

Marie Skłodowska Curie, le polonium, le radium et la radiochimie

Robert Guillaumont

L'aura de Marie Curie, femme d'exception à plusieurs titres, s'est perpétuée sans faiblir depuis le début du XX^e siècle [1]. Au-delà de tout ce qui l'a élevée au rang de célébrité, les scientifiques retiennent surtout qu'elle est la première femme à avoir pleinement participé à la fondation de la science moderne, dans un contexte qui en a fait aussi la première femme symbole de l'égalité des sexes en science. On pourrait associer le qualificatif de « première femme » ou de « seule femme » à de nombreuses distinctions qu'a reçues Marie Curie, d'honneurs et d'hommages solennels rendus par la société aux illustres personnalités. Elle a été couronnée par deux prix Nobel : celui de physique en 1903, avec Pierre Curie et Henri Becquerel – elle avait 36 ans – et celui de chimie en 1911, respectivement pour son travail sur la radioactivité naturelle et les découvertes de deux éléments chimiques, le polonium (Po) et le radium (Ra), qui existaient sur Terre depuis les temps géologiques.

Mon témoignage portera aujourd'hui sur quelques aspects de l'apport incontestable de Marie Curie à la chimie. Cet apport a été considérable, comme il l'a d'ailleurs été en physique. Il faudrait beaucoup de temps pour en parcourir tous les aspects. Je limiterai mon propos en évoquant comment la méthodologie développée par Marie Curie en découvrant le polonium et le radium a contribué à des découvertes scientifiques majeures, lesquelles ont ponctué le développement de la science en général et ont particulièrement enrichi la chimie (figure 1). Je n'évoquerai pas les autres travaux de Marie et Pierre Curie qui ont conduit à l'industrie du radium et à la métrologie de la radioactivité, activités sans lesquelles il n'y aurait pas eu d'applications médicales.

Apport considérable ! En effet, Marie Curie a jeté les fondements d'une nouvelle direction de la chimie : la chimie de la matière radioactive, qu'elle soit visible ou invisible, c'est-à-dire la radiochimie [2]. Aujourd'hui, la radiochimie est une branche de la chimie qui a ses propres méthodes et ses

propres objectifs dans l'étude des propriétés chimiques de la matière radioactive, propriétés non dissociables des effets chimiques des rayonnements ionisants. La radiochimie sous-tend tous les domaines de la recherche utilisant la radioactivité et tous les domaines de l'« industrie du nucléaire » mettant en œuvre cette matière.

Découvertes majeures ! En effet, la méthodologie de Marie Curie allait permettre de découvrir tous les radioéléments naturels, de donner les preuves chimiques de la création d'une radioactivité artificielle et de la fission de l'uranium, et finalement de découvrir la famille des éléments actinides, radioéléments artificiels dont le plus connu est le plutonium. Ces quatre découvertes ont nécessité la préparation d'intenses sources de rayonnements de polonium ou de radium, ou de sources à base de Po ou de Ra. Les trois dernières découvertes en 1934, 1938 et 1941 ont bouleversé notre mode de vie par les innombrables applications qui en ont été faites. Il s'est agi essentiellement de l'utilisation des radionucléides pour explorer la matière inerte et vivante, du développement de la médecine nucléaire et de la libération de l'énergie nucléaire.

De l'apport des travaux de Pierre et Marie Curie en physique, je dirai simplement que les sources de polonium et de radium ont permis de découvrir l'existence du noyau des atomes (1911) et du neutron (1932). Ces découvertes ont été capitales pour l'essor de la physique au tournant du XIX^e siècle, puis pendant quelques décades, mais elles ont été aussi capitales pour l'unification de la chimie, car de la physique est née la compréhension de l'organisation du cortège électronique de l'atome autour du noyau, clé de la chimie moderne.

Au final, si l'on s'en tient au domaine de la science pure, les découvertes du polonium et du radium ont conduit à d'importantes transitions conceptuelles, voire des ruptures, en chimie et en physique.

Depuis les travaux de Marie Curie, les physiciens ont totalement maîtrisé les multiples aspects de la « radioactivité » et les radiochimistes ont maîtrisé le comportement de la « matière radioactive ». Tous les domaines de la science en bénéficient. Les règles de radioprotection et la réglementation sanitaire vis-à-vis des rayonnements ionisants en découlent.

La conférence Nobel de Marie Curie en 1911

Dans sa conférence Nobel, « Le radium et les nouveaux concepts en chimie », Marie Curie aborde différents points qui n'ont pas directement trait à la chimie qu'elle a développée pour isoler le polonium et le radium de la pechblende. Elle rappelle que la radioactivité de l'uranium (U) et du thorium (Th) est une propriété atomique et elle fait le point sur ce que l'on connaît en 1911 des phénomènes radioactifs, grâce en particulier à l'utilisation, dès 1899, du polonium et du radium.

Comme elle le note, le « *bond des connaissances a été prodigieux* », notamment de 1899 à 1903. Elle mentionne les

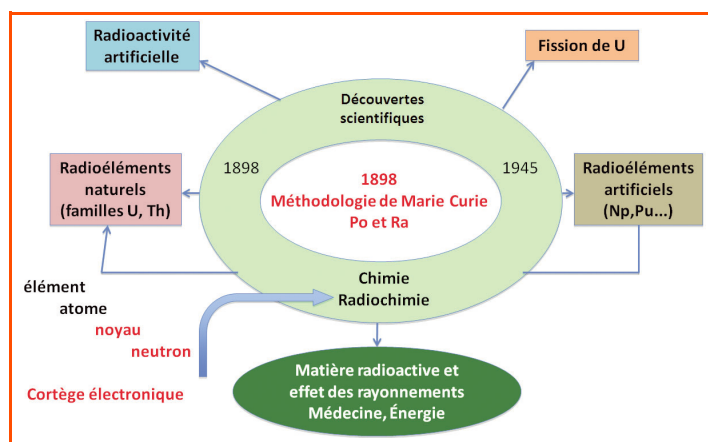


Figure 1 - Organisation des découvertes initiées par l'utilisation de la méthodologie de Marie Curie.

