

LE RADIUM

RÉSUMÉ

La découverte du radium par Pierre et Marie Curie (1898), initiée par les travaux d'Henri Becquerel sur la découverte de la radioactivité (1896), et la découverte des rayons X par Roentgen (1895), sont à l'origine de la radiochimie, de la radiologie et de la radiothérapie. Ce sont, à l'aube du XXème siècle, trois découvertes majeures dans le domaine des sciences et de la médecine.

Le radium-226 est un radioélément naturel issu au cinquième rang d'une succession de transitions spontanées à partir de l'uranium-238.

Dans cette chaîne qui en comprend 15, il est lui-même le « père » de 9 éléments aboutissant au plomb-206 stable.

Le radium n'existe pas à l'état pur car il se combine rapidement et se met à l'équilibre avec ses descendants, dont le premier d'entre eux est un gaz rare, le radon-222. On trouve le radium sous forme de sels (bromure, chlorure, sulfate).

Le radium est fortement **radiotoxique, particulièrement pour les os** pour sa fixation liée à son comportement métabolique

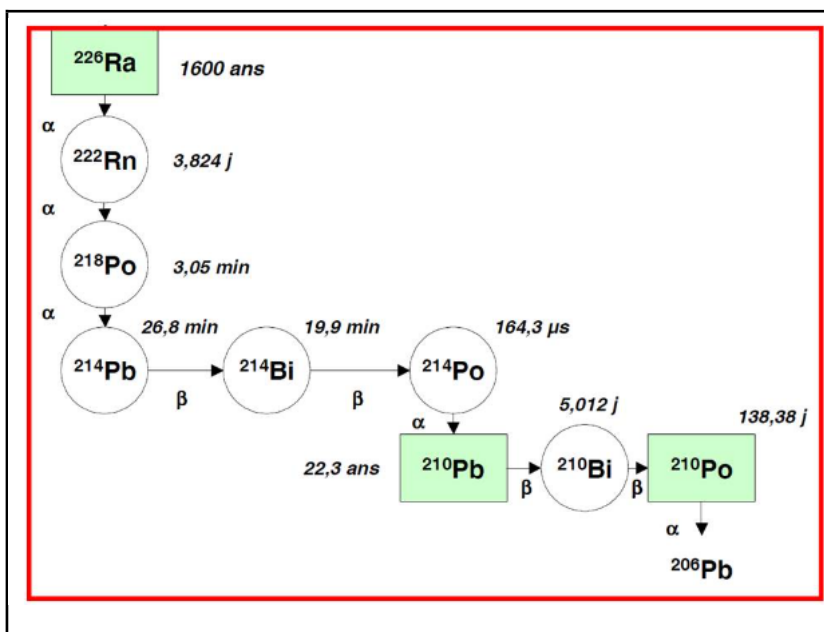


Figure 1 :
Chaîne de désintégration du Ra 226 ►

Historique

Après la découverte de la radioactivité par Becquerel, ce sont les travaux de Pierre et Marie Curie et de leur équipe qui ont conduit en 1898 à la découverte du polonium, puis du radium. Il leur faudra plus de 4 ans pour isoler 0,1 g de sels de radium (1902) en partant de plusieurs tonnes de pechblende, un des minerais d'uranium.

Utilisation du radium

- **Domaine médical** : C'est l'utilisation la plus importante, la mieux maîtrisée, et aussi la plus justifiée. Elle est d'abord nommée radiumthérapie, puis curiethérapie, et finalement radiothérapie. Le radium est utilisé pour le traitement des tumeurs cancéreuses et des affections cutanées.
- **Domaine industriel** : Pendant de nombreuses années le radium a servi à fabriquer les peintures radio-luminescentes et les paratonnerres à tête ionisante. Le radium sera remplacé par l'américium-241.
- **Autres usages** : Avant l'apparition dans les années 1950 des radionucléides artificiels, le radium a servi de source pour les premières radiographies industrielles (gammagraphies).

Abandon et collecte des objets & déchets radifères

À partir des années 60, le radium est progressivement abandonné au profit des radionucléides artificiels comme le cobalt-60, le césium-137, l'iode-131, l'iridium-192. Cette mesure a conduit les autorités (via l'ANDRA) à mettre en place un dispositif de collecte du radium à usage médical et des objets au radium.

