argiles.

Il fut découvert en 1860 dans l'eau minérale de Durckheim en Allemagne, par Robert Wilhelm Bunsen et Gustav Robert Kirchhoff, par spectroscopie d'émission de sa raie bleue à laquelle il doit son nom tiré du latin *caesium*, bleu du ciel. Pour l'étude des composés du césium, Kirchhoff et Bunsen durent évaporer 40 m^3 d'eau de Durckheim, transformer l'ensemble des alcalins du résidu en carbonates et les reprendre par l'alcool qui dissout surtout le carbonate de césium. Ce fut, avec le rubidium, les premiers éléments découverts par spectroscopie, dans les eaux minérales, par les deux mêmes savants. Les sels de césium ne furent pas réduits en métal avant 1882 par Setterberg, une fois décrit les réactions d'électrolyse par Volta. Ils ne trouvèrent aucune utilité avant que le césium ne serve de revêtement aux filaments de tungstène pour la fabrication des lampes électriques dès les années 1920. Aujourd'hui, son extrême réactivité en limite toujours les applications et le marché du césium est si faible qu'il est difficile de trouver des statistiques fiables sur sa production, sa consommation, et ses flux commerciaux.

¹ IPSN, Institut de protection et de sûreté nucléaire, BP 6, 92265 Fontenay-aux-Roses Cedex, France.

1. État naturel

Le rubidium et le césium se retrouvent ensemble, en faibles proportions, dans les roches riches en silice et en alumine renfermant du potassium et du lithium et utilisées de ce fait, comme minerai de lithium. Leur aspect leur a fait donner le nom de lépidolithes, c'est-à-dire « pierre en écaille » ; elles appartiennent à la même famille que les micas. Leur composition moyenne, pour un échantillon bien cristallisé est : SiO_2 50, Al_2O_3 28, K_2O 11 à 12, Li_2O 5 à 6, H_2O 1 à 2, F 5 à 8. Le potassium est parfois remplacé par du rubidium et du césium dont l'ensemble ne dépasse que rarement 1 %. La formule théorique du silicoaluminate hydraté de césium est $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{26} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La pollucite, silicoaluminate de césium et de lithium, découvert par Breithaupt, dans l'île d'Elbe vers 1850, avant que le césium ne fut connu, renferme jusqu'à 34 % de césium (Cs_2O). Il n'y a pourtant jamais eu de gisement de pollucite dans cette île mais seulement de rares échantillons du minéral dispersés dans une carrière de granit. On retrouva le même phénomène (25 à 32 %) dans les granits de Kalbino au Kazakhstan oriental.

L'une des sources de césium la plus riche du monde se trouve à Bernic Lake dans le Manitoba (Canada) où l'on recense environ 300 000 tonnes de pollucite dont le contenu en césium est proche de 20 %. On en trouve également en Afrique, en Suède et dans l'ex Union Soviétique. On trouve également du césium dans la morganite qui est un béryl coloré en rose ou lilas.

Certaines eaux minérales renferment du rubidium et du césium, généralement en moindre proportion. Citons en premier lieu celles de la région rhénane dans lesquelles Kirchoff et Bunsen les ont découverts ; la teneur des deux métaux est faible, de l'ordre de 1 à $3 \cdot 10^{-4}$ g de Rb_2O ou Cs_2O par litre.

Dans l'eau de mer la concentration en césium est de 0,3 à 0,5 $\mu\text{g l}^{-1}$.

L'accumulation dans certaines plantes de rubidium et de césium indique que ces métaux alcalins, généralement qualifiés de rares, sont présents dans beaucoup de terres arables. La teneur en césium est comprise entre 0,2 et 0,5 mg par kg de terre sèche, elle peut atteindre exceptionnellement 15 à 25 mg de césium par kg pour des terres reposant sur un sol granitique.