On notera que tous les isotopes des radioéléments artificiels ont pour descendants des isotopes des radioéléments naturels, de sorte qu'à terme tous les éléments transuraniens se transformeront en radioéléments naturels.

apports d'Ernest Rutherford (prix Nobel de chimie 1908) et de Frederik Soddy (qui sera prix Nobel de chimie en 1921) qui ont donné des clés pour déchiffrer les transformations spontanées radioactives émettant des rayons alpha ou bêta selon des lois de décroissance identifiées, mais elle souligne que l'origine des émissions des rayons reste inconnue. En 1903, on avait déjà montré que le radium donne une émanation, un gaz liquéfiable, et que les rayons alpha du Ra et du Po donnent de l'hélium : un élément qui en donne un autre était une révolution dans les idées sur la stabilité de la matière et l'atome n'était pas indivisible. Juste avant 1911, on avait aussi montré qu'il existait des « éléments radioactifs » ayant les mêmes propriétés chimiques que le Ra, mais ayant des « radioactivités différentes » : il fallait réviser la notion d'élément pur. On avait également mesuré le nombre d'atomes dans une quantité d'élément correspondant au poids atomique et l'énergie colossale dégagée sans arrêt par la radioactivité du Ra : l'énergétique des transformations radioactives défiait l'entendement, des millions de fois celle des transformations chimiques. En 1911, on avait enfin donné le nom de Curie (Ci) à l'« activité » d'un gramme de Ra pour l'émission de $3,4 \times 10^{10}$ particules alpha par seconde (aujourd'hui $3,7 \times 10^{10}$ becquerel (Bq)). Enfin, le Ra et son « émanation » le radon (Rn) étaient déjà utilisés depuis des années en médecine.

L'essentiel du discours Nobel de Marie Curie porte cependant sur les découvertes du polonium et du radium et elle termine son discours en mentionnant, probablement pour la première fois dans l'histoire de la chimie, que l'on peut détecter et travailler sur 10^{-10} g de Ra (un dixième de nanogramme) ou 10^{-10} mm³ de Rn (10^{-15} g de Rn, soit 1 femtogramme ou encore un millionième de nanogramme). Elle mentionne que l'on peut, ou que l'on pourra, faire mieux : cela s'est avéré exact.

Marie Curie prononce son discours dans un contexte scientifique qu'elle sait en pleine mutation. En 1911, elle était en relation étroite depuis dix ans non seulement avec les grands scientifiques, peu nombreux, qui travaillaient dans son sillage ou concurremment sur la radioactivité, mais aussi avec tous les grands physiciens qui avaient entamé la révolution de leur discipline.

En 1911 et même avant cette date, les outils, la matière radioactive et les idées nécessaires pour aller plus loin dans l'étude et la compréhension du microscopique étaient réunis. Ernest Rutherford allait montrer l'existence du noyau des atomes ; Kasimir Fajans, Georg von Hevesy et Alexander Smith Russell allaient clarifier les relations entre les membres des familles radioactives ; Frederick Soddy allait énoncer le phénomène d'isotopie (1913) et Charles Thomas Rees Wilson allait montrer les trajectoires des rayons alpha et bêta (1912).

En 1911, Marie Curie était très célèbre et au sommet d'une brillante carrière, titulaire d'une chaire à la Sorbonne depuis trois ans, lauréate de onze prix prestigieux et membre correspondant ou membre étranger de six Académies des sciences.

Les expériences historiques des découvertes du polonium et du radium

Les expériences historiques de Pierre et Marie Curie de 1898 qui ont conduit à la découverte du Po et du Ra à partir de quelques centaines de grammes de minerai d'uranium, la célèbre pechblende de Joachimsthal, ont été analysées,

décrites et sont bien connues, ainsi que le traitement de tonnes de résidus de pechblende qui a permis à Marie Curie de voir la « lumière bleutée » de quelques milligrammes de Cl₂Ba (1899) [3].

On peut comprendre aujourd'hui la profondeur du travail de Marie Curie et les difficultés auxquelles elle s'est heurtée car on connaît parfaitement la radioactivité naturelle et les propriétés des radioéléments naturels, dont le Po et le Ra font partie. Pour cela, les aspects qu'il faut en retenir sont les très faibles quantités de Po et de Ra associées à l'uranium dans les minerais (figure 2). Ces quantités sont dans des proportions qui, rapportées à l'uranium, sont inférieures à plusieurs millions ou milliards de fois. La faible radioactivité que devait mesurer Marie Curie pour détecter le Po ou le Ra n'était pas un problème car elle disposait d'une installation d'une exceptionnelle performance pour mesurer les très faibles courants produits dans cette installation par les rayonnements. Par ailleurs, elle a rapidement dominé la préparation des « sources » qui était un point capital pour mesurer et comparer les radioactivités des échantillons de matière radioactive. Marie Curie pouvait quasiment détecter l'émission de quelques centaines de rayons alpha par seconde ou quelques milliers de rayons bêta, et donc facilement mesurer la radioactivité de l'uranium métallique de Moissan, qui était son étalon de radioactivité, de 1 picogramme de Po ou de 5 nanogrammes de Ra. Elle pouvait tout aussi bien mesurer facilement dans son installation de très fortes activités, jusqu'à 2 mg de Ra (2mCi) fraîchement isolé. Cette installation a été maintes fois décrite [4].

Les difficultés qu'a dû surmonter Marie Curie provenaient du comportement chimique du Po et du Ra qui peut être erratique lorsqu'ils sont en très faibles quantités, comme c'est le cas dans les minerais. En effet, le comportement d'un élément vis-à-vis d'un même réactif dépend de sa concentration en-deçà d'une limite excessivement faible, par exemple entre le picogramme et le nanogramme par litre selon le réactif. Il n'a pas de comportement propre ; il suit, vis-à-vis du réactif, le comportement d'un élément analogue. Cela est souvent le cas lorsqu'on ne peut détecter l'élément que par sa radioactivité.

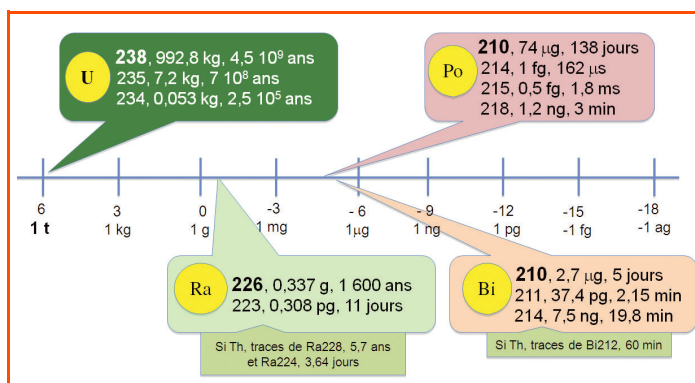


Figure 2 - Quantités de polonium, radium et bismuth radioactifs en équilibre avec une tonne d'uranium naturel et périodes des isotopes de ces éléments.