Parallèlement l'ANDRA est en charge de l'établissement d'un inventaire des sites potentiellement pollués au radium ainsi que de la gestion des déchets radifères (avec comme corollaire la maîtrise des rejets du gaz radon contenu dans ces déchets).

1. PRÉAMBULE

La découverte du radium par Pierre et Marie Curie (1898), initiée par les travaux d'Henri Becquerel sur la découverte de la radioactivité (1896), et la découverte des rayons X par Roentgen (1895), sont à l'origine de la radiochimie, de la radiologie et de la radiothérapie. Ce sont, à l'aube du XXème siècle, trois découvertes majeures dans le domaine des sciences et de la médecine.

Le radium a donc été LE radio-isotope de la première moitié du XXème siècle.

Régulièrement, des campagnes de récupération des objets qui en contiennent, ou de recensement de sites concernés par son usage, ont encore lieu. Il fait régulièrement polémique dans la réhabilitation des sites miniers et dans l'usage des stériles de minerais d'uranium.

2. CARACTÉRISTIQUES DU RADIUM

Élément chimique de numéro atomique 88, famille des alcalino-terreux, le radium doit son nom à son fort rayonnement mis en évidence par le couple Curie.

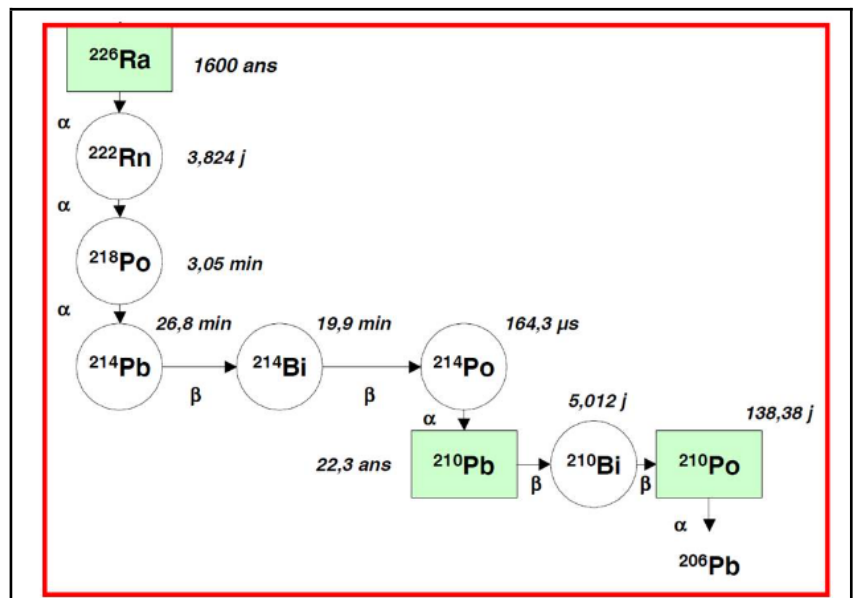
Le radium se trouve dans les familles radioactives de l'uranium-238 (^{226}Ra) et du thorium-232 (^{224}Ra), radioéléments naturels présents sur la Terre depuis sa création. Tout comme le potassium-40, ils sont encore présents grâce à leur très longue période radioactive.

Le radium-226 est un radioélément naturel issu au cinquième rang d'une succession de transitions spontanées à partir de l'uranium-238.

Dans cette chaîne qui en comprend 15, il est lui-même le « père » de 9 éléments aboutissant au plomb-206 stable.

De ce fait, le radium n'existe pas à l'état pur car il se combine rapidement et se met à l'équilibre avec ses descendants, dont le premier d'entre eux est un gaz rare, le radon-222. On trouve le radium sous forme de sels (bromure, chlorure, sulfate).

Figure 2 : Chaîne de désintégration du Radon 226 ►



Le radium pur est un émetteur alpha (4784 et 4602 keV¹), et gamma de faible énergie (186 keV). Sa période radioactive est de 1622 ans. Son potentiel d'irradiation augmente fortement du fait du rayonnement gamma de forte énergie de ses descendants plomb-214 et bismuth-214..

Sa constante gamma² est de 0,22 mSv/GBq à 1 m.

Le radium a longtemps servi d'étalon de radioactivité. L'unité historique d'activité est le curie (Ci), correspondant à l'activité d'un gramme de radium-226, soit 37 milliards de désintégrations par seconde.

