Caractérisation physico-chimique des poudres inhalables d'oxydes mixtes (U, Pu)O₂ issues des procédés COCA et MIMAS

P. MASSIOT*, H. LE NAOUR*, C. LIZON*, G. RATEAU*, G. GRILLON*,
I. L'HULLIER*, P. FRITSCH I. L'HULLIER*, P. FRITSCH*

(Manuscrit reçu le 13 mars 1997, révisé le 7 juin 1997, accepté le 28 septembre 1997)

RÉSUMÉ

Dans le cadre des études de toxicologie pulmonaire des oxydes mixtes (U, Pu)O₂, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques des poudres inhalables fabriquées selon le procédé industriel COCA ou MIMAS, prélevées au poste de rectification et renfermant respectivement 5,3 et 4,7 % de Pu. Ces poudres sont étudiées après inhalation chez le rat, dans les macrophages alvéolaires extraits par lavage pulmonaire. L'analyse en spectrométrie X de dispersion d'énergie (EDS) couplée au microscope électronique a permis de mettre en évidence une forte hétérogénéité à l'échelle nanométrique de ces deux types de combustible. Les particules sont le plus souvent sous forme d'agrégats. La plupart des particules unitaires (> 60 %) correspondent à de l'UO₂ « pur » d'après le spectre EDS. Les autres sont soit du PuO₂ « pur » soit (U, Pu)O₂ avec des teneurs en Pu pouvant atteindre plus de 30 %. Les résultats semi-quantitatifs indiquent que les poudres MIMAS et COCA sont hétérogènes. L'étude autoradiographique confirme cette hétérogénéité et visualise la grande hétérogénéité de la répartition de dose au sein des tissus pulmonaires après inhalation.

ABSTRACT

Physico-chemical characterization of inhalable mixed-oxides (U, Pu)O₂ made according to COCA and MIMAS processes. We have studied physico-chemical properties of mixed oxides (U, Pu)O₂, inhalable particles made according to COCA or MIMAS process, collecting at the grinding step, which contained 5.3 and 4.7% Pu respectively. These particles were studied after inhalation exposure of rats, in entire alveolar macrophages extracted by pulmonary lavage. The Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) performed by electron microscopy demonstrated a large heterogeneity at the nanometric level. Most of the particles corresponded to aggregates. More than 60% of the unitary particles were "pure" UO₂ according to the EDS, whereas the remaining one's were either "pure" PuO₂ or (U, Pu)O₂ containing Pu in a range up to 30%. The semi-quantitative results showed that the MIMAS and COCA powders were heterogeneous. The heterogeneity was confirmed by the autoradiography study that visualized the large heterogeneity of the dose delivered to lung tissues after inhalation.

* CEA/DSV/DRR/SRCA/Laboratoire de Radiotoxicologie, BP. 12, 91680 Bruyères-le-Châtel, France

1. Introduction

La production de combustibles « MOX » à base d'oxydes mixtes de plutonium et d'uranium (U, Pu)O₂ s'inscrit dans la perspective du recyclage du plutonium produit dans la filière uranium utilisée dans les Réacteurs à Eau sous Pression. Ce combustible a été fabriqué pendant longtemps selon le procédé COCA au CFCa à Cadarache, procédé selon lequel les poudres UO₂ et PuO₂ étaient intimement mélangées et broyées avant le frittage. Le combustible MIMAS a été développé plus récemment. Il est mieux adapté aux besoins industriels mais le mélange des poudres UO₂ et PuO₂ est moins homogène (Haas *et al.*, 1994).

Les combustibles MOX ont été décrits comme des solutions solides homogènes (U, Pu)O_{1,96} (Eidson et Mewhinney, 1983) et les données toxicologiques les concernant sont encore peu nombreuses (Stanley *et al.*, 1982; Morgan et Black, 1989; Talbot et Baker, 1989; Lataillade *et al.*, 1995). Nous avons développé une nouvelle méthode permettant la caractérisation physico-chimique des aérosols déposés après inhalation dans le compartiment endo-alvéolaire. Il s'agit d'une analyse de spectrométrie X dispersive en énergie (EDS) couplée à de la microscopie électronique et réalisée sur les macrophages alvéolaires extraits par lavage pulmonaire chez le rat après inhalation (Massiot *et al.*, 1995; Massiot *et al.*, 1997). Cette démarche originale permet de mieux suivre le devenir des particules déposées après inhalation. Par cette méthode, les résultats préliminaires de l'étude d'une poudre COCA contenant en moyenne 5,3 % de Pu ont montré que les particules inhalées étaient hétérogènes à l'échelle nanométrique et correspondaient à des particules de UO₂ et de PuO₂ ou d'oxydes mixtes le plus souvent sous forme d'agrégats (Massiot *et al.*, 1996).

