

ÉVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES MÉLANGES D'AÉROSOLS D'OXYDES DE SODIUM ET DE PLUTONIUM

H. MÉTIVIER

(Manuscrit reçu le 30 septembre 1974)

RÉSUMÉ

L'industrialisation de réacteurs surrégénérateurs employant le sodium fondu comme réfrigérant pose de nouveaux problèmes aux biologistes intéressés par la toxicité du plutonium.

La forme chimique la plus probable sous laquelle peut se trouver le plutonium mélangé au sodium après un accident éventuel sera une forme oxydée Pu VI ou Pu VII soluble au niveau pulmonaire.

Ceci implique de nouvelles études toxicologiques afin de préciser si des risques nouveaux peuvent apparaître après de telles contaminations.

ABSTRACT

The industrial development of molten sodium cooled fast breeders is raising new problems to the biologists interested in plutonium toxicity. In the event of an accident, the chemical form the most likely to be found for plutonium associated to sodium shall be an oxidised form Pu VI or Pu VII, which is soluble at the the pulmonary level.

L'emploi du sodium dans les réfrigérants de réacteurs surrégénérateurs conduit à imaginer divers risques d'accidents, certains non radioactifs, tel l'accident de la Centrale Nucléaire de Shevtchenko [1], d'autres pouvant avoir des conséquences radiologiques tel un accident survenant lors d'une rupture des gaines de protection, conduisant à un mélange du combustible (Pu) et du réfrigérant (Na) avec incendie au contact de l'air. Des auteurs anglais [2] ont signalé une modification de la solubilité au niveau pulmonaire du plutonium lorsqu'il est associé au sodium (la solubilité étant maximale lorsque le rapport Pu/Na atteint la valeur 1/20). La forme chimique sous laquelle se trouve alors le plutonium est donc directement posée avant toute étude de la biologie de l'élément après accident.

La grande pyrophoricité du sodium n'est plus à décrire. Rappelons ici les principaux produits d'oxydation.

Commissariat à l'Energie Atomique, Département de Protection, Section de Pathologie et de Toxicologie Expérimentale, B.P. 61, 92120 Montrouge.

Le sodium [3] s'il est à une trentaine de degrés au-dessus de son point de fusion s'enflamme spontanément au contact de l'air ; la combustion vive fournit un mélange d'oxyde Na_2O et de peroxyde Na_2O_2 . La présence de gaz carbonique conduira à la formation de carbonate de sodium qui restera comme impurété dans le mélange d'oxyde tout comme une faible partie du sodium dissous dans ce mélange. Dès 150°C et en présence d'oxygène, l'oxydation pourra se poursuivre pour donner principalement un peroxyde, cette réaction sera d'autant plus rapide que la pression en oxygène sera grande. Vers 300°C , dans l'air, l'oxydation du sodium conduira à la formation du seul peroxyde qui renfermera toutefois une faible proportion d'oxyde Na_2O . Signalons enfin, qu'en faisant couler du sodium liquide sur une surface chauffée à $450\text{--}550^\circ\text{C}$ on a formation en présence d'air de peroxyde Na_2O_2 .

Les oxydes de sodium sont des réactifs énergiques [3] ; la réaction avec l'eau est violente, et vers 300°C l'oxyde réagit avec l'oxyde de carbone pour former un carbonate. Le peroxyde de sodium réagit sur de nombreux oxydes pour donner par chauffage des composés définis : NaTiO_4 à partir de TiO_2 , Na_2UO_4 à partir d' UO_2 et Na_4SiO_4 à partir de la silice [3].

Les oxydes de plutonium et de sodium réagissent entre 300°C et $1\ 200^\circ\text{C}$ dans un simple courant d'air ou d'oxygène pour donner principalement un oxyde mixte très stable Na_4PuO_5 . Selon certains auteurs, il résiste assez bien à l'hydrolyse dans l'air humide [5]. Comme avec les autres métaux alcalins et alcalino-terreux, le plutonium n'est alors que sous un degré d'oxydation élevé (V), (VI) [6] ou (VII) [7]. Toutefois il n'est pas possible d'identifier dans ces composés les groupes PuO_2^+ , PuO_2^{2+} et éventuellement PuO_5^{3-} caractéristiques de ces états de valences en solution.