Elle a été remplacée en 1985 par le becquerel (Bq), qui correspond à 1 désintégration par seconde ou 1 transition spontanée par seconde.

Le radium est fortement radiotoxique, particulièrement pour les os pour sa fixation liée à son comportement métabolique similaire au calcium et donc pour la moelle osseuse où se trouvent les tissus sanguiformateurs.



¹ keV : kilo électron-volt, unité exprimant l'énergie du rayonnement ($1 \text{ keV} = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ J}$)

² La constante γ quantifie l'impact sur l'homme de la source de rayonnement γ en termes de débit de dose.

3. HISTORIQUE

Après la découverte de la radioactivité par Becquerel, ce sont les travaux de Pierre et Marie Curie et de leur équipe qui ont conduit en 1898 à la découverte du polonium, puis du radium. Il leur faudra plus de 4 ans pour isoler 0,1 g de sels de radium (1902) en partant de plusieurs tonnes de pechblende, un des minerais d'uranium.

La difficulté de son extraction lui confère une valeur marchande très élevée ; en 1904, le gramme de radium vaut 750 000 francs-or.

Cette même année 1904, le prix Nobel de physique leur est attribué, partagé avec Henri Becquerel.

En 1906, Pierre Curie meurt accidentellement et Marie poursuit ses travaux avec Gustave Bémont et Henri Debierne.

Le radium pur ne sera isolé qu'une seule fois par Marie Curie, tant est grande la difficulté de cette opération.

En médecine, dès 1908, on procède avec succès à des applications de radium sur des lésions cutanées. Le prix Nobel de chimie est attribué à Marie Curie en 1911.

Au nom de la science, les Curie ont refusé de déposer un brevet sur leur procédé; la production de radium est lancée dans plusieurs pays, principalement aux USA.

En 1921, Marie Curie, ne pouvant plus acheter ce radium pour ses travaux, se verra offrir un gramme par des femmes américaines (valeur du g : 100 000 \$ soit environ 1,5 M€).

En 1923 la société belge Union Minière du Haut Katanga découvre des minerais riches au Zaïre, ce qui provoque la baisse des cours et donc une plus grande disponibilité.

Le radium sera le principal radioélément utilisé pendant la première moitié du XXème siècle, loin devant les autres radioéléments naturels, jusqu'à ce qu'on découvre l'intérêt de l'uranium.

4. PRODUCTION DU RADIUM

L'extraction du radium se fait par une longue succession d'opérations chimiques.

La première est l'attaque acide du minerai d'uranium broyé ; puis, par plusieurs phases de précipitations, cristallisations et purifications, on aboutit au radium sous forme de sels, principalement chlorure et bromure.

En France, le radium sera produit principalement par trois usines de traitement : la SCPC à Paris, l'usine Armet de Lisle à Nogent sur Marne, et l'usine H. de Rothschild à l'Isle St Denis.

Plusieurs établissements se spécialiseront dans le conditionnement et la distribution du radium comme l'usine Danne à Gif-sur-Yvette et la société Franco-Belge du Radium à Paris.

En 1939, 40 ans après sa découverte, le stock de radium français est estimé à 51 g (51 g = 51 Ci).

Paradoxalement, l'uranium était considéré comme présentant peu d'intérêt en regard du radium ; on sait aujourd'hui l'importance de ce métal, et le radium est devenu un sous-produit inutile.

En 1990, le potentiel radium résiduel est estimé à 120 Ci.



Produits contenant du radium
Société Franco-Belge de Radiothérapie

5. UTILISATION DU RADIUM

5.1. LE RADIUM MÉDICAL

C'est sans conteste l'utilisation la plus importante, la mieux maîtrisée, et aussi la plus justifiée. Elle est d'abord nommée radiumthérapie, puis curiethérapie, et finalement radiothérapie.

Grâce à son conditionnement étalonné sous forme de tubes, d'aiguilles ou d'applicateurs, les radiologues puis les radiothérapeutes vont s'en servir avec succès pour le traitement des tumeurs cancéreuses et pour le traitement d'affections cutanées.

Les sels de radium sont scellés dans de petits tubes de verre que l'on introduit dans des tubes de métal. Dès 1914, ce sont des tubes d'acier, puis vers 1920 des tubes de platine et d'or.

Les aiguilles sont chargées de 1 à 2 mg, les tubes de 5 à 10 mg, ceux ci pouvant être empilés dans des gaines pour augmenter la dose à délivrer.