Le but de ce travail consiste à comparer les propriétés physico-chimiques des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium inhalables selon les procédés industriels de fabrication COCA ou MIMAS, à un poste important au niveau de la fabrication du combustible en terme de radioprotection : la rectification.

2. Matériel et méthodes

La poudre, fabriquée selon le procédé COCA, renferme 5,3 % de Pu, avec une teneur isotopique de 1,4 % en ²³⁸Pu, de 58,7 % en ²³⁹Pu, de 24,5 % en ²⁴⁰Pu, de 9,0 % en ²⁴¹Pu et de 4,9 % en ²⁴²Pu. La poudre, fabriquée selon le procédé MIMAS, renferme 4,7 % de Pu avec 1,8 % de ²³⁸Pu, 58,8 % de ²³⁹Pu, 25,2 % de ²⁴⁰Pu, 8,5 % de ²⁴¹Pu et 5,7 % de ²⁴²Pu. Dans les deux cas, la poudre est prélevée au poste de rectification et au moment de l'expérimentation, 13 et 10 % respectivement de l'activité α totale sont dus à la présence de ²⁴¹Am.

Deux lots de 30 rats mâles Sprague Dawley âgés de 3 mois ont été exposés à des aérosols produits à partir de ces deux poudres en suspension dans

l'éthanol en utilisant les installations spécifiques implantées au Laboratoire (André *et al.*, 1989). Trois animaux par groupe ont été sacrifiés 3 jours après l'exposition par anesthésie au pentobarbital (40 mg/kg). Après extraction par lavage pulmonaire, les macrophages sont déposés par cyto-centrifugation sur des lames histologiques pour les études par autoradiographie, ou sur des lames recouvertes d'un film de collodion pour les études en microscopie électronique. Elles sont ensuite fixées dans l'éthanol 70 % pendant 30 minutes. Après décolllement du film, les cellules sont recueillies sur des grilles en cuivre puis recouvertes de carbone par évaporation.

Pour observer les particules au sein des macrophages entiers, nous utilisons un microscope électronique à transmission (Philips, CM 200) doté d'une part, d'une forte tension d'accélération (200 kV) et d'autre part d'un système de balayage (STEM). Les électrons transmis sont visualisés par deux types de détecteurs qui permettent d'obtenir une image soit en mode fond clair, soit en mode fond noir. L'analyse granulométrique est effectuée sur des images binaires de particules en utilisant un logiciel développé au Laboratoire basé sur le tracé de la droite de Henry. La composition chimique des particules est obtenue par EDS grâce à un détecteur Si(Li) EDAX. La fenêtre du détecteur de type « super utw » permet une détection de tous les éléments de numéro atomique égal ou supérieur à celui du béryllium. Le mode STEM permet une analyse globale, en balayant la totalité de la surface de la particule, ou une analyse ponctuelle (taille de spot : 14 nm). L'analyse quantitative des spectres est réalisée par un logiciel EDAX basé sur les équations de Cliff et Lorimer (Cliff et Lorimer, 1975). Enfin, une cartographie des raies X caractéristiques des éléments transuraniens a été effectuée pour toutes les particules composites renfermant à la fois U et Pu.

Les autoradiographies ont été réalisées en utilisant une émulsion nucléaire (ILFORD K2) et sont observées en microscopie optique après un temps de pose de 24 et 72 heures.

3. Résultats

L'observation des particules entières dans les macrophages alvéolaires n'est réalisable qu'en mode STEM sous une tension de 200 kV. Le mode « fond noir » fournit le meilleur contraste pour des particules renfermant des éléments lourds, tels l'uranium ou le plutonium, et permet donc de les identifier à faible grossissement ($G < 5\,000$). La distribution en taille des particules a été mesurée à partir d'images obtenues à un grossissement de 20 000. Elle correspond à un diamètre géométrique médian de 0,2 ($\sigma_g = 1,9$) pour la poudre COCA et de 0,3 ($\sigma_g = 2,0$) pour la poudre MIMAS. La plupart des « particules » apparaissent en fait comme des agrégats, les particules élémentaires ayant un diamètre de 50 à 100 nm.

Fig. 1. – Visualisation d'une particule de MOX homogène fabriquée selon le procédé COCA dans un macrophage alvéolaire de rat. A) image électronique en fond noir, B) cartographie Uranium, C) cartographie Plutonium, D) spectre X après analyse EDS de la totalité de la particule.