Dans le règne végétal, il n'est pas surprenant de trouver du césium dans toutes les plantes où il y a du potassium. Une récolte de betterave, particulièrement connue pour son aptitude à puiser le potassium, enlève au sol environ 0,5 kg de césium par hectare. Chez les plantes cryptogames, on trouve en moyenne 23 mg de césium par kg de plante sèche. Les champignons sont les plantes les plus riches en césium.

Chez l'homme, on estime à 1,5 mg le contenu en césium du corps entier, l'apport journalier est estimé à 10 μg . Sa concentration dans le sang est en moyenne de 3,8 $\mu\text{g l}^{-1}$. Sa répartition dans l'organisme est plus hétérogène que celle du potassium. Ainsi la concentration dans l'aorte est 4,5 fois plus

forte que dans le muscle alors que pour le potassium elle est deux fois plus faible, comme le montre le tableau 1.I.

Tableau 1.I. Concentrations relatives du césium et du potassium stables dans les divers tissus et organes, en prenant pour référence la concentration du muscle strié.

	césium	potassium
Muscle	1	1
Aorte	4,5	0,5
Surrénales	2,3	0,3
Foie	2	1
Rate	2	
Poumons	1,3	0,7
Reins	1,1	0,7
Testicules	1	0,7
Ovaires	0,5	0,5
Cerveau	0,1	1
Jéjunum	0,06	0,6
Colon	0,03	0,4

Le césium est considéré comme non toxique ; toutefois pour l'hydroxyde, il est recommandé de ne pas dépasser 2 mg m^{-3} d'air sur les lieux de travail.

2. Propriétés physiques

Le césium métallique est brillant, blanc argent ou doré selon les sources, mou et ductible. Il possède le point de fusion le plus bas de la famille des alcalins. Avec le gallium et le mercure, il est l'un des rares métaux liquides à température proche de l'ambiante. Ses constantes physiques usuelles sont portées dans le tableau 1.II.

Tableau 1.II. Constantes physiques du césium.

Poids moléculaire (g mol ⁻¹)	132,9054
Densité à 18 °C (g cm ⁻³)	1,873
Point de fusion (°C)	28,5
Point d'ébullition (°C)	678,4
Chaleur de fusion (cal g ⁻¹)	3,913
(kJ mol ⁻¹)	2,09
Chaleur de vaporisation (cal g ⁻¹)	146
(kJ mol ⁻¹)	65,90
Dureté Mohs	2 à 2,9
Rayon ionique de Cs ⁺	1,60 Å
Rayon covalent	2,35 Å
Configuration électronique	2-8-18-18-8-1
Degrés d'oxydation	+1
Structure cristalline du métal	cubique
Section efficace de capture de neutrons thermiques (barns)	29

3. Propriétés nucléaires et radioactives

Le césium est constitué de 31 isotopes, plus que tout autre élément, dont la masse varie de 114 à 145. Ceux-ci sont tous radioactifs à l'exception du seul isotope stable, l'isotope 133. La fission de l'uranium 235 dans un réacteur donne de nombreux produits de fission ; les plus abondants ont des masses comprises entre 85 et 105 d'une part et 130 et 150 d'autre part. Les isotopes radioactifs du césium formés dans le combustible sont des produits de fission (¹³⁷Cs, ¹³⁸Cs, ¹³⁶Cs) ou de capture neutronique sur le ¹³³Cs stable (¹³⁴Cs) (voir chapitre 2). Leurs propriétés radioactives sont regroupées dans le tableau 1.III.

Tableau 1.III. Isotopes du césium et propriétés radioactives.