L'uranium et le thorium (absent de la pechblende) génèrent par désintégrations successives des familles d'éléments radioactifs (appelés radioéléments), eux-mêmes formés de radionucléides (isotopes radioactifs). Chaque radionucléide émet, en se désintégrant, un ou plusieurs rayons : alpha, bêta, souvent accompagnés de rayons gamma. Chaque ensemble de radionucléides a une activité, mesurée en becquerels (Bq), par le nombre de désintégrations par seconde qu'il subit. Dans les minerais d'uranium non altérés, l'activité de chacun des ensembles de radionucléides est la même que celle de l'uranium dont ils sont issus (1 g d'uranium naturel pur a une activité de 25 kBq).

Marie Curie a appliqué les protocoles de la chimie analytique de 1897 sur des lots d'environ 100 g de pechblende contenant 75 à 80 % d'uranium et quelques pourcents d'autres éléments comme le bismuth (Bi) et le baryum (Ba) [5]. Pour faire simple, on peut retenir qu'elle constate d'abord que les précipités de sulfure sont plus actifs que ce qui reste en solution : ils contenaient le Po. Elle constate rapidement ensuite que les précipités de carbonates de Ba obtenus à partir des solutions d'où elle a précipité le Po sont aussi plus actifs que ce qui reste en solution : ils contenaient le Ra. Marie Curie constate de plus que la remise en solution des précipités, suivie de nouvelles précipitations de sulfures (ou d'hydroxydes) ou bien de carbonates (ou de chlorures), correctement conduites, donne des précipités de plus en plus riches en élément radioactif recherché. C'est avec les précipités de Cl_2Ba que le phénomène est le plus spectaculaire.

En fait, Marie Curie s'est heurtée à des comportements des « radioactivités » précipitées ou restant en solution beaucoup plus compliqués que ne l'indique cette vue simplifiée utilisée dans un but pédagogique. Elle a conduit en parallèle plusieurs protocoles de mise en solution de la pechblende et précipitations fractionnées successives avant d'annoncer ses résultats, cités maintenant comme historiques.

On sait aujourd'hui que la quantité de Po contenue dans 100 g de pechblende (5 ng) ne pouvait pas précipiter sous forme de sulfure d'une solution de dissolution courante où sa concentration était de quelques 10^{-11} M. Elle ne peut que co-précipiter avec un élément aux propriétés voisines, le Bi, l'enrichissement en Po des précipités successifs dépendant des concentrations respectives des éléments et de la quantité de Bi précipité. Mais l'enrichissement est faible et il peut être erratique. Aussi Pierre et Marie Curie ont-ils recours à la distillation sous vide de la pechblende ou des précipités de sulfures pour obtenir rapidement des fractions très radioactives, méthode utilisée à l'époque pour analyser les minerais. Ils annoncent la découverte du Po (juillet 1898) après avoir obtenu une fraction de dissolution sous forme de sulfure 400 fois plus radioactive que l'uranium métallique. Elle ne contenait au maximum que 50 ng de Po si on considère qu'ils ont traité un kilogramme de pechblende du lot de 5 kg prêté par Gustave Bémont.

On sait également aujourd'hui que la quantité de Ra contenue dans 100 g de pechblende (22 µg) ne pouvait pas précipiter d'une solution de dissolution sous forme de carbonates (10^{-7} M). Elle ne peut que co-précipiter avec le Ba, puis le Ra ne peut se concentrer que parcimonieusement dans des précipités de carbonates successifs. Ils annoncent la découverte du Ra (décembre 1898) après avoir obtenu une fraction de carbonates 900 fois plus radioactive que l'uranium métallique. Elle ne pouvait contenir plus de 1 mg de Ra identifiable par une raie spectrale à 3818,8 Å.

La méthodologie de Marie Curie

Marie et Pierre Curie venaient de découvrir deux nouveaux éléments en quelques mois, mais aussi un nouveau phénomène : l'entraînement d'un élément invisible (Po, Ra, microcomposant radioactif) par un autre élément visible (Bi, Ba, macrocomposant), et une propriété capitale : la proportion du microcomposant dans le précipité du macrocomposant est plus élevée que la proportion du microcomposant par rapport au macrocomposant dans la solution. Ce phénomène d'entraînement est appelé « co-précipitation ».

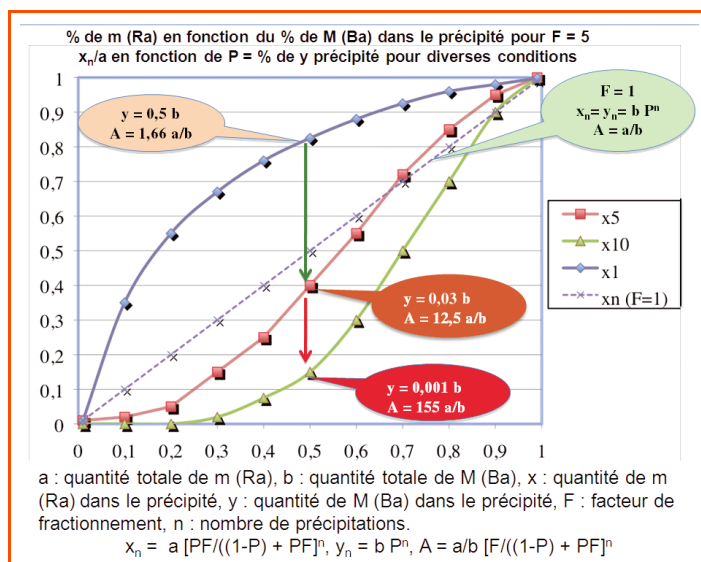


Figure 3 - Courbes expliquant comment on peut successivement isoler un élément (Ra) d'un mélange, puis le concentrer par co-précipitation (ou entraînement) en utilisant un autre élément (Ba).

