Physico-chimie du plutonium*

H. METIVIER**

(Manuscrit reçu le 2 décembre 1983)

RÉSUMÉ

La physico-chimie du plutonium est rappelée ici en soulignant plus particulièrement une caractéristique essentielle en matière de protection : l'influence de la masse.

De ce point de vue, il est souligné que certaines études restent à entreprendre à l'échelle des traceurs pour mieux connaître le comportement mésologique et biologique du plutonium.

ABSTRACT

The physico-chemistry of plutonium is reviewed and one of the chief characteristics as regards protection is emphasized, viz. the effect of mass.

From this point of view, the review shows that further investigations should be undertaken at the tracer level for a better knowledge of the mesological and biological behaviour of plutonium.

La physico-chimie du plutonium a déjà fait l'objet, depuis sa découverte en 1940, de nombreuses publications faisant de cet élément l'un des mieux connus de la table périodique. Toute cette bibliographie a été compilée dans trois importants ouvrages [13, 27, 47] rédigés cependant il y a plus de dix années. Il ne sera pas proposé ici une nouvelle revue exhaustive, mais plutôt un rappel de la physico-chimie rencontrée au niveau des études de protection sanitaire tenant compte d'une caractéristique essentielle de la chimie du plutonium, l'influence de la masse. En effet, ce facteur conditionne grandement la chimie du plutonium en solution, expliquant ainsi la différence souvent observée entre le comportement du plutonium tant dans l'organisme que dans l'environnement et celui attendu par la connaissance de sa chimie à grande concentration, rencontrée en laboratoire ou en usine.

* Texte révisé de la communication présentée aux Journées d'études SFRP "Plutonium et radioprotection", Saclay, 1983.

** Commissariat à l'énergie atomique, IPSN, Département de protection sanitaire, Section de toxicologie et cancérologie expérimentale, Centre de Bruyères-le-Châtel, BP 12, 91680 Bruyères-le-Châtel.

ISOTOPES DU PLUTONIUM

Il existe quinze isotopes connus, dont les poids atomiques s'échelonnent entre 232 et 246. Les caractéristiques essentielles des principaux isotopes sont portées dans le tableau I. L'isotope 239, le plus abondant, est pratiquement toujours associé à l'isotope 240, sans pour autant qu'il en soit obligatoirement fait mention au niveau sanitaire. Leur activité spécifique peu différente autorise cette omission. Il n'en est pas de même pour l'isotope 238 qui présente une activité spécifique 280 fois plus grande que celle du ^{239}Pu . L'isotope 241 se distingue par son émission β , sa période courte et surtout par son produit de filiation ^{241}Am . Les isotopes 236 et 237 malheureusement peu disponibles en France, sont d'excellents marqueurs isotopiques, permettant soit de travailler plus facilement à des niveaux de concentration comparables à ceux susceptibles d'être rencontrés dans l'environnement (236), soit d'être détectés au niveau d'organismes entiers (237). L'isotope 242 permet de minimiser, dans les études de laboratoire, la radiolyse α .

TABLEAU I

Principaux isotopes du plutonium

Isotope	Période	Masse par curie*	Principaux rayonnements et énergie (en MeV)
236	2,85 a	1,88 mg	α 5,77 (69 %) - 5,72 (31 %)
237	45,6 j	24,8 mg*	β 0,218 (E max) 100 % γ Np X rays 0,060 5 % α 5,66 - 5,37 (0,0033 %)*
238	86,4 a	57,5 mg	α 5,50 (72 %) - 5,46 (28 %)
239	24390 a	16,28 g	α 5,16 (88 %) - 5,11 (11 %)
240	6580 a	4,41 g	α 5,17 (76 %) - 5,12 (24 %)
241	13,2 a	-	β 0,021 (E max) (99 %)
242	$3,79 \cdot 10^5$ a	256,2 g	α 4,90 (76 %) - 4,86 (24 %)

* Le curie reste, malgré son remplacement par le becquerel, une unité toujours très employée en France. Rappelons que $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$.

LE METAL

C'est un métal blanc argent, se transformant au contact de l'air en oxyde. Sa manipulation requiert une atmosphère inerte et sèche. Son point de fusion est bas (640 °C) mais son point d'ébullition est particulièrement élevé (3 330 °C). Il présente, enfin, un grand nombre de variétés allotropiques.

COMPOSES DU PLUTONIUM

De nombreux composés du plutonium existent à l'état solide, nous nous limiterons aux plus importants :

Oxydes

Il existe deux oxydes de plutonium Pu_2O_3 et PuO_2 , ainsi qu'un peroxyde. Le plus important est le dioxyde PuO_2 . Il est obtenu en chauffant sans précaution un sel d'acide volatil ; c'est la forme la plus stable.

Le dioxyde, PuO_2 , présente une inertie chimique qui en fait la forme générale de stockage du plutonium. Il est très difficilement soluble même dans les mélanges les plus corrosifs (HNO_3 - HF). Il est, en matière de protection, considéré comme élément insoluble, redouté car sous forme particulaire.