Isotope	Période (T 1/2)	Type de désintégration
116	3,9 s	β^+ , CE ¹
117	8 s	β^+ , CE
118	16 s	EC (86 %), β^+ (14 %)
119	38 s	β^+ , CE
120	1 min	β^+ , CE
121	2,06 min	β^+ , CE
122	21 s	β^+ , CE
123	6 min	β^+ , CE
124	31 s	β^+ (92 %), CE (8 %)
125	45 min	CE (61 %), β^+ (39 %)
126	1,6 min	β^+ (82 %), CE (18 %)
127	6,2 h	CE (95,5 %), β^+ (3,5 %)
128	3 min	β^+ (61 %), CE (39 %)
129	31 h	CE
130	30 min	CE (98,4), β^+
131	9,7 j	CE
132	6,4 j	CE (96,5 %), β^- (2 %), β^+ (1,5 %)
133	Stable	
134 ^m	3,1 h	TI ²
134	2,2 an	β^-
135	2,9 10 ⁶ an	β^-
136 ^m	19 s	TI
136	13,2 j	β^-
137	30,2 an	β^-
138 ^m	2,9 min	β^- (25 %), TI
138	32,2 min	β^-
139	9,3 min	β^-
140	1,06 min	β^-
141	24,9 s	β^-
142	1,69 s	β^-
143	1,78 s	β^-
144	1,0 s	β^-
145	0,58 s	β^-
146	0,34 s	β^-

¹ CE : capture électronique.² TI : transition isomérique.

4. Propriétés chimiques

Le césium appartient à la famille des alcalins, ${}^3\text{Li}$, ${}^{11}\text{Na}$, ${}^{19}\text{K}$, ${}^{37}\text{Rb}$, ${}^{55}\text{Cs}$ et ${}^{87}\text{Fr}$. Parce que le rubidium et le césium ont des propriétés physiques et chimiques très similaires, ils sont usuellement décrits ensemble.

Chimiquement, le césium a un seul degré d'oxydation correspondant à l'ion M^+ , aucun autre cation n'est connu ni attendu. C'est l'élément le plus électropositif du tableau périodique des éléments (0,79, dans l'échelle de Pauling) et il possède le potentiel d'ionisation le plus faible à l'exception du francium.

Le césium liquide versé dans l'air produit une flamme superficielle qui s'éteint tout de suite. Il réagit violemment avec l'eau, avec formation d'hydrogène. Il réagit également avec la glace à des températures au-dessus de $-116\text{ }^\circ\text{C}$. Comme il réagit fortement avec l'oxygène, il doit être conservé en l'absence d'air. Il réduit l'acide carbonique et les gaz oxygénés à diverses températures et se combine à l'oxyde de carbone. Il est difficile d'éviter la carbonatation pendant sa préparation. Tous les verres usuels sont attaqués par la vapeur de césium. L'hydroxyde de césium, la plus forte de toutes les bases, réagit également avec le verre. Le césium est soluble dans l'alcool éthylique.

Dans la famille des alcalins, ion ammonium inclus, le rayon ionique cristallin augmente dans l'ordre suivant :



L'ordre des rayons ioniques hydratés est inversé par rapport à celui des rayons ioniques cristallins et la sphère de coordination dans l'eau sera de 4 pour Li et Na et probablement de 6 pour Rb et Cs. Bien que le rayon cristallographique augmente, le rayon hydraté décroît car les forces électrostatiques opèrent au-delà de la première sphère de coordination pour les premiers (Tab. 1.IV).

Tableau 1.IV. Rayons ioniques des éléments alcalins
(d'après F.A. Cotton et G. Wilkinson, 1980).

	Rayon cristallin (Å)	Rayon hydraté approximatif (Å)
Li^+	0,86	3,4
Na^+	1,12	2,76
K^+	1,44	2,32
Rb^+	1,58	2,28
Cs^+	1,84	2,28

Tous les alcalins sont rapidement solubles dans l'ammoniac liquide. Le césium l'est le plus ; il ne faut que 2,34 moles de NH_3 (39,8 g) pour dissoudre 1 mole de césium (132,9 g) alors qu'il faut 5,37 moles pour dissoudre 1 mole de sodium.

Les métaux alcalins forment une grande variété de composés binaires avec l'oxygène. Le césium en forme 9 allant de Cs_7O à CsO_3 . Lorsque le métal brûle à l'air, la forme prédominante dépend de l'alcalin ; la forme superoxyde MO_2 prédomine pour le rubidium et le césium. Le superoxyde de rubidium est de couleur brune, celui de césium est orange. Les ozonides MO_3 sont préparés par actions de l'ozone sur la poudre anhydre MOH à basse température, puis extraction par l'ammoniac liquide.