Pour des conditions expérimentales données, F est constant. Dans le système $\text{Cl}_2\text{Ra}/\text{Cl}_2\text{Ba}$, F = 5 pour une précipitation de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ra}_x\text{Cl}_2$ (par syncrystallisation) par refroidissement d'une solution aqueuse de chlorure de 80 à 25 °C. La valeur de x_n est le % de Ra entraîné pour P % de Ba précipité. Si on part d'une solution renfermant b = 10 g de Ba et a = 200 µg de Ra, le premier précipité renfermant 50 % de Ba (5 g) contient $x_1 = 160$ µg de Ra ; le deuxième précipité de la solution de reprise du précipité 1 traitée comme la solution 1 contient 2,5 g de Ba et $x_2 = 130$ µg de Ra et ainsi de suite : $x_{10} = 30$ µg de Ra dans 0,01 g de Ba ($\text{Cl}_2\text{Ba}_{0,95}\text{Ra}_{0,05}$). Marie Curie a fractionné 50 kg de Cl_2Ba jusqu'à 10 g pour vérifier que le Ba ne contenait pas de Ra.

On peut aujourd'hui traduire quantitativement ce phénomène pour le cas de l'entraînement du Ra avec le Ba. La figure 3 donne le pourcentage de Ra co-précipité sous forme de $\text{Ra}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Cl}_2$ en fonction du pourcentage de Ba précipité pour diverses conditions, par exemple en faisant une, cinq ou dix opérations successives : précipitation-mise en solution du précipité-précipitation. En précipitant tout le Ba (macrocomposant), on entraîne le maximum de Ra (microcomposant). Pour enrichir le précipité en Ra, il faut répéter judicieusement les entraînements par précipitations successives d'une fraction du Ba (précipitations fractionnées).

La figure 3 est très générale et peut s'appliquer à de nombreux systèmes. Elle comporte une singularité : sa diagonale. Cette ligne correspond au comportement de deux isotopes : l'entraînement d'un isotope radioactif à l'échelle de trace (microcomposant) par un autre isotope en quantité beaucoup plus importante (macrocomposant). Dans ce cas, il n'y a pas d'enrichissement possible quelle que soit la façon dont on procède, ce qui est d'ailleurs normal puisque les propriétés chimiques des isotopes sont par définition identiques.

Au début, l'utilisation de la co-précipitation est restée qualitative, puis la mise en œuvre de la méthodologie de Marie Curie a été rapidement affinée. Les lois de la co-précipitation ne seront réellement formulées qu'après 1925 et vraiment établies en 1935, ainsi que les conditions dans lesquelles on peut les appliquer. Il se trouve que pour le Ra, elles ne sont pas très restrictives [2].

Ces lois trouvent leur fondement dans le fait que dans un système biphasé (multiphasé), tout élément, même extrêmement dilué (invisible mais repérable par sa radioactivité), se partage entre les phases avec ses propres caractéristiques dans des conditions données [2]. Dans la sublimation sous

vide des sulfures, méthode de séparation des éléments pratiquée par Pierre Curie, il en est ainsi entre la paroi du tube de sublimation et la phase gazeuse. Le dépôt de chaque sulfure à un endroit du tube résulte d'une infinité de partages successifs caractéristiques des sulfures, chacun accentuant les légères différences de comportement des éléments et permettant finalement leur séparation rapide (SPo et S_3Bi_2) [6].

Ce nouveau comportement de la matière invisible a été utilisé par Marie Curie dès 1899 pour obtenir des sels de Ra et dès 1904 par les industriels pour répondre à la demande de Ra pour la médecine. La méthodologie de Marie Curie a permis à André Debierne, son proche collaborateur, de découvrir l'actinium (Ac) par entraînement avec du lanthane. Après des milliers de cristallisations, Marie Curie obtient en 1907 400 mg de Cl_2Ba quasi pur et donne un poids atomique de 226, 45 pour le Ra. Le couronnement de la quête du Ra est l'obtention d'environ 80 mg de Ra métallique en 1910 par distillation d'un amalgame de mercure préparé par électrolyse et la préparation d'un étalon international de Ra. Marie Curie est, avec André Debierne, l'une des rares personnes au monde à avoir vu du Ra métallique. La même année, ils obtiennent du Po en quantité pondérable : 100 μg contenus dans quelques mg de substance et révélés par un spectre d'étincelle. La concentration du Po a été en partie faite par précipitation fractionnée de composés de Bi.

Les principaux apports de la méthodologie de Marie Curie à la chimie après 1911

Autour de 1911 et après, la recherche en « science de la radioactivité » prend essentiellement deux directions. La première est l'approfondissement et la poursuite de l'étude des propriétés chimiques des radioéléments naturels et des effets des rayonnements sur la matière. Rien de spectaculaire pour un chimiste dans ces recherches, mais elles ont été indispensables pour préparer les sources de rayonnements et soutenir les applications des radioéléments, notamment dans le domaine médical. La seconde et nouvelle direction est l'utilisation des particules alpha comme projectile pour bombarder la matière. Ces particules ont en effet une énergie considérable vis-à-vis des énergies des réactions chimiques et seraient même susceptibles de modifier les noyaux ! Mais pour constater un effet, il faut des sources très intenses. Leur préparation nécessitait de connaître la chimie de la matière radioactive de l'époque. Le polonium et le radium vont jouer un rôle déterminant.

Dans toutes ces recherches sur les radioéléments naturels à l'état d'ultra-traces ou les éléments radioactifs produits par irradiation avec des taux de production extrêmement faibles, la méthode d'entraînement de Marie Curie a été utilisée pour les séparer, les concentrer, mais aussi pour identifier leurs particularités chimiques. Il fallait donc les entraîner spécifiquement avec un élément homologue comme le Ba pour le Ra. La table de Mendeleev de l'époque a été un guide pour choisir les entraîneurs. Les mesures restaient délicates, même avec les nouveaux détecteurs qui apparaissaient concurremment à l'installation du couple Curie.

Dans de nombreuses expériences, on a implicitement ou explicitement vérifié « la loi » de concentration de Marie Curie d'un microcomposant dans un macrocomposant, situés dans une même colonne du tableau de Mendeleev ou proches l'un de l'autre. On a aussi montré que l'on pouvait

établir les degrés d'oxydation d'un microcomposant par entraînement avec des précipités où le degré d'oxydation du macrocomposant était connu. La chimie de la matière invisible était ramenée à la chimie classique par l'utilisation de la méthodologie de Marie Curie.