Na_4PuO_5 sous forme α (violet foncé) chauffé à 500°C , donne soit $\text{Na}_4\text{PuO}_5 \beta$ (brun clair), soit Na_6PuO_6 (s'il y a excès d'oxyde de sodium) qui tous deux conduiront vers 900°C à Na_3PuO_4 qui se dissocie en oxyde élémentaire PuO_2 vers $1\ 000^\circ$ [5]. Na_4PuO_5 est soluble dans l'eau et dans $\text{HCl N}/10$. Na_6PuO_6 (noir) est stable entre 500°C et 750°C , il se dissout dans l'eau pour former Pu VI + Pu VII, mélange identifié par électrochimie [8]. Si la dissolution se fait dans peu d'eau, on obtient une pâte noire qui par nouvelle addition d'eau conduira également à la formation d'une solution verte [7]. Cette solution deviendra jaune par formation de Pu VI si l'on abaisse le pH. Dans HCl 1N la dissolution conduit à une solution jaune (Pu VI) avec dégagement quantitatif d'hydrogène correspondant à la réaction $\text{Pu VII} \rightarrow \text{Pu VI}$ [7]. L'identification de Pu VII dans les produits de dissolution de l'oxyde ne fait que confirmer la présence de Pu VII à l'état solide, tout comme l'étude des oxydes mixtes obtenus avec le lithium. En effet, avec l'oxyde de lithium Li_2O et dans des conditions similaires ($370\text{--}400^\circ\text{C}$) C. KELLER [9] signale la formation de l'oxyde mixte Li_5PuO_6 où le plutonium est à l'état heptavalent. Ce composé donnant des solutions vertes de PuO_5^{3-} instables qui évoluent rapidement en une solution de coloration jaune [9, 5]. Des auteurs Russes [10] ont réussi à isoler les composés Li_5PuO_6 et $\text{Ba}_3(\text{PuO}_5)_2$ à partir de solutions aqueuses de pluto-

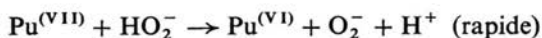
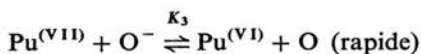
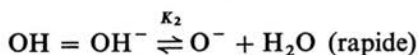
nium heptavalent. La structure de ces oxydes mixtes de plutonium est analogue à celle des états heptavalents du Np, Tc, Re et I.

En solution aqueuse le plutonium heptavalent est obtenu en milieu fortement alcalin (NaOH) 1 à 10 N [10] et en présence d'oxydants qui devront être d'autant moins forts que la concentration en soude sera élevée. Ces conditions sont réunies lors de l'hydrolyse des oxydes mixtes Na/Pu. L'état heptavalent (bleu noir) est instable, il est très facilement réduit en Pu (VI) lorsque le pH diminue. Si l'hydroxyde amphotère $\text{NpO}_2(\text{OH})_3$ a pu être facilement isolé [11] il n'a pas encore été obtenu de précipité de $\text{PuO}_2(\text{OH})_3$ ni de solutions contenant PuO_2^{3+} .

En solution aqueuse le plutonium heptavalent est sous forme PuO_5^{3-} dont le groupement de base de sa structure est PuO_2^{3+} , membre de la série homologue $\text{PuO}_2^{n+} : \text{PuO}_2 - \text{PuO}_2^+ - \text{PuO}_2^{2+} - \text{PuO}_2^{3+}$.

N.N. KROT et coll. envisagent également l'existence d'une forme octavalente PuO_6^{4-} dérivé de l'hydroxyde $\text{PuO}_2(\text{OH})_4$. Enfin ils ont montré [11] que la forme heptavalente des transuraniens était plus hydrolysable que la forme hexavalente.

Alors que la présence de Pu VII est possible au niveau de la composition chimique de l'éventuel polluant et en particulier si la concentration en Na, donc en soude, est localement très grande, il n'en sera plus de même rapidement au niveau du pollué, car la caractéristique essentielle du Pu VII est son extrême instabilité en solution non fortement basique, avec réduction au contact de l'eau en Pu VI selon un mécanisme complexe décrit par Y.A. KOMKOV [12].



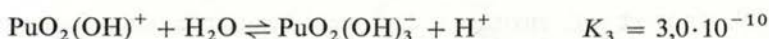
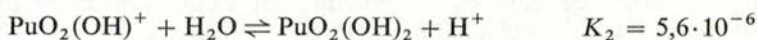
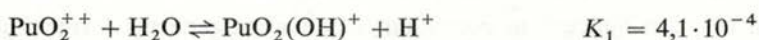
C'est donc la deuxième réaction qui dictera sa vitesse à l'ensemble. Elle est catalysée par la présence d'impuretés telles que Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , pour des concentrations de l'ordre de $1 \cdot 10^{-6}$ M.

Nous serons donc finalement en présence principalement de plutonium hexavalent, puis éventuellement de plutonium pentavalent instable et sans

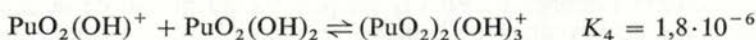
doute d'hydroxyde de plutonium tétravalent, mais celui-ci en très faibles proportions au moment même de l'accident.

Rappelons donc les mécanismes d'hydrolyse qui conditionnent grandement le devenir biologique de ces espèces ioniques :

— Pu (VI) : les données de la littérature sont à première vue très discordantes selon que l'on envisage la présence d'espèces monomériques ou pas. Comme nous l'avons remarqué pour le Pu (IV) [13], la dilution permettra de suivre l'hydrolyse du plutonium monomérique, les constantes sont alors [14] :



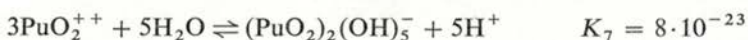
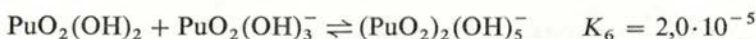
Avec une augmentation de la concentration, les deux réactions suivantes modifieront les domaines de stabilité des espèces hydrolysées :



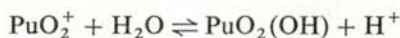
à laquelle correspond l'équation globale :



et



— Pu (V) : l'hydrolyse s'effectue selon la réaction :



avec pour K_h de l'ordre de $3 \cdot 10^{-10}$ [15]. Cet ion (Pu V) a été mis récemment en évidence en milieu alcalin (soude supérieure ou égale à 2 M) [8], la réaction $\text{Pu (V)} \rightleftharpoons \text{Pu (VI)}$ se faisant très rapidement).