Cette insolubilité, largement prise en compte pour évaluer les risques pour les populations n'est, en fait, pas totalement absolue. La température d'obtention de l'oxyde joue un rôle essentiel dans cette caractéristique ; un oxyde obtenu à basse température sera plus soluble que celui produit à haute température [51]. A l'opposé, certains oxydes produits lors de la combustion du Pu à très haute température, et dont la stoechiométrie n'est pas vérifiée, pourrait par production de fines particules nanométriques redevenir relativement solubles dans des milieux peu agressifs [57]. Une théorie de la dissolution a été avancée : le recul des noyaux consécutifs à la désintégration alpha provoque une fragmentation progressive de la particule [17, 18]. Cette théorie prend en compte l'influence du diamètre et celle de la radioactivité spécifique ; $^{238}\text{PuO}_2$ est plus rapidement solubilisé dans un organisme que $^{239}\text{PuO}_2$. En suspension aqueuse, on observe que l'oxyde de ^{238}Pu cristallin devient par formation d'un oxyde amorphe et d'un polymère colloïdal hydraté plus soluble après un stockage long (2 à 3 ans) [52]. Pour $^{239}\text{PuO}_2$, le phénomène est différent puisque l'on observe seulement une dissolution au niveau de la surface particulaire [52].

Tant pour la protection sanitaire que pour l'étude de son comportement dans l'environnement, une bonne relation existe entre la solubilité chimique de l'oxyde et celle qui sera observée au niveau du dépôt. Elle peut être déterminée par un test de solubilité employant soit un mélange de composants simples, appelé simulateur sérique [26], soit HCl 0,1 N [41]. L'extrapolation des résultats obtenus est un facteur essentiel en radioprotection [32, 51].

Le plutonium contenu dans le mélange $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ est parfois relativement plus soluble que celui contenu dans PuO_2 seul. S'il y a formation de solution solide, ce phénomène est exalté, indiquant alors que le composant majeur (uranium) de la solution solide augmente la cinétique de dissolution de l'autre composant, représentée dans le tableau II par la somme de deux exponentielles [16]. Une observation récente a montré que le frittage à haute température (1 700 °C) du mélange $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ facilite grandement la dissolution des oxydes par la voie chimique classique [1].

TABLEAU II

Cinétique de dissolution par HNO_3 2M du plutonium contenu dans un oxyde, d'après EIDSON [16].

Opération	Température d'obtention de l'oxyde	Forme de la poudre	Dissolution*			
			A ₁ %	T _{1/2} jours	A ₂ %	T _{1/2} jours
malaxage	850	PuO_2	1	1,4	99	2 600
broyage	750	mélange $\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$	2	0,5	98	95
frittage	850	mélange $\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$	1	1,0	99	420
broyage	1 750	solution solide (U, Pu) $\text{O}_{1,96}$	20	1,6	80	72

* La cinétique de dissolution est représentée par la somme de deux exponentielles $A_{1,e} \cdot \lambda_1 t + A_{2,e} \cdot \lambda_2 t$.

PuO_2 , réfractaire, est facilement solubilisé lors d'un contact avec le sodium fondu. Sans apport d'oxygène, on obtiendra un composé à l'état de valence réduit ; en présence d'oxygène on obtiendra des composés de valence VI et VII parfaitement solubles [40].

Composés halogénés

Le plutonium réagit bien avec le fluor pour former des fluorures qui sont des composés importants dans l'élaboration du métal. PuF_3 et PuF_4 sont insolubles dans l'eau et les acides mais se dissolvent bien dans les solutions contenant Zr IV, Fe III et Al III qui forment des complexes stables avec les ions fluor. Il est décrit des sels doubles KPuF_4 et LiPuF_5 . Tout comme UF_6 , PuF_6 est un composé volatil particulièrement réactif.

D'autres composés solides, tels les phosphates et les oxalates, sont rencontrés couramment dans les procédés industriels.

CHIMIE EN SOLUTION

Le plutonium présente en solution cinq états de valence (de + 3 à + 7) dont quatre degrés principaux (+ 3 à + 6) auxquels correspondent en milieu acide non complexant les ions Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} . Tous

donnent des spectres assez caractéristiques permettant, lorsque la concentration est suffisante, des dosages spectrophotométriques aisés.

Les potentiels normaux apparents, E_0 , des différents couples oxydo-réducteurs sont dans HClO_4 1 M, acide peu complexant :

On remarque que les potentiels III/IV et V/VI sont très proches ; la coexistence de plusieurs degrés d'oxydation sera possible en solution. En milieu acide Pu IV et Pu V peuvent dismuter, Pu IV selon l'équation globale :

somme de deux réactions :

La constante d'équilibre de l'équation globale étant proportionnelle à $(\text{H}^+)^4$, il s'ensuit qu'une diminution de l'acidité favorisera la dismutation de Pu^{4+} tant que celui-ci ne sera pas hydrolysé. A l'inverse, la présence d'agent complexant stabilise la valence IV en modifiant les potentiels d'oxydoréduction. Le temps de demi-réaction pouvant être relié à la concentration globale du plutonium suivant une loi en $1/C$, les réactions de dismutation seront négligeables voire inexistantes à l'échelle des indicateurs ($10^{-7} - 10^{-8}$ M).