La notion d'isotopie résulte directement de ces travaux de « radiochimie ». Vers 1910, on avait clairement associé trois « radioactivités différentes » à trois éléments radioactifs qui avaient des origines différentes. Le thoriumX (^{224}Ra) et le mésothorium I (^{228}Ra) dérivait du Th (^{232}Th) et l'actiniumX (^{223}Ra) dérivait de l'actinium. Ils avaient le même comportement vis-à-vis du Ba que le Ra (^{226}Ra) et on ne pouvait pas les séparer du Ra par fractionnement. Frederick Soddy les a rangés dans la même case du tableau de Mendeleev comme des « isotopes ». L'isotopie a été étendue à tous les éléments après 1919 avec l'utilisation du spectromètre de masse (figure 4).

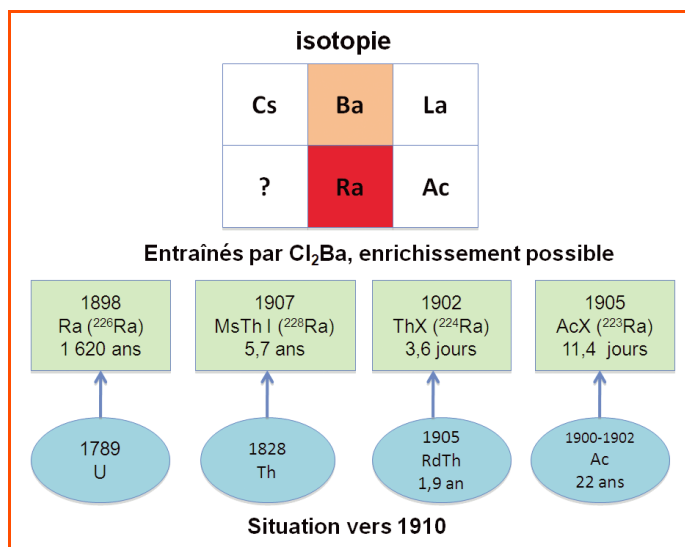


Figure 4 - Caractéristiques : périodes et origines des « éléments radioactifs » qui se comportaient comme le radium dans une co-précipitation avec le barium.

Frederick Soddy a compris qu'il fallait les mettre dans la même case du tableau de Mendeleev (1910), puis il leur a donné le nom d'isotopes (1913). L'homologue inférieur de césium, le francium, sera découvert en 1939.

Les sources ne pouvaient contenir que des radioéléments naturels séparés (tableau 1). Chacune offrait des rayonnements d'énergies différentes et avait une utilité limitée par la plus longue des périodes des radionucléides qu'elle contenait ou par la tenue des dépôts de matière. Toutes les sources, sauf celles de Ra, devaient être périodiquement recyclées et rechargées en raison des courtes périodes des émetteurs, par exemple 140 jours pour ^{210}Po . Après 1932, on a fabriqué et utilisé des sources de neutrons mélanges d'émetteurs alpha (Ra, Rn, Po) et d'un élément léger, le Be (produisant quelques 10^7 n/s par Ci dans tout l'espace).

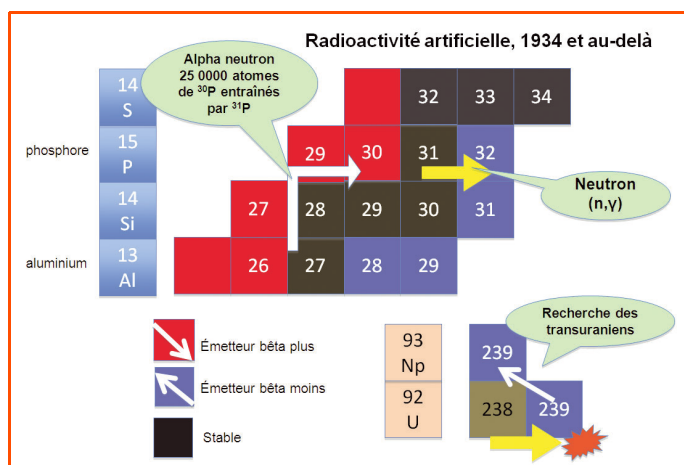
Les intenses sources de Po (100 mCi, 20 μg de Po) couplées à la méthode d'entraînement ont permis à Irène Curie et Frédéric Joliot (prix Nobel de chimie 1935) de donner en 1934 la première preuve chimique de l'existence de ^{30}P à l'état de phosphine à partir d'une solution où sa concentration était 10^{-16} M (250 000 atomes) et diminuait rapidement en quelques minutes. Il s'agissait ici d'un entraînement isotopique (figure 5).

La découverte d'Irène Curie et Frédéric Joliot a eu un énorme impact sur les chimistes. On a ainsi irradié

Sources	Émetteurs	Vie	Grandes découvertes		
Polonium (α)	^{210}Po , 5, 53 MeV	mois	40 à 100 mCi Radioactivité artificielle β^+	1934	Irène Curie et Frédéric Joliot
Dépôt actif du Ra Vie courte (3α, 2β, γ)	dont : ^{222}Rn , α de 5,5 MeV ^{218}Po , α de 6,24 MeV ^{214}Po , α de 7,7 MeV	jours	1 mCi, première réaction nucléaire 50 mCi, noyau de l'atome 1 mCi, neutron	1909 1911 1932	Ernest Rutherford Hans Geiger, Ernest Marsden, Ernest Rutherford James Chadwick
Dépôt actif du Ra Vie longue (1α, 2β, γ)	dont : ^{210}Bi , β de 1,2 MeV ^{210}Po	années			
Ra (α, β, γ)	^{226}Ra , α de 4,7 MeV et tous les émetteurs des dépôts actifs	années			
Dépôt actif du Th (4α, 2β, γ)	dont : ^{208}Tl , γ de 2,65 MeV	heures			
Po ou Ra ou Rn + Be (n, α, β, γ)	Réaction α (^{10}Be , n) ^{13}C	selon l'émetteur α	1 Ci Rn, isotopes artificiels radioactifs 1,2 Ci Ra, fission (environ 10^7 n/s par Ci)	1934 1938	Enrico Fermi Otto Hahn et Fritz Strassmann
Accélérateur (d et n)	Réaction d (^{10}Be , n) ^{11}B	temps de faisceau	Premiers éléments transuraniens : Np ^(a) puis Pu ^(b)	1940	^(a) Edwin McMillan, Philip Abelson, ^(b) Glen Seaborg, Arthur Wahl, Joseph Kennedy

Tableau I - Sources radioactives couramment utilisées à partir de 1900.