Homogeneous MOX particle made according to COCA process within a rat alveolar macrophage. A) electronic imaging using dark field, B) Uranium mapping, C) Plutonium mapping, D) X spectrum after EDS analysis on the entire particle.

Pour les deux poudres, les spectres obtenus sur la plupart des particules ne renferment que les raies spécifiques de l'uranium. La figure 1D montre un spectre X de 0 à 16 keV après analyse globale d'une particule MOX issue du procédé COCA renfermant à la fois les raies spécifiques de U et Pu. Lorsque ces deux éléments sont présents, le rapport Pu/(U+Pu) est très variable allant de quelques % à près de 100 %. L'analyse ponctuelle couplée à la cartographie permet de caractériser ces particules qui sont le plus souvent des agrégats renfermant des particules « pures » de PuO₂ (Figs. 2D et 2C) mais aussi des oxydes mixtes vrais ayant parfois une forte teneur en Pu (Figs. 1D et 1C).

Fig. 2. – Particule de MOX hétérogène fabriquée selon le procédé MIMAS dans un macrophage alvéolaire de rat. A) image électronique fond noir, B) cartographie Uranium C) cartographie Plutonium, D) spectre X après analyse EDS de la région riche en plutonium.

Heterogeneous MOX particle made according to MIMAS process within a rat alveolar macrophage A) electronic imaging using dark field, B) Uranium mapping, C) Plutonium mapping, D) X-ray spectrum after EDS analysis on the plutonium area.

Le tableau I résume les données quantitatives obtenues pour les deux types de poudres, les MOX « hétérogènes » correspondant à des agrégats de particules « pures » d' UO_2 et de PuO_2 et les MOX « homogènes » correspondant à de véritables oxydes mixtes $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ à teneur variable en Pu.

TABLEAU I

Comparaison de la composition chimique des poudres MOX (environ 50 particules) selon le procédé de fabrication COCA ou MIMAS.

Comparison of the chemical composition of Mox particles (about 50 particles) with COCA or MIMAS process.

	COCA	MIMAS
UO ₂ « pur »	62 %	64 %
PuO ₂	6 %	-
MOX « hétérogène »	26 %	32 %
MOX « homogène »	6 %	4 %

L'analyse autoradiographique confirme les données préliminaires apportées par l'analyse EDS, par la présence de points chauds (Fig. 3) dont l'activité est compatible avec la présence de particules pures de PuO₂. Par ailleurs, elle montre la présence de nombreuses particules ayant une faible activité spécifique (1 à 2 traces/jour).

Fig. 3. – Autoradiographie de macrophages alvéolaires de rat extraits par lavage pulmonaire, après inhalation de poudres MOX (procédé COCA) : temps de pose 24 heures.

Autoradiography of a rat alveolar macrophages extracted by pulmonary lavage, after inhalation of MOX powder (COCA process) : 24 hour autoradiography exposure time.

4. Discussion et conclusion

Cette étude en EDS montre l'hétérogénéité des poudres MOX inhalables, qu'elles soient issues du procédé de fabrication COCA ou du procédé MIMAS, prélevées au poste de rectification. Pendant cette étape, sont produites de nombreuses particules inhalables qui représentent un risque potentiel pour les travailleurs en cas de rupture de confinement. La caractérisation de la composition chimique de ces particules a nécessité des analyses multiples c'est à dire d'une part une analyse globale préalable de chaque particule, puis d'autre part une cartographie validée par une analyse ponctuelle. Cependant, la détection est dépendante de la répartition spatiale des particules unitaires constituant les agrégats : une particule de PuO_2 analysée sous une particule de UO_2 apparaît comme un oxyde mixte. Bien que ces résultats ne soient que préliminaires, ils semblent indiquer une hétérogénéité similaire du combustible MOX pour le procédé COCA et MIMAS à l'échelle des particules inhalables. Un nombre plus importants de particules doit être analysé pour valider ces premières données.

En EDS, la limite de détection du Pu dans $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ est relativement élevée, de l'ordre de 0,5 à 1 % après un temps d'acquisition de 1000 s. En revanche, l'autoradiographie conventionnelle (émulsion nucléaire) ou l'utilisation de détecteurs solides de traces permettraient de mesurer des teneurs en Pu beaucoup plus faibles. Des travaux sont en cours afin de combiner ces deux approches analytiques pour mieux caractériser le degré d'hétérogénéité des oxydes mixtes d'origine industrielle.