Pour les affections cutanées, on se sert d'applicateurs où le sel de radium est conditionné à plat sous une pastille de monel ou inclus dans une céramique.

En recherche, on s'en servira pour stériliser des cultures de cellules.

On estime à 50 g le stock de radium médical.

5.2. LE RADIUM DANS L'INDUSTRIE

Les deux utilisations principales dans ce domaine sont les peintures radio-luminescentes et les paratonnerres à tête ionisante.

Les sels de radium associés à du sulfure de zinc émettent une faible lumière continue par le phénomène de radio-fluorescence.

Mélangés à un vernis, ils constituent une peinture qui, appliquée sur des cadrans, permet la vision nocturne. Ainsi, dès les années 1910-1920, l'industrie horlogère va utiliser ces peintures pour enduire les aiguilles et les chiffres des cadrans de montres, de réveils et de pendules.

Les militaires, les aviateurs, les armateurs aussi vont utiliser cette particularité pour le balisage des instruments de navigation ou de balisage nocturne.

En 1924, aux USA, l'utilisation de ces peintures appliquées par des ouvrières avec des pinceaux affinés avec la bouche conduira à la mise en évidence d'une des premières maladies professionnelles, l'ostéosarcome de la mâchoire.

Utilisé jusqu'en 1966, le radium sera remplacé par le tritium.

Le principe du paratonnerre à tête ionisante est imaginé par Szilard, puis breveté en 1914. C'est en 1932 qu'apparaissent en France les premiers paratonnerres à tête ionisante.

Partant du phénomène d'ionisation des gaz, mis en évidence par Henri Becquerel, on équipe les paratonnerres de pastilles en céramique imprégnées, avant cuisson, de radium en solution acide.

L'ionisation créée dans l'air autour de la pointe par le rayonnement favorise la décharge électrique, et est supposée favoriser la décharge de foudre.

Le radium sera remplacé par l'américium-241 dans les années 1970. Mais la statistique ne montre pas de réel passage préférentiel de la foudre par cette méthode. La commercialisation de ces modèles est interdite depuis 1987. On estime à 50 000 le nombre de paratonnerres ionisants vendus en France, dont quelques milliers hors métropole. Ils équipent la majorité des bâtiments publics, préfectures, hôpitaux, casernes, églises.

5.3. LES AUTRES USAGES

Sur le même principe d'ionisation des gaz, on s'est servi avec succès du radium (ionotron) pour éliminer les charges d'électricité statique sur les machines à rotation dans l'imprimerie, la papeterie et l'industrie textile, et pour équiper les premiers détecteurs de fumée.

Le radium a servi pendant de longues années comme source d'étalonnage grâce à ses émissions α , β , γ et à sa stabilité dans le temps relative à sa longue période.

Avant l'apparition dans les années 1950 des radionucléides artificiels, le radium a servi de source pour les premières radiographies industrielles (gammagraphies).

5.4. LE BILAN RADIUM

Il est difficile à établir car il n'y avait pas de comptabilité des matières avant 1950. Le bilan du radium commercialisé en France, toutes activités confondues, hors industrie minière, conduit à une estimation de 120 g, dont 50 g pour le médical, 50 g pour les paratonnerres et de 10 à 20 g pour les peintures et les sources diffuses.

6. LES DÉRIVES

Au cours des années 1920-1930, profitant de la réputation du radium dans le domaine médical, des fabricants de produits pharmaceutiques diffusent de nombreux produits dérivés du radium aux vertus quasi miraculeuses, non avérées médicalement.

C'est ainsi que vont apparaître les émanateurs de radon, des pommades, des compresses, des cataplasmes, des ampoules et même des potions buvables, de la laine pour layette et des compléments alimentaires pour le bétail !

Pendant longtemps, on vantera les mérites des eaux thermales radioactives.

Une des plus dramatiques dérives est celle de ce riche américain jeune et sportif qui pour améliorer ses performances absorba pendant plusieurs années une potion miracle qui causa sa mort.

Toutefois, beaucoup de ces produits dérivés s'avèreront peu ou pas chargés en radium.

7. L'ABANDON DU RADIUM

En 1934, Irène et Frédéric Joliot découvrent la radioactivité artificielle, qui montre qu'on peut créer des radionucléides non présents dans la nature, et reçoivent le prix Nobel de chimie en 1935.