La préparation de bonnes sources non scellées de Po, émetteurs alpha, demandait de déposer sur un support métallique (Ni, Al) un composé sec et adhérent, de telle façon que l'émission de rayonnement soit la plus intense possible (pas d'auto-absorption ou valeur minimale de celle-ci) et la plus directionnelle possible, ce qui impliquait une surface minimum de dépôt. Pour cela, il fallait connaître la chimie et l'électrochimie du Po (concentration en solution, dépôt spontané, volatilisation). Mais il y a une limite aux dépôts d'oxydes de Po (0,5 à 0,7 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$) en raison de l'autodestruction de la couche déposée par les rayons alpha qui fragmentent la matière. En effet, toute matière très radioactive est en perpétuel bouleversement sous les effets directs et indirects des rayonnements. Beaucoup de liaisons chimiques sont rompues. Les sources utilisées par Irène Curie et Frédéric Joliot pour bombarder une feuille d'aluminium par des particules alpha contenaient de 10 à 20 μg de Po (40 à 100 mCi). Le maximum de Po que l'on ait déposé en 1934 au Laboratoire Curie, qui disposait de plusieurs grammes de Ra, de solutions de ^{210}Pb , de ^{227}Ac et de ^{228}Th accumulés depuis 25 ans et génératrices de ^{210}Po , a été de 200 mCi (45 μg sur 1 cm^2). Mais pour ces activités, l'oxyde de Po déposé PoO_2 , blanc, se délite et devient noir (PoO). Le Po a ensuite été utilisé en mélange avec le Be dans les sources de neutrons. Aujourd'hui, le Po est supplanté par d'autres radioéléments émetteurs alpha plus faciles à obtenir. Si on veut du Po, on le synthétise dans un réacteur nucléaire. Au plan de la radioprotection, 100 mg de Ra âgé de quelques mois délivrent à 1 m une dose efficace de 1 mSv/h. L'ingestion de 5×10^{-12} g (5 milliardième de μg) de Po et 10^{-7} g (10 μg) de Ra, ou respirer de l'air contenant de 30 à 60 Bq/ m^3 (4 à 8×10^{-15} g/ m^3) de Rn conduisent à la dose efficace engagée de 1 mSv/an.

Figure 5 - Schéma illustrant la réaction nucléaire $^{27}\text{Al}(\alpha, n)^{30}\text{P}$ dans le plan Z (numéro atomique), A (nombre de masse) = Z + N (nombre de neutrons).

C'est en irradiant de l'aluminium (élément monoisotopique ^{27}Al) avec les rayons alpha d'une source de 100 mCi de Po (20 μg) qu'Irène Curie et Frédéric Joliot ont produit ^{30}P et un neutron. Le noyau de ^{30}P a un excès de neutrons par rapport à l'isotope de phosphore stable, ^{31}P (élément monoisotopique) ; il se désintègre en émettant un électron positif (radioactivité « bêta plus » inconnue dans la nature et donc artificielle). La production de ^{30}P était d'environ 10^{-6} à 10^{-7} atomes par particule alpha. L'irradiation de ^{31}P par des neutrons donne ^{32}P dont le noyau, déficient en neutron, se désintègre en émettant un électron (radioactivité bêta). L'irradiation de l'uranium par des neutrons conduit à sa fission et à la production d'éléments transuraniens.

systématiquement tous les éléments jusqu'à l'uranium, les plus légers par des particules alpha et tous par des neutrons. On pouvait créer une nouvelle matière radioactive et cela était exceptionnel.

On a rapidement reconnu que le neutron, qui entre facilement dans les noyaux, notamment à faible énergie, pouvait changer la nature d'un atome d'un élément, généralement en donnant un isotope radioactif qui donnait lui-même un atome de l'élément suivant dans la classification périodique (qui avait succédé au tableau de Mendeleev). Les nouvelles radioactivités étaient selon le cas entraînées par l'élément cible ou par celui qui suivait l'élément irradié ou bien par des homologues avec ou sans enrichissement. On a pu « marquer » tous les éléments par un isotope radioactif étendant le champ d'application des radioéléments naturels en l'ouvrant à l'étude de nombreuses réactions chimiques. C'est au début de cette période d'explosion de la radioactivité dans la chimie que Marie Curie décède.

Le plus célèbre couplage « irradiation-entraînement-enrichissement » est celui qui a conduit à la découverte de la fission en irradiant de l'uranium avec des neutrons pour aller au-delà du dernier et du plus lourd des éléments connus, c'est-à-dire pour produire des éléments transuraniens (tableau II).

Il était impossible aux meilleurs radiochimistes de l'époque de relier le comportement chimique des « nouvelles

FISSION 1939			
Connu depuis Marie Curie	U (purifié) + n = TU ? TU donne X(Ra ?) Y (?) z (?)... (activités de 25 min à qq jours)	Expérience test	X(Ra ?) n'est pas du Ra mais du Ba
300 µg $^{226}\text{Ra/kg U}$		400 ng de $^{228}\text{Ra/kg Th}$	
Précipités de Ra + Ba	X(Ra ?) précipitable par le Ba	Précipité de $^{228}\text{Ra} + \text{Ba}$	La fission est découverte avec 3 millions d'atomes de Ba radioactif
Enrichissables en Ra	Précipités non enrichissables en X(Ra ?)	Enrichissable en ^{228}Ra	
	Question : effet de concentration en X(Ra) ??	Pas de problème de concentration	

Tableau II - Schéma illustrant comment Otto Hahn a donné la preuve chimique de l'éclatement du noyau d'uranium irradié par des neutrons.