La dismutation de Pu V conduit rapidement à un mélange des 4 états de valence. Ensuite, les réactions d'hydrolyse du Pu^{4+} peuvent déplacer l'équilibre. Le domaine de stabilité de Pu V se situe entre pH 3 et 6, toutefois son existence en milieu alcalin a pu être mise en évidence [10].

L'équilibre entre les états de valence est influencé par la radiolyse de solutions, il est déplacé vers les états IV et III. Cette réaction est très importante lors du traitement des combustibles irradiés, elle devient très vite négligeable lorsque la concentration diminue.

Malgré ces réactions, il est possible de préparer un état de valence pur, les différentes réactions d'oxydoréduction nécessaires ont fait l'objet d'une récente revue [4].

Caractérisation des états de valence

La connaissance des états de valence est importante en protection. Elle permet la compréhension des phénomènes de transfert tant au niveau de l'environnement qu'au niveau de l'homme. Par exemple, pour les actinides en général, il est admis que la disponibilité pour les plantes suit l'ordre de valence $\text{V} > \text{VI} = \text{III} > \text{IV}$. Une faible quantité de Pu V dans l'environnement peut modifier considérablement les coefficients de distri-

bution. L'ion PuO_2^{2+} , tout comme l'ion PuO_2^{2+} , est par sa nature oxygénée plus soluble que Pu^{4+} . Par analogie avec Np V et U VI on peut s'attendre à une mobilité plus grande de ces états de valence.

Facile pour les solutions macroconcentrées, la caractérisation des états de valence du plutonium devient de plus en plus difficile pour les solutions microconcentrées. La détermination directe aux concentrations de l'environnement est souvent quasi impossible. La technique la plus couramment employée lorsque la spectrophotométrie échoue est la coprécipitation. En effet, la précipitation de LaF_3 entraîne le plutonium à la valence III et IV, la précipitation de phosphate de zirconium ou de bismuth entraîne la valence IV, celle de l'uranyl acétate la valence VI. Par ce jeu de coprécipitations, on peut déterminer la teneur en Pu III, jamais coprécipité seul. A très faible concentration, cette méthode devient plus aléatoire, il n'est pas sûr que la sélectivité des précipitations demeure. De plus, la mesure expérimentale peut introduire des erreurs vu l'état souvent métastable des états de valence. La précipitation au fluorure de praséodyme a été récemment proposée [5] sans pour autant que ce changement apparaisse déterminant.

L'extraction par solvant avec 0,5 M de thénoltrifluoroacétate (TTA) dans le xylène ou benzène est sélective de Pu IV et fréquemment employée [50].

Enfin, Swanson et Rai ont proposé pour des concentrations de plutonium de l'ordre de 10^{-6} – 10^{-7} M une réaction colorimétrique spécifique du Pu IV, au moyen du complexe Arsenazo III [60].

Grâce à ces différentes techniques, on a pu déterminer que le plutonium des grands lacs américains et de la mer d'Irlande étaient à l'état VI au niveau de l'eau, à l'état IV dans les sédiments [45]. La chloruration des eaux conduit à l'état VI [31]. A Eniwetok, le plutonium est à l'état V et VI dans les eaux du lagon [7]. Dans un environnement lacustre du Tennessee, Pu V a été observé en équilibre avec Pu IV [7].

Au vu de certaines observations, le réactif biologique pourrait être proposé comme réactif analytique ultime pour la détermination des états de valence. Ainsi *Lymnae stagnalis* L maintient le plutonium dans les lacs à l'état III et IV. Retiré des eaux, le plutonium III s'oxyde rapidement [42]. L'observation de la radioactivité en fonction de la distance par rapport au rejet en mer, associée à l'observation des états de valence montre qu'un crustacé cirripède (*β. balanoides*) serait apte à opérer une certaine discrimination parmi les différents états de valence [19]. Après vérification de ces observations en valence contrôlée, de tels réactifs permettraient de mieux connaître l'état du Pu dans l'environnement.

Hydrolyse et complexation

En milieu acide suffisamment concentré et non complexant (HClO_4 , $C > 0,5$ M) les ions du plutonium des quatre états de valence principaux ont pour formules $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$, $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^+$, $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Il est admis que la tendance à l'hydrolyse et à la complexation est déterminée sur le potentiel ionique qui est le rapport de la charge ionique au rayon ionique (tableau III).