Cette même année, E. Fermi et son équipe, puis O. Hahn en 1939, découvrent la fission des atomes lourds qui va conduire à la divergence de la première pile atomique par Fermi en 1942.

Parallèlement, Lawrence et Livingstone, en 1930 aux USA, inventent le cyclotron, accélérateur de particules pour bombarder des cibles et provoquer des réactions nucléaires.

Frédéric Joliot construit le premier cyclotron européen en 1939 au Collège de France.

Après la seconde guerre mondiale, la production de radionucléides artificiels s'intensifie grâce à ces découvertes, et on dispose dès lors d'un catalogue important de produits de fission et d'activation qui facilite leur commercialisation.

Progressivement, dès 1960, on abandonne le radium au profit de ces nouveaux radionucléides comme le cobalt-60, le césium-137, l'iode-131, l'iridium-192.

Cependant, de nombreux radiologues conserveront leur précieux radium pour des applications spécifiques.

8. LA COLLECTE DES OBJETS AU RADIUM

A la suite de l'abandon de l'usage du radium, les autorités se sont inquiétées du devenir de ces sources et ont mis en place une collecte du radium à usage médical dans un premier temps, puis de tous les objets au radium, y compris les paratonnerres.

C'est l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs) qui est chargée de cette mission de collecte et de stockage.

Toutefois, cette mission a un coût qui pose le problème de son financement.

9. LES SITES POLLUÉS

Définition : site dont le sol ou les bâtiments ont été contaminés par une activité impliquant des substances radioactives, que celle-ci soit ou ait été exercée sur les sites en question ou au voisinage.

La mise en évidence d'une contamination des sols de plusieurs sites où a été manipulé le radium a conduit à l'établissement d'un inventaire des sites potentiellement pollués.

Cet inventaire est mené depuis 1996 par l'ANDRA, dans le cadre de ses missions, mis à jour et édité régulièrement.

Les principaux sites concernés sont :

- les établissements historiques de recherche : Institut du radium
- les usines et ateliers d'extraction et de concentration : Nogent-sur-Marne, Isle Saint Denis
- les ateliers de raffinage et de conditionnement : Gif-sur-Yvette
- les ateliers de fabrication et d'utilisation de peintures luminescentes : Beauchamp
- les sites miniers

Les déchets induits par l'assainissement de ces sites sont en règle générale de faible ou de très faible activité, mais les volumes concernés peuvent être importants.

10. LE STOCKAGE DES DÉCHETS RADIFÈRES

C'est une mission qui revient à l'ANDRA pour ce qui concerne les objets et les terres issues de l'assainissement. Les résidus miniers ne sont pas inclus.

Un des problèmes du stockage de ces déchets concerne la maîtrise des rejets du gaz radon, bien que celui-ci soit présent partout dans notre environnement, à des concentrations variables selon son degré de confinement.

Certains scientifiques avaient pensé que l'on pourrait valoriser le radium sous certaines de ses formes, mais cette idée n'a pas eu de suite.

11. CONCLUSION

Après avoir connu plus de 50 années de reconnaissance et même de prestige, après avoir été pendant un temps la matière la plus chère du monde, jusqu'à 200 000 fois plus cher que l'or, le radium est aujourd'hui un élément tombé en désuétude, dont l'utilité n'est plus reconnue, soumis à une élimination pour laquelle il faut payer.

Il fait pourtant partie de la grande histoire française de la radioactivité et de ses applications tant médicales qu'industrielles.

12. RÉFÉRENCES

- [Réf. 1] Pierre Curie, Marie Curie et Gustave Bémont, « Sur une nouvelle substance fortement radioactive, contenue dans la pechblende », Comptes Rendus, vol. 127, 1898, p. 1215–1217. La communication a été lue par Becquerel lui-même.
- [Réf. 2] Identification des sources et des dispositifs radioactifs [archive] » [PDF], AIEA p. 92. [iaea.org](https://www.iaea.org).
- [Réf. 3] La gestion des sources radioactives usagées [archive], Andra, inventaire 2012 - dossier 2.
- [Réf. 4] Le radium ; découverte, utilisation et danger <https://culturesciences.chimie.ens.fr>
- [Réf. 5] Le Radium <https://laradioactivite.com>
- [Réf. 6] Radium-226 <https://www.inrs.fr>