La radioactivité produite était très faible, de l'ordre de quelques centaines de désintégrations par minute (mesurée avec un compteur Geiger). Comme la radioactivité bêta des descendants de U (^{234}Th et $^{234\text{m}}\text{Pa}$) était quatre à cinq fois plus importante que celle des radioactivités induites, il fallait purifier l'uranium avant irradiation. Th et Pa étaient séparés de U par entraînement avec $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en milieu carbonate et on récupérait U sous forme de diuranate d'ammonium ($\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$) qui était irradié. Plusieurs isotopes de Ba étaient produits avec des périodes allant de quelques minutes à quelques jours (isotopes 139 à 143). On peut estimer que l'irradiation de 10 g de U pendant 12 h conduisait dans les conditions expérimentales de l'époque (flux de neutrons de 10^4 n/cm^2 par seconde) à quelques millions d'atomes de baryum (3×10^6 atomes de ^{140}Ba de 12 jours de période, soit 2 Bq). Pour gagner un facteur 100, il fallait irradier 100 g de U pendant plusieurs jours. Irène Joliot-Curie avait constaté la même année qu'une activité bêta produite dans l'uranium irradié était entraînée par le lanthane (La) et que le précipité pouvait être enrichi. Ce n'était donc pas, selon le dogme en vigueur, du La. En fait, c'était bien du La de fission, mais pollué par un autre produit de fission (yttrium Y, homologue de La) de même période ! C'est l'Y de fission qui s'enrichissait et non le La de fission !

radioactivités » produites au comportement de leurs supposés homologues comme le rhénium, l'osmium ou le platine ou d'éléments lourds comme le radium, qui auraient pu provenir, par décroissance, d'éléments transuraniens.

Une expérience cruciale a été réalisée en 1938 par Otto Hahn (prix Nobel de chimie 1944) et Fritz Strassmann : ils ont montré que l'entraînement d'une « activité supposée être du radium » avec le Ba n'était pas du Ra, mais bien du Ba radioactif. En effet, il était impossible d'enrichir le précipité de Cl_2Ba ou Br_2Ba en ce « supposé radium », ce qui pourtant était le dogme depuis Marie Curie. Était-ce dû au fait que le « supposé radium » était en quantité très inférieure à celle du Ra naturel dans l'uranium ? La réponse a été non. L'expérience qui a conduit à cette affirmation montrait que si on entraînait ^{228}Ra (séparé de ^{232}Th avec lequel il est en équilibre, 5,7 ans de période, mesuré par la croissance de ^{228}Ac émetteur bêta, 6 h de période) en quantité impondérable (mille fois moins que dans les expériences historiques de Marie Curie) avec Cl_2Ba , le comportement de ^{228}Ra était normal. On pouvait bien enrichir le précipité en Ra. Les lois chimiques de l'entraînement étaient bien indépendantes de la concentration. Il fallait donc admettre que l'activité entraînée par Br_2Ba était du Ba radioactif évidemment impossible à concentrer dans le Ba inactif puisqu'il était un isotope de Ba et par conséquent que le noyau d'U pouvait se casser. La fission de l'uranium venait d'être découverte, sur quelques millions d'atomes de Ba radioactifs !

Les sources de neutrons n'étaient pas suffisamment intenses pour produire assez d'atomes des premiers éléments transuraniens, le neptunium (Np) et le plutonium (Pu), pour entreprendre des expériences de chimie. À partir de 1932, les faisceaux de particules obtenus avec les accélérateurs ont largement surpassé n'importe quelle

source à base de Po ou de Rn. La quête des éléments transuraniens conduite aux États-Unis par Glen Seaborg (prix Nobel de chimie 1951) est une longue histoire où la méthode d'entraînement initiée par Marie Curie a été largement utilisée. Elle ne peut être abordée ici.

Bilan des apports de Marie Curie à la chimie

Les apports directs des travaux de Marie Curie à la chimie sont évidemment les découvertes majeures des deux radioéléments Po et Ra et une méthodologie féconde pour étudier la matière invisible radioactive. Les apports indirects sont ceux issus de l'école de pensée de l'Institut du Radium qu'elle a créée. Les apports plus indirects sont ceux des autres lignées de radiochimistes qui ont travaillé à l'étranger, d'abord en partant des travaux de Marie Curie et de ses collaborateurs, puis de façon autonome. Le bilan global des apports à la chimie initiés par Marie Curie est donc, au sens large, considérable (figure 6).

En premier vient l'extension de la table de Mendeleev et sa transformation en classification périodique des éléments que nous connaissons. En second vient l'élucidation des mécanismes de réac-

tions chimiques et le développement parallèle de la chimie à l'échelle de traces et d'ultra-traces (chimie des indicateurs), qui reposent sur la simple capacité des radionucléides ou des radioéléments, naturels et artificiels, de signaler où ils se trouvent. Enfin vient l'élucidation du comportement de la matière très radioactive ou de la matière sous fort rayonnement ionisant, qui repose sur les capacités des émissions des radionucléides à modifier les liaisons chimiques (chimie des atomes chauds et chimie sous rayonnement).

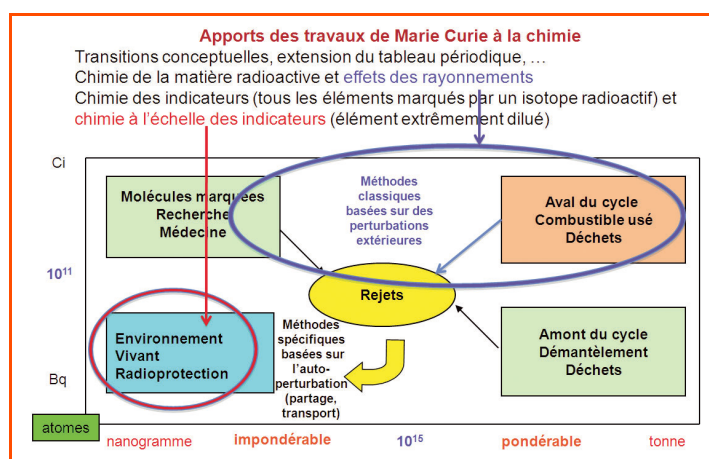


Figure 6 - Illustration des interactions entre des domaines de la radiochimie (chimie sous rayonnements, chimie à l'échelle des indicateurs) qui se sont développés après les travaux de Marie Curie et des activités mettant en œuvre la matière radioactive (recherche, utilisation médicales, industrie nucléaire).

On notera les extensions des échelles activités et des quantités de matière sur plusieurs ordres de grandeur.