TABLEAU III

Rayons des états de valence 3 à 6 du plutonium

Etat d'oxydation	Rayon métallique Å	Rayon ionique (état cristallisé)	Zi	Potentiel ionique Zi/R
3	1,86	1,03	3	2,91
4	1,70	0,90	4	4,44
5	1,59	0,87	1	1,15
6	1,51	0,81	2	2,47

L'hydrolyse se fera dans le sens $\text{Pu}^{4+} > \text{Pu}^{3+} > \text{PuO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^+$. La complexation se fait normalement dans l'ordre ci-dessus mais pour les ions oxygénés la tendance à la complexation est plus forte que celle attendue ; l'ordre dépendra du complexant. Avec l'EDTA nous aurons $\text{Pu}^{4+} > \text{Pu}^{3+} > \text{PuO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^+$ mais avec l'acide oxalique il y aura inversion entre PuO_2^{2+} et Pu^{3+} .

Hydrolyse : Pu^{3+} : les constantes d'hydrolyse relevées dans la littérature sont très diverses : 3,8, 5,54 et 7,37 et semblent dépendre de la technique employée [24, 28, 43]. Nous retiendrons particulièrement la première puisqu'elle a été obtenue à faible concentration ($10^{-7} - 10^{-8}$ M), ce qui limite les phénomènes de polymérisation observés par ailleurs. La deuxième espèce hydrolysée n'a jamais été observée.

Pu^{4+} : Cet état de valence s'hydrolyse même en milieu très acide, la première réaction d'hydrolyse $\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuOH}^{3+} + \text{H}^+$ débute dès que le pH est supérieur à 0. La valeur moyenne des premières mesures de pK pour cette réaction est d'environ 1,6 [31]. A forte concentration, il est difficile de mesurer les espèces suivantes car, très rapidement, les espèces monomériques s'agrègent pour former des polymères de grande taille où les ions Pu sont liés entre eux par des ponts hydroxo ou oxo [25]. Ces polymères se caractérisent par un spectre d'absorption dans le visible (couleur verte). Contrairement aux polymères de Th^{4+} , cette formation de colloïdes est irréversible. Même fraîchement préparés, leur dissolution est très lente dans HNO_3 5 M [14]. Cette dissolution est toutefois accélérée par la présence d'agents complexants (F^- , SO_4^{2-}) ou oxydants (MnO_4^-).

La présence d'agents complexants en concentration suffisante peut éviter leur formation [33]. La présence de nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ réduit la formation de polymères d'au moins 30 %. Le polymère formé est de plus petite taille et contient une quantité mesurable d'ion uranyle ($> 0,37\%$) supérieure à celle qu'adsorbe le polymère formé sans la présence d'uranium [63]. L'ion uranyle se fixe sur un site actif du réseau polymérique durant la deuxième phase de formation du colloïde (phase de croissance) et bloque ainsi l'extension du réseau. Aucune information n'est donnée sur la solubilité de ces colloïdes de plus petite taille.

Enfin, le facteur déterminant, lors de la formation de colloïdes est la concentration en plutonium. En abaissant celle-ci, on peut limiter leur formation. A la concentration maximale autorisée chez l'homme ($1 \mu\text{g}$) qui correspondrait à une concentration dans les fluides organiques de 3.10^{-10} M , leur formation devient hypothétique. En jouant sur ce facteur ($C_{\text{Pu}} = 10^{-7}$, 10^{-8} M) et en utilisant une méthode d'extraction par solvant par retour, nous avons pu déterminer toutes les étapes de l'hydrolyse du plutonium tétravalent [36], et déterminer pour les quatre étapes successives les constantes $\log K_1 = -0,45$, $\log K_2 = -0,75$, $\log K_3 = -3,3$, $\log K_4 = -6,3$. A partir de ces données Baes et Mesmer [3] ont formulé les constantes vraies $K_{11} = -0,5$, $K_{12} = 2,3$, $K_{13} = -5,3$ et $K_{14} = -9,5$. Ces valeurs montrent qu'il est possible d'observer aux pH biologiques et dans l'environnement des espèces monomériques en cours d'hydrolyse.

PuO_2^+ : La valeur estimée par Kraus et Dam, $K_{11} = -9,7$ nous paraît la valeur la mieux représentative de l'hydrolyse de Pu V [29].

PuO_2^{2+} : L'hydrolyse du Pu VI, plus importante que celle des ions divalents simples, est toutefois moindre que celle de U VI. Elle conduit aux mêmes espèces ioniques $\text{PuO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ dont les produits d'hydrolyse $\log Q \times y$ sont respectivement de -6 , $-8,5$ et $-22,2$ [11, 53, 54]. La neutralisation par la soude conduit au plutonate de sodium soluble, la précipitation ne peut être obtenue que par addition d'un sel de baryum [35].

Complexes : La formation de complexe, également régie par le rapport Zi/r , suit la tendance à l'hydrolyse et tend à renforcer la stabilité de la valence IV. Faire un inventaire de tous les complexes du plutonium serait un travail dépassant ce cadre. Nous nous limiterons aux complexes les plus importants sur le plan de la radioprotection.