En milieu alcalin, seuls seront donc présents les états d'oxydation V, VI, VII. Ils donnent des complexes hydroxylés solubles d'autant plus stables que la concentration en alcali est grande. L'ion Pu (VI) sera le plus stable, l'ion Pu (VII), le plus fugace (oxydant plus énergique que le solvant). Il est donc logique de penser que c'est au devenir de ces trois espèces chimiques que nous aurons affaire lors d'inhalations de plutonium dans les conditions ci-dessus imaginées.

Un deuxième accident imaginable est celui qui a fait l'objet d'études en laboratoire [16] : l'infiltration de sodium fondu dans le combustible

La réaction oxyde-sodium donne alors lieu à la formation de produits moins denses que le combustible d'origine, ce qui entraîne une déformation suivie d'une rupture de la gaine, d'autant plus rapide que sa température sera élevée. S'il y a ensuite formation d'aérosols, la forme dispersée ne sera plus une forme insoluble PuO_2 , mais un plutonate Na_2PuO_3 où la « valence » du plutonium sera, à l'équilibre, voisine de 3,4, c'est-à-dire où le plutonium trivalent sera prépondérant.

Rappelons le mécanisme d'hydrolyse de cette forme réduite du plutonium (Pu III) : $\text{Pu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuOH}^{2+} + \text{H}^+$ avec un K_h de l'ordre de $7,5 \cdot 10^{-8}$ ($\text{p}K_h = 7,22$). En milieu fortement alcalin, $\text{Pu}(\text{OH})_3$ sera rapidement oxydé en $\text{Pu}(\text{OH})_4$ ou en PuO_2 au contact de l'air. Nous avons vu plus haut ce qu'il peut résulter du comportement du plutonium en milieux aqueux fortement alcalin qu'on est en droit d'attendre lors d'une telle inhalation.

En définitive, il apparaît que lors d'une « aérosolisation » des mélanges envisagés ci-dessus où l'uranium a volontairement été oublié, la probabilité de rencontrer une forme soluble de plutonium est grande, malgré l'utilisation de PuO_2 comme combustible. Des études toxicologiques nouvelles devront donc être entreprises afin de préciser les caractéristiques de ces types de contamination.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] VERGUESE D. — L'accident de la centrale nucléaire de Shevtchenko en URSS. *Le Monde*, 17 avril 1974, p. 17.
- [2] SMITH H., BRIGHTWELL J., STATHER J. — Communication personnelle.
- [3] PASCAL P. — Nouveau traité de Chimie Minérale. Tome II. 1^{er} fascicule. Masson, Paris, 1966, pp. 243-279.
- [4] PASCAL P. — Nouveau traité de Chimie Minérale. Tome XV. 3^e fascicule. Masson Paris 1962, pp. 535 et 740.
- [5] PASCAL P. — Nouveau traité de Chimie Minérale. Tome XV. 5^e fascicule. Masson Paris 1970, p. 448.
- [6] KELLER C. — The Chemistry of the Transuranium Elements. Ed. Verlag Chemie GmbH 1971, p. 387.
- [7] BOESCH A. — Communication personnelle.
- [8] BOURGES J. — Thèse 3^e cycle Paris VI, 1972.
- [9] KELLER C., SEIFFERT H. — *Ange. Chem. Internat.* Ed. 1969, 8, 279 ; *Ange. Chem.*, 1969, 81, 294.
- [10] KOMKOV Ju. A., KROT N.N., GEL'MAN A.D. — *Radiochimie* 1968, 10, 685-689.
- [11] KROT N.N., MEFOD'EVA M.P., GEL'MAN A.D. — *Radiochimie* 1968, 10, 694-698.
- [12] KOMKOV Yu. A., KROT N.N. — *Soviet Radiochemistry* 1970, 12, 206-209.
- [13] METVIER H., GUILLAUMONT R. — *Radiochem. Radioanal. Letters* 1972, 10, 2, 27-35.
- [14] MOSKVIN A.I., ZAITSEVA V.P. — *Soviet Radiochemistry* 1962, 4, 63-70.
- [15] KRAUS K.A., DAM J.R. — The Transuranium Elements. SEABORG G.T., KATZ J.J., NANNING W.M. NNES IV, 14 B. Eds, McGraw Hill Book Co, Yew York 1949.
- [16] HOUSSEAU M., MARIN J.F., ANSELIN F., DEAN G. — Etude des réactions entre le combustible (U, Pu)O₂ et le sodium. Symposium on fuel and fuel elements for fast reactor, Bruxelles 2-6 juillet 1973, CEA-CONF-2419 17 p.