Plusieurs hydrates sont formés avec les alcalins les plus lourds. Les points de fusion des hydroxydes sont plus faibles que ceux des chlorures, 272°C pour CsOH , et décroît avec l'hydratation, $2,5^\circ\text{C}$ pour $\text{CsOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $-5,5^\circ\text{C}$ pour le trihydrate.

Le principal composé avec les halogènes est le chlorure. Il forme également un iodure CsI cristallisant dans le système cubique qui est transparent à la lumière infrarouge jusqu'à $54\ \mu\text{m}$ et dont l'utilisation est largement répandue pour la détection des rayonnements γ , ainsi que des polyiodures CsI_7 et CsI_9 . L'ion Cs^+ a un rayon de $1,69\ \text{\AA}$, c'est le plus volumineux des ions métalliques. Cette taille impose à tous les halogénures de césium la structure cubique centrée, au moins à la température ordinaire, exception faite pour le fluorure qui présente la structure cubique face centrée. L'ion césium peut, par sa taille, être entouré de 8 ions Cl^- alors que le sodium ne sera entouré que de 6 ions Cl^- . Les perchlorates et hexachloroplatinates de potassium, de rubidium et de césium sont plutôt insolubles dans l'eau et virtuellement insolubles dans l'éthanol.

Les alcalins forment une grande variété de composés avec les carbonates. Le carbonate Cs_2CO_3 est très soluble alors que le CsHCO_3 l'est peu.

Les nitrates de métaux alcalins peuvent être préparés par action directe de l'acide nitrique sur l'hydroxyde ou le carbonate.

On connaît six sulfures définis de soufre et de césium et huit combinaisons avec le phosphore.

La stabilité des complexes de coordination diminue du lithium au césium, bien que l'ordre puisse être inversé pour les hexacyanoferrates en solution.

Le césium peut être extrait d'une solution aqueuse par la 1,1,1-trifluoro-3-(2 thényl)acétone (TTA) dans le $\text{Me}\cdot\text{NO}_2$ -hydrocarbure.

Les polyéthers macrocycliques, appelés éther-couronnes, synthétisés par le prix Nobel C.J. Pedersen, ont révolutionné la chimie de la complexation des alcalins. La stabilité du complexe est dépendante du nombre et de la disposition géométrique des atomes d'oxygène de l'éther et plus particulièrement de la taille et de la forme des polyèdres que peuvent former le complexant et le cation.

L'autre famille de molécules est celle des ligands polydentés macrobicycliques, les cryptates, développés par un autre prix Nobel, J.M. Lehn, qui peuvent extraire les alcalins avec une grande affinité. Par exemple le cryptate 222 retient bien K^+ mais non Li^+ et Na^+ trop petit, ni Rb^+ et Cs^+ trop grands.

Le césium forme des complexes stables avec les calix[4]arènes couronne-6 en conformation 1,3 alternée pouvant être extrait par extraction liquide-liquide quel que soit le pH du milieu étudié. Ces propriétés sont utilisées pour la séparation du césium radioactif des autres radionucléides dans le programme français de traitement des déchets radioactifs.

5. Données analytiques

La chimie analytique du césium stable est compliquée par la similarité de ses propriétés avec les autres alcalins et plus spécialement du rubidium. On peut l'isoler des alcalins en utilisant des techniques d'échanges d'ions, hexacyanoferrates, phosphate de zirconium molybdophosphonate ou tungstophosphonate d'ammonium ou d'extraction liquide-liquide à l'aide de dialkyl calix[4]arène. L'absorption atomique permet de doser le césium stable à un niveau de $0,15 \mu\text{g ml}^{-1}$.

6. Utilisations

Il a fallu attendre les années 1920 pour voir une utilisation du césium comme revêtement du tungstène dans les lampes à filament. Aujourd'hui, il n'y a pas de marché officiel du césium car il n'y a pas de réel commerce. En 1996 le prix proposé pour 1 gramme de césium de pureté à 99,98 %, livré en ampoule, était d'environ 40 dollars US.