Parmi les complexes formés avec les anions minéraux, les complexes nitriques sont probablement les plus importants. Avec l'ion NO_3^- , Pu IV forme des complexes allant de $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$ à $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$. Le changement de charge obtenu lorsqu'on fait varier la concentration en HNO_3 permet d'inverser les mécanismes de fixation sur résines échangeuses d'ions. C'est un outil largement utilisé. Au niveau de l'environnement, l'utilisation massive d'engrais apporte, au niveau du sol et des eaux résiduelles, une concentration en ions NO_3^- pouvant jouer un rôle complexant vis-à-vis du plutonium. Les coefficients de distribution peuvent s'en trouver affectés [46].

Le plutonium tétravalent forme également des complexes avec les ions fluorures, chlorures, carbonates et sulfates ainsi que deux peroxy-complexes stables.

Les carbonates forment avec le plutonium des complexes ayant, par la présence atmosphérique de CO_2 , un rôle important dans les eaux naturelles. Selon Avogadro [2] la constante avec Pu IV est trop élevée, 10^{47} , pour rendre compte de la présence de Pu hydrolysé dans les eaux naturelles. Cette constante est à redéterminer en choisissant, si possible, des concentrations en plutonium faibles. C'est ce qu'ont fait Sullivan et al. [59] pour étudier à pH 8,3 (pH du lac Michigan) les complexes carboniques du Pu VI. Ils décrivent les espèces $\text{PuO}_2(\text{OH})_2 \text{HCO}_3^{-1}$ ($\beta_{11} = 4,6.10^2$) et $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ($\beta_{12} = 2,3.10^4$). Ils en concluent que dans l'eau de mer on aura en égale quantité la forme hydrolysée $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ et le complexe

$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 \text{HCO}_3^{-1}$, ces deux formes représentant 85 % du plutonium VI, les 15 % restant étant sous la forme $\text{PuO}_2 (\text{CO}_3)_2^{2-}$. Dans l'organisme, le complexe carbonique pourrait être la forme éliminée par la bile [49].

De nombreux acides organiques agissent de manière complexante vis-à-vis du plutonium. Parmi ceux-ci, de nombreux acide-alcools largement rencontrés en biologie, animale ou végétale.

L'ion acétate forme des complexes stables avec Pu IV à $\text{pH} < 4,8$. La constante de stabilité β pour Pu $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5^-$ est de 8.10^{22} [44]. A la valence III, le complexe Pu $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5^{2-}$ est plus faible quoique la constante demeure encore élevée 5.10^{16} [55].

Les acides du cycle de Krebs (cycle citrique), ubiquistes dans les organismes vivants, forment des complexes plus ou moins stables avec Pu IV. La nature des complexes citriques formés en solution à faible concentration de plutonium et dans une large gamme de pH a été étudiée [37]. Parmi 10 espèces possibles, 3 principaux complexes ont une large gamme de stabilité à $\text{pH} \geq 2$. Ce sont les complexes Pu Cit^+ , Pu $(\text{OH})_2 \text{Cit}^-$ et Pu $(\text{OH})_2 \text{Cit}_2^{4-}$. Par simple dissolution dans l'acide pur 10^{-1} à 10^{-6} M, l'espèce dominante sera Pu Cit^+ ; au niveau sanguin, les conditions de pH et de concentration en ions citrates conduisent à la formation de l'espèce $\text{Pu}(\text{OH})_2 \text{Cit}_2^{4-}$ que l'on considérera comme l'espèce biologique. D'après Stradling, c'est la forme urinaire du plutonium [58]. L'acide isocitrique conduit à pH 7 à la même espèce dominante $\text{Pu}(\text{OH})_2 \text{IsoCit}_2^{4-}$ [38].

Parmi les autres acides du cycle citrique, les acides cis-aconitique et α -céto-glutarique ont un comportement différent vis-à-vis de Pu IV puisqu'ils conduisent dès $\text{pH} > 2$ à la formation d'un précipité, lorsque la concentration de plutonium s'élève. Le précipité α -céto-glutarique se redissout partiellement de pH $\geq 3,5$ à $\text{pH} = 9$ [39]. La présence d'acide citrique en quantité suffisante peut prévenir ces précipitations. A l'inverse du Pu IV, Pu III forme avec l'acide cis-aconitique un complexe de couleur bleue, soluble et particulièrement stable. En présence d'air, cette solution n'évolue que très peu pendant un mois (faible précipitation de Pu IV) ; dans les mêmes conditions le complexe citrique de Pu III n'est pas stable 24 heures [32]. L'acide cis-aconitique ne précipite pas Pu VI.

La tendance à la complexation des acides carboxyliques peut être classée dans l'ordre suivant : citrique > isocitrique > tartrique > α -céto-glutarique = malique = cis-aconitique > tricarballoylique = fumarique = succinique = maléique [39].