L'étude autoradiographique en microscopie optique confirme l'hétérogénéité de la composition des poudres COCA et visualise l'hétérogénéité de la répartition de dose au sein des tissus pulmonaires qui en découle. De plus, elle montre la présence de nombreuses particules ayant une faible activité spécifique qui pourraient correspondre soit à des particules très petites, riches en Pu, soit à des particules ayant une faible teneur en Pu. Ainsi, en terme de radiotoxicologie, le problème posé ne se limite pas à la présence de points chauds mais à leur association avec une irradiation beaucoup plus homogène due aux particules de faible activité spécifique. Il faut souligner ici, qu'aucune donnée expérimentale n'est à l'heure actuelle disponible pour évaluer les risques liés à un tel type d'exposition. Aussi, des études à long terme ont dès à présents été initiées afin de caractériser l'influence de l'activité spécifique des particules d'oxydes d'actinides sur l'apparition de cancers pulmonaires chez le rat. Actuellement, elles comparent les risques de cancers après inhalation de NpO_2 et de PuO_2 d'origine industrielle (activités spécifiques différentes d'un facteur 500). Par ailleurs, la plupart des modèles et des démarches expérimentales en radiotoxicologie pulmonaire ne sont applicables qu'à des composés homogènes. Aussi, de nouvelles démarches sont en cours d'élaboration et des études seront initiées prochainement avec des oxydes mixtes dont la composition physico-chimique serait homogène.

Remerciements. Ce travail a été effectué en partie grâce à un financement COGEMA dans le cadre d'un projet d'intérêt commun CEA/COGEMA (PIC D10).

RÉFÉRENCES

- André S., Charuau J., Rateau G., Vavasseur C., Métivier H. (1989) Design of a new inhalation device for rodents and primates. *J. Aerosol Sci.*, **20**, 647-656.
- Cliff G., Lorimer G.W. (1975) The quantitative analysis of thin specimens. *J. Microsc.*, **103**, 203-207.
- Eidson A., Mewhinney J. (1983) *In vitro* dissolution of respirable aerosols of industrial uranium and plutonium mixed-oxide nuclear fuels. *Health Phys.*, **45**, 1023-1027.
- Haas D., Vanderghyest A., Van Vliet J., Lorenzelli R., Nigon J-L. (1994) Mixed-oxide fuel fabrication technology and experience and CFCa plants and further developments for the melox plant. *Nucl. Technol.*, **106**, 60-82.
- Lataillade G., Verry M., Rateau G., Métivier H., Masse R. (1995) Plutonium solubility in rat and monkey lungs after inhalation of industrial plutonium oxide and mixed uranium and plutonium oxide. *Int. J. Radiat. Biol.* **67**, 373-380.
- Massiot P., Fritsch P., Le Naour H., Olivier M.F., Van Cappelen E. (1995) EDS microanalysis of phagocytized particles in macrophages observed *in toto*. *Biology of the cell*. **84**, vol 3, 221.
- Massiot P., Fritsch P., Le Naour H., Rateau G., Lizon C., L'Hullier I. (1996) Electron probe X-ray microanalysis of inhaled (OU₂, PUO₂) mixed oxides in alveolar macrophages observed *in toto*. International Congress on radiation Protection **9**, Vienna, Hofburg, Austria, April 14-19, 2, 508-511.
- Massiot P., Matton S., Frot C., Fritsch P., Olivier M.F., Poncy J.L., Hoffschir D., Lizon C., Le Naour H., Rateau G. (1997) Energy dispersive X-ray spectrometry in entire alveolar macrophage, a tool to characterize the chemical composition of particles deposited in the lung after inhalation. *Scanning Microscopy*. **11**, vol 1, in press.
- Morgan A., Black A. (1989) Lung retention and translocation of Pu in mice following inhalation of ²³⁸PuO₂, and ²³⁹PuO₂ fired at 550-1250 °C (U, Pu)O₂ fired at 1400 °C and 1600 °C. *Radiat. Prot. Dosim.*, **26**, 297-301.
- Stanley J.A., Eidson A.F., Mewhinney J.A. (1982) Distribution, retention and dosimetry of plutonium and americium in the rat, dog and monkey after inhalation of an industrial-mixed uranium and plutonium oxide aerosol. *Health Phys.*, **43**, 521-530.
- Talbot R.J., Baker S.T. (1989) Solubility of reactor fuels in the mouse lung with respect to their U/Pu and ²³⁸Pu/²³⁹Pu ratios. *Radiat. Prot. Dosim.*, **26**, 207-210.