Le césium est facilement ionisé par la lumière visible ou par les UV. Il est donc utilisé dans les cellules photoélectriques et les photocathodes sous forme d'alliage avec l'argent. Dans les caméras de télévision, il sert à former une image électronique et on lui doit l'image lumineuse de nos postes de télévision. Pour sa grande affinité avec l'oxygène, il est utilisé comme piège dans les tubes électroniques.

Le métal a trouvé des applications récentes dans les systèmes à propulsion électrostatique et électromagnétique qui peuvent être utilisés pour l'exploration spatiale éloignée vers la planète Mars par exemple. Il peut également servir à convertir directement de l'énergie thermique en électricité par effet thermo-ionique et magnétohydrodynamique.

Les cristaux d'iodure de césium activés au thallium, sont largement répandus dans les détecteurs de rayonnement γ pour leurs propriétés scintillantes sous l'effet des rayonnements ionisants et de transparence,

- Hill C., Dozol J.F., Lamare V., Rouquette H., Eymard S., Tournois B., Vicens J., Asfari Z., Bressot C., Ungaro R., Casnati A. (1994) « Nuclear waste treatment by means of supported liquid membranes containing calix-crown compounds », *J. Incl. Phenom.*, **19**, 399-408.
- Hill C., Dozol J.F., Rouquette H., Eymard S., Tournois B. (1996) « Study of the Stability of some Supported Liquid Membranes », *J. Membrane Sci.*, **114**, 73.
- IAEA, International Atomic Energy Agency (1993) « Feasibility of separation and utilization of cesium and strontium from high level liquid waste », Technical Reports Series n° 356 (IAEA, Vienna).
- Ikeda A., Shinkai S. (1992) « Unusually high ionophoricity of 1,3-alternate-calixarenes : pi-donor participation in the complexation of cations ? », *Tetrahedron Lett.*, 7385-7388.
- Ikeda A., Tsuzuki H., Shinkai S. (1994) « X-ray crystallographic studies of a 1,3 alternate-calixarene. Na⁺ complex. Is the cation-pi interaction operative between the benzene rings and Na⁺ ? », *Tetrahedron Lett.*, **33** (48), 8417-8420.
- Izatt R.M., Christensen J.J., Hawkins R.T. (1984) Recovery of Cesium, Patent number 4,477,377 October 16, 1984.
- Izatt R.M., Lamb J.D., Hawkins R.T., Brown P.R., Izatt S.R., Christensen J.J. (1983) « Selective M⁺-H⁺ coupled transport of cations through a liquid membrane by macrocyclic calixarene ligands », *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1782-1785.
- Izatt S.R., Hawkins R.T., Christensen J.J., Izatt R.M. (1985) « Cation transport from multiple alkali cation mixtures using a liquid membrane system containing a series of calixarene carriers », *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 63-66.
- Kim J.S., Cho M.H., Yu I.Y., Pang J.H., Kim E.T., Suh I.H., Oh M.R., Ra D.Y., Cho N.S. (1997a) « Calix[4]arene dibenzocrown ethers as cesium ionophore », *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18** (6), 677-680.
- Kim J.S., Ohki A., Cho M.H., Kim J.K., Ra D.Y., Cho N.M., Bartsch R.A., Lee K.W., Oh W.Z. (1997b) « Complexation and conformational flexibility of calix[4]arene dibenzocrown ethers », *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18** (9), 1014-1017.
- Kim J.S., Pang J.H., Suh I.H., Kim D.W. (1998a) « Calix[4]arene dibenzocrown ethers as cesium ionophore », *Synth. Commun.*, **28** (4), 677.
- Kim J.S., Yu I.Y., Pang J.H., Kim J.K., Lee Y.I., Lee K.W., Oh W.Z. (1998b) « New calix[4]arene dibenzocrown ethers for selective sensing of cesium ion in an aqueous environment », *Microchem. J.*, **58** (2), 225-235.
- Kim J.S., Pang J.H., Yu I.Y., Lee W.K., Suh I.H., Kim J.K., Cho M.H., Kim E.T., Ra D.Y. (1999) *Perkin Trans.* **2** (15), 837-846.
- Kinard W.F., McDowell W.J. (1981) « Crown ethers as size-selective synergists in solvent extraction systems : a new selectivity parameter », *J. Inorg. Nucl.*, **43**, 2947-2953.
- Kinard W.F., McDowell W.J., Schoun R.R. (1980) « Studies of the size-selective extraction of alkali metal ions by the synergistic extraction system,