D'autres acides organiques revêtent un caractère important par leur présence au niveau des sols et des eaux naturelles, ce sont les acides humiques, fulviques, polygalacturoniques (racines) et alginiques (algues) [6], les acides humiques et fulviques réduisent partiellement Pu IV en Pu III en formant des complexes avec Pu III. Ces mêmes acides réduisent la valence VI en valence IV beaucoup plus rapidement que l'acide citrique. Les acides polygalacturoniques et alginiques semblent former préférentiellement des complexes avec la valence IV qu'ils stabilisent. Toutefois, la nature de tous ces complexes, déterminés de manière indirecte, reste à préciser.

Un autre groupe de molécules complexantes revêt un caractère important tant en chimie qu'en matière de radioprotection, ce sont les

acides polyaminopolycarboxyliques. Le composé de base est l'acide éthylène-diamine tétraacétique (EDTA). Il forme des complexes avec les valences III, IV, V et VI. Leur nature et leur constante de stabilité sont portées dans le tableau IV.

Le premier dérivé de l'EDTA, d'une grande importance pharmacologique, est le DTPA (acide diéthylène triamine pentaacétique). Il est le seul utilisé ce jour pour traiter les contaminations par le plutonium. Ses complexes avec le plutonium ont été étudiés par Hafez [21] ; les constantes de stabilité données par cet auteur ainsi que les gammes de pH où existent les complexes avec Pu IV sont portées dans le tableau V. La constante de stabilité du complexe 1 : 1 de Pu IV est élevée, mais ce complexe ne serait pas stable à pH 7, où se formerait alors un complexe 2 : 3 dont la constante de stabilité serait plus faible. Toutefois, la validité de ces constantes est très sujette à caution car l'étude plus complète de Lamotte [30] tenant compte de la forme protonée du DTPA en milieu acide conduit à la valeur $\log K_1 = 34,8$ pour le complexe 1 : 1 plus conforme aux résultats obtenus lors d'expériences biologiques. Un réexamen du complexe obtenu à pH 7 s'avère nécessaire.

TABLEAU IV

Logarithme des constantes de stabilité des différents complexes du plutonium avec l'EDTA [20]

Nature du complexe	Etat de valence			
	III	IV	V	VI
1:1	18,1	17,7	10,2	16,4
1:2		25,3		

TABLEAU V

Logarithme des constantes de stabilité des différents complexes du plutonium avec le DTPA [21, 30].

Nature du complexe	Etat de valence		
	III	IV (zone de stabilité pH)	V
1:1		23,5 (1 - 5,8) 34,9*	Réduction en Pu (IV)
2:3	18,0	18,0 (5,8 - 8,5)	
1:2		13,8 (> 8,5)	

* Cette valeur obtenue par Lamotte [30] nous semble la valeur à retenir pour le complexe 1:1.

La desferrioxamine B qui est un chélateur du fer forme des complexes stables avec le plutonium [61]. Mais récemment partant de la même idée de recherche, c'est-à-dire l'analogie de Zi de Fe III et de Pu IV, une nouvelle famille de chélateurs a été synthétisée par F. Weigl et K. Raymond [64]. Ces molécules, les cathécoylamides (CAM), sont dérivées de composés naturels, complexant le fer, rencontrés dans les entérobactéries. Il existe deux groupes de molécules, un groupe de molécules cycliques (CYCAM), un groupe de molécules linéaires (LICAM) [15]. Parmi celles-ci le LICAM-C (N¹, N⁵, N¹⁰ tétra (2,3 dehydroxy-4-carboxyl) (tétra azatétradécane) fait l'objet d'un développement de synthèse à l'échelle du gramme. La constante de stabilité du complexe avec Pu IV serait de 10⁵². Cette valeur, si elle est confirmée, ferait de ce composé un complexant particulièrement intéressant, d'autant plus qu'il semble présenter une grande spécificité vis-à-vis du plutonium.

La dernière classe de composés que nous passerons en revue est celle des "extractants". Depuis la purification par Peligot, en 1842 [48], du nitrate d'uranyle par recristallisation dans l'éther, l'extraction par solvant fut à la base des grands projets de purification des actinides. Cette technique met en œuvre des composés organiques formant des complexes ou chélates solubles dans les solvants organiques. On peut les regrouper en deux grandes familles [56] : les extractants de coordination et les extractants par échange cationique.

Extractants de coordination : Les organophosphorés, bases de Lewis très puissantes, sont les plus utilisés. Ils forment des complexes mixtes avec le complexe Pu-NO₃. On connaît les trialkylphosphates, les phosphonates, les phosphinates et les phosphines oxydes. Le plus employé d'entre eux est le tributyl phosphate (TBP) qui est la pierre angulaire des procédés de retraitement. Il est le composé de base du procédé Purex malgré sa relative sensibilité aux rayonnements [22]. Dans cette famille, l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) est également très utilisé.

Les composés alkylammonium, dont le plus courant est probablement la trylaurylamine (TLA), ont fait l'objet de développements poussés, son utilisation se substitue souvent, au niveau des petites productions, au TBP.

Extractants par échange cationique : Les acides alkylphosphoriques (acides dialkylphosphoriques, dialkylphosphoniques et dialkylphosphiniques) sont d'excellents extractants de la valence III.

Les acides sulfoniques complexent faiblement la valence VI.

Les dicétones, acétylacétone et thénoytrifluoroacétone (TTA) forment des chélates stables qui ont largement contribué à la connaissance de la chimie du plutonium en solution. L'extraction du chélate Pu IV (TTA)₄ est le procédé le plus spécifique de la reconnaissance de la valence 4 [50].

Enfin, de nombreuses études ont montré qu'en mélangeant certains de ces extractants entre eux ou ces extractants à d'autres molécules organiques on pouvait développer des effets synergiques ou antagonistes [34].

Fort curieusement, le comportement de ces composés dans l'environnement ou en biologie n'a fait l'objet que de très rares études.

COMPOSES DU PLUTONIUM DANS L'ORGANISME DES MAMMIFERES

La chimie du plutonium à ce niveau reste très peu connue. Il est improbable, d'après les connaissances de la chimie du plutonium en solution, que celui-ci reste sous forme d'ion simple dans les organismes de mammifères. Nous avons vu qu'il pouvait exister sous forme de citrate dans le sang et les urines, sous forme de carbonate dans la bile. Dans le sang, il est principalement véhiculé sous forme de complexe avec la transferrine [8] ; le complexe Pu VI-transferrine est plus stable que le complexe avec le Pu IV. Ces complexes sont moins stables que les complexes ferriques. A ce jour, la connaissance précise de ces complexes reste à déterminer.

Le plutonium se complexe également avec la ferritine [9], les sialoprotéines [12] et des protéines salivaires [62]. Au niveau osseux, le rôle possible de la chélation a été suggéré [23], la nature des complexes est inconnue.

En conclusion, depuis une dizaine d'années, de nombreux efforts ont été effectués pour rapprocher la chimie du plutonium, bien connue à l'échelle des laboratoires de chimie ou des usines, de celle qu'il est nécessaire de connaître pour expliquer et prévoir le comportement mésologique et biologique du plutonium. Dans ce but, de nombreuses données restent toutefois encore à acquérir.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ARNAL T., HEYRAUD J., TRESTINI J.C. Brevet CEA n° 2.456.545, 14 mai 1979.
- [2] AVOGADRO A., BIDOGLIO G., MURRAY C.N. Rapp. Comm. Int. Mer Medit. 1981, 27, 3.
- [3] BAES C.F. Jr., MESMER R.E. The hydrolysis of cations. New York : Wiley, 1976.
- [4] BILLON A. Analusis, 1980, 8, 327.
- [5] BONDIETTI E.A., REYNOLDS S.A. In : "Actinides sediment reaction working meeting (AMES L.L., Ed.) Battelle report BNWL-2117, 1976, 505.
- [6] BONDIETTI E.A., REYNOLDS S.A., SHANKS M.H. In : "Transuranium nuclides in the environment". Vienne : AIEA, 1976, 273.
- [7] BONDIETTI E.A. In : "Environmental migration of long-lived radionuclides", Vienne : AIEA, 1982, 81.
- [8] BOOCOK G., POPPLEWELL D.S. Nature, 1965, 208, 282.
- [9] BOOCOK G., DANPURE C.J., POPPLEWELL D.S., TAYLOR D.M. Radiat. Res., 1970, 42, 381.
- [10] BOURGES J. Rapport CEA-R-4406, 1973.
- [11] CASSOL A., MAGON L., PORTANOVA R., TONDELLO E. Radiochim. Acta, 1972, 17, 28.
- [12] CHIPPERFIELD A.R., TAYLOR D.M. Nature, 1968, 219, 609.
- [13] CLEVELAND J.M. The chemistry of plutonium. New York : Gordon and Breach, 1970.