- crown ether-di (2-ethylhexyl)phosphoric acid-benzene », *Sep. Sci. Technol.*, **15** (4), 1013-1024.
- Kumar A., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. (1998) « Extraction of cesium-137 from nitric acid medium in the presence of macrocyclic polyethers », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **229**, 169-172.
- Kumar A., Mohapatra P.K., Pathak P.N., Manchanda V.K. (1997) « Dicyclohexano 18 crown 6 in butanol-octanol mixture : A promising extractant of Sr (II) from nitric acid medium », *Talanta*, **45**, 387-395.
- Kyrs M., Kadlecova L., Rais J., Selucky P., Tepy J., Galkin B., Lyubstev R.I., Rovnyi S.J., Romanovskii V.N., Tichonov N.S., Shishkin D.N. (1977) 4th symp. On reprocessing of irradiated nuclear fuel (Karlovy Vary, Czechoslovakia) p. 246.
- Lamare V., Dozol J.F., Fuangfwasdi S., Arnaud-Neu F., Thuery P., Nierlich M., Asfari Z., Vicens J. (1999) « A new calix[4]arene-bis (crown ether) derivative displaying an improved caesium over sodium selectivity : molecular dynamics and experimental investigation of alkali-metal ion complexation », *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 271.
- Lin Z., Zhongqun L., Wenjun C., Shaojin C. (1996) « Removing Cs from nuclear waste liquid by crown ether and heteropoly acid: Simulated tests », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **205**, 49.
- McDowell W.J., Case G.N., Aldrup D.W. (1983) « Investigation of ion-size-selective synergism in solvent extraction », *Sep. Sci. Technol.*, **18** (14-15), 1483-1507.
- McDowell W.J., Moyer B.A., Case G.N., Case F.I. (1986) « Selectivity in solvent extraction of metal ions by organic exchangers synergized by macrocycles : Factors relating to macrocycle size and structure », *Solv. Extr. Ion Exch.*, **4** (2), 217-236.
- McDowell W.J. (1988) « Crown ethers as solvent extraction reagents: Where do we stand? » *Sep. Sci. Technol.*, **23** (12-13), 1251-1268.
- McDowell W.J., Case G.N., Mc Donough J.A., Bartsch R.A. (1992) « Selective extraction of cesium from acidic nitrate solutions with didodecyl-naphthalenesulfonic acid synergized with bis (*tert*-butylbenzo)-21-crown-7 », *Anal. Chem.*, **64**, 3013-3017.
- Miller R.L., Pinkerton A.B., Hurlburt P.K. (1995b) 209th ACS national meeting (Washington DC, American Chemical Society 2088), 823.
- Miller R.L., Pinkerton A.B., Hurlburt P.K., Abney K.D. (1995a) « Extraction of cesium and strontium into hydrocarbon solvents using tetra-C-alkyl cobalt dicarbollide », *Solv. Extr. Ion Exch.*, **13** (5), 813-827.
- Miller R.L., Pinkerton A.B., Abney K.D., Kinkead S.A. (1997) Preparation and use of tetra-alkylcobalt dicarbollide for extraction of cesium and strontium into hydrocarbon solvents, U. S. patent document 5,603,074, Feb. 11 1997.
- Moyer B.A., Deng Y., Sun Y., Sachleben R.A. (1997) « Extraction of cesium nitrate from concentrated sodium nitrate solutions with 21-crown-7