- [14] COSTANZO D.A., BIGGERS R.E. USAEC Report ORNL-TM-585, 1963.
- [15] DURBIN P.W., JONES E.S., RAYMOND K.N., WEITL F.L. Radiat. Res., 1980, 81, 170.
- [16] EIDSON A.F. Health Phys., 1982, 42, 531.
- [17] FLEISCHER R.L. Health Phys., 1975, 29, 69.
- [18] FLEISCHER R.L., RAABE O.G. General Electric Co. Report 76-CRDO-79, 1976.
- [19] FRAIZIER A., GUARY J.C. Rapport CEA-R-4822, 1977.
- [20] GMELIN Handbook of inorganic chemistry. Berlin : Springer Verlag, 1982.
- [21] HAFEZ M.B. Rapport CEA-R-3521, 1968.
- [22] HEALY T.V., McKAY H.A.C. Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 1956, 75, 730.
- [23] HERRING G.M., VAUGHAN J., WILLIAMSON M. Health Phys., 1962, 8, 717.
- [24] HUBERT S., HUSSONNOIS M., GUILLAUMONT R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, 37, 1255.
- [25] JOHNSON G.L., TOTH L.M. USAEC Report ORNL/TM-6365, 1978.
- [26] KANAPILLY G.M., RAABE O.G., GOH C.H.T., CHIMENTI R.A. Health Phys., 1973, 24, 497.
- [27] KELLER C. The chemistry of the transuranium elements, Berlin : Verlag Chemie, 1971.
- [28] KRAUS K.A., DAM J.R. Natl. Nuclear Energy Series, IV, 14B, 1949, 466.
- [29] KRAUS K.A., DAM J.R. Natl. Nuclear Energy Series, IV, 14B, 1949, 528.
- [30] LAMOTTE C. Thèse Paris, 1978.
- [31] LARSEN R.P., OLDHAM R.D. Science, 1978, 201, 1008.
- [32] LEE S.Y., BONDIETTI E.A., TAMURA T. Health Phys., 1982, 43, 663.
- [33] LUTZ M., METIVIER H., LANGLOIS Y. Rapport CEA-R-3092, 1966.
- [34] MADIC C. Thèse Paris, 1975.
- [35] MADIC C. Communication personnelle, 1983.
- [36] METIVIER H., GUILLAUMONT R. Radiochem. Radioanal. Letters, 1972, 10, 27.
- [37] METIVIER H., GUILLAUMONT R. Radiochem. Radioanal. Letters, 1972, 10, 239.
- [38] METIVIER H., GUILLAUMONT R. Radiochem. Radioanal. Letters, 1972, 11, 165.
- [39] METIVIER H. Rapport CEA-R-4477, 1973.
- [40] METIVIER H. Radioprotection, 1974, 9, 187.
- [41] MIGLIO J.J., MUGGENBURG B.A., BROOKS A.L. Health Phys., 1977, 33, 449.
- [42] MURRAY G.N., STANNERS D.A., AVOGADRO A., THIELS G.M. In : " Environmental migration of long-lived radionuclides ", Vienne : AIEA, 1982, 287.
- [43] NAIR G.M., CHANDER L., JOSHI J.K. Radiochim. Acta., 1982, 30, 37.
- [44] NEBEL E., SCHWABE K. Z. Physik. Chem., 1963, 224, 29.
- [45] NELSON D.M., LOVETT M.B. Nature, 1978, 276, 599.
- [46] NISHITA H., HAUG R.M. Soil Sci., 1981, 132, 35.
- [47] PASCAL P. Nouveau traité de chimie minérale, Tome XV, 5^e fascicule : Transuraniens. Paris : Masson, 1970.
- [48] PELIGOT E. Ann. Chim. Phys., 1842, 5, 5.

- [49] POPPLEWELL D.S., SMITH H., NOVAK L. Int. J. Applied Radiat. Isotopes, 1980, 31, 543.
- [50] POSKANZER A.M., FOREMAN B.M. Jr. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 16, 323.
- [51] RAABE O.G., KANAPILLY G.M., BOYD H.A. Inhalation Toxicology Research Institute, Annual report LF-46, 1973, 24.
- [52] RAI DHANPAT, RYAN J.L. Battelle report, PNL-SA-9722, 1981.
- [53] SCHEDIN U. Acta Chem. Scand., 1971, 25, 747.
- [54] SCHEDIN U. Acta Chem. Scand., 1975, 29, 333.
- [55] SCHWABE K., NEBEL D. Z. Physik. Chem., 1962, 220, 339.
- [56] SHOUN R.R., McDOWELL W.J. In : "Actinide Separations" (NAV RATIL J.D., SCHULZ W.W., Eds.) ACS Symposium Series 117, Washington : ACS, 1980, 71.
- [57] SMITH H., STRADLING G.N., LOVELESS B.W., HAM G.J. Health Phys., 1977, 33, 539.
- [58] STRADLING G.N., POPPLEWELL D.S., HAM G.J. Health Phys., 1976, 31, 517.
- [59] SULLIVAN J.C., WOODS M., BERTRAND P.A., CHOPPIN G.R. Radiochim. Acta, 1982, 31, 45.
- [60] SWANSON J.L., RAI DHANPAT. Radiochem. Radioanal. Letters, 1981, 50, 89.
- [61] TAYLOR D.M. Health Phys., 1967, 13, 135.
- [62] TAYLOR D.M. Communication personnelle, 1983.
- [63] TOTH L.M., FRIEDMAN H.A., OSBORNE M.M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, 43, 2929.
- [64] WEITL F.L., RAYMOND K.N., SMITH W.L., HOWARD T.R. J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 1170.

Recherche bibliographique arrêtée le 1^{er} mai 1983.

L'auteur tient à remercier MM. J. BOURGES et C. MADIC pour les conseils apportés lors de la rédaction de ce manuscrit.