La classification périodique

En 1895, la table de Mendeleev comportait 80 éléments. Aujourd'hui, la classification périodique en compte 118. Elle diffère d'une table de Mendeleev complète (limitée à U) par le classement des éléments transuraniens dans la « série des actinides » en regard de la « série des lanthanides ». Au-delà du dernier actinide, le lawrencium (Lr), les éléments transactinides sont des homologues supérieurs des éléments de la septième période qui suivent l'actinium (Ac). Les propriétés des actinides sont liées aux électrons 5f et celles des transactinides aux électrons 6d. Des expériences de radiochimie ont été conduites sur quelques atomes jusqu'à l'élément 106.

Chimie des indicateurs et chimie à l'échelle des indicateurs

L'utilisation des radionucléides pour marquer un élément, c'est-à-dire le rendre radioactif, a permis de découvrir les réactions d'échanges isotopiques, dans lesquelles apparemment rien ne se produit hormis les échanges des atomes d'un même élément. Cela a montré que les équilibres chimiques sont dynamiques. Les indicateurs ont aussi permis de suivre le cheminement des atomes dans les réactions chimiques et d'élucider de nombreux mécanismes réactionnels. Enfin, une orientation originale de la radiochimie s'est développée pour étudier le comportement de la matière dans son état d'extrême dilution, celui que Marie Curie avait initié. Les lois de comportement ont été établies, fondées sur la méthodologie du partage d'un élément dans les systèmes biphasés (ou multiphasés). Les situations que l'on peut analyser vont de la dispersion des radionucléides dans l'environnement à leur incorporation dans les organismes vivants.

Chimie de la matière très radioactive

C'est une forme particulière de la matière dont l'activité se rapproche de celle d'un gramme de radium, c'est-à-dire du Curie par gramme. C'est l'ordre de grandeur de l'activité des cibles de production des radionucléides utilisés en médecine et du combustible nucléaire usé. Elle est soumise à l'irradiation interne par des rayonnements alpha, bêta, gamma et de neutrons qui y dégagent de la chaleur et y développent des transformations chimiques de façon continue. L'exploitation de l'énergie nucléaire de fission a conduit dès 1945 et conduit encore actuellement – notamment dans les réacteurs électronucléaires – à des quantités importantes de matière radioactive (milliers de tonnes accumulées), sans commune mesure avec les quantités de radium qui ont été isolées durant la première moitié du XX^e siècle (de l'ordre du kilogramme). Les modifications chimiques des solutions et des composés sous l'effet des rayonnements ont été perçues et étudiées depuis 1901 dès que la matière isolée des minerais d'uranium est devenue très radioactive.

Conclusion

L'ère de la radioactivité et de la radiochimie a été ouverte de 1896 à 1898, notamment avec les découvertes du polonium et du radium. L'ère du nucléaire a été ouverte entre 1938 et 1940, initiée en 1934 par la découverte de la radioactivité artificielle. Les conséquences des découvertes successives ont lentement mais profondément marqué la

chimie. La structure de l'atome a été comprise comme un système organisé d'un noyau et d'électrons, et les propriétés des éléments et de leurs composés ont été examinées sur la base des structures électroniques des atomes, des molécules et des composés. Puis les chimistes ont utilisé les propriétés des radionucléides pour faire de la chimie dans tous ces domaines, ce qui les a conduits à considérer les réactions chimiques avec un nouveau regard. Quelques domaines sont plus spécialement marqués par l'utilisation ou la mise à profit des rayonnements. En retour, les connaissances en chimie ont permis d'étudier les éléments transuraniens comme tous les autres éléments et d'utiliser l'énergie de fission en préparant par exemple du plutonium pur et des combustibles nucléaires. Aujourd'hui, la « matière radioactive » dont les premiers lots ont été ceux de composés du radium est une matière particulière que l'on a à gérer dans plusieurs domaines et en particulier dans celui de l'énergie nucléaire.

Marie Curie est internationalement connue pour avoir découvert, avec son mari, le radium, pour l'avoir isolé et pour avoir rendu possible son utilisation à des fins médicales. Mais c'est aussi pour des raisons tenant à des positions déterminées dans les contextes scientifique et social du début du XIX^e siècle qu'elle est restée la figure emblématique de la femme scientifique. En fait, ses travaux ont eu un profond retentissement, allant bien au-delà de ce que la mémoire collective en a retenu. Elle a apporté à la science la première méthodologie pour « rendre visible l'invisible » et pour résoudre une des plus grandes énigmes du XX^e siècle : celle du comportement de l'uranium sous l'action des neutrons. Ses travaux ont impulsé dès 1900 de nouveaux axes de recherche mêlant chimie et physique ; la chimie en a été un grand bénéficiaire. C'est à ce titre que j'ai voulu lui rendre hommage.

Notes et références

- [1] De nombreux auteurs ont fait des exégèses complètes ou partielles de l'œuvre scientifique et de la vie de Marie Curie. De nombreuses commémorations d'événements marquants, liés à la radioactivité, ont réuni d'éminents scientifiques qui ont analysé les conséquences de ses travaux dans leurs disciplines. Chacun s'est exprimé selon sa sensibilité. Il existe de nombreuses publications scientifiques, des livres biographiques, des supports audiovisuels et d'innombrables coupures de presse sur Marie Curie. Voir à ce sujet le dernier livre en date qui donne une bibliographie complète : Hurwic J., *Marie Skłodowska-Curie et la radioactivité*, GAL, Varsovie, éd. française 2008 (domwydgal@wp.pl). Voir aussi le numéro spécial « Maria Skłodowska-Curie, a special issue commemorating the 100th anniversary of her Nobel Prize in Chemistry », *Chemistry International*, 2011, 33(1), et Mould R.F., The discovery of radium in 1898 by Maria Skłodowska-Curie (1867-1934) and Pierre Curie (1859-1906) with commentary on their life and times, *British Journal of Radiology*, 1998, 71, p. 1229.
- [2] Voir : Adloff J.-P., Guillaumont R., *Fundamentals of Radiochemistry*, CRC Press, 1993.
- [3] L'analyse des carnets de laboratoire de Pierre et Marie Curie, source initiale des données et des conditions expérimentales des découvertes de Po et de Ra, a été faite par Jean-Pierre Adloff et publiée dans trois articles : *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1998, t. 1, série IIC, p. 217, 457 et 801. D'autres articles scientifiques sont réunis dans « One hundred years after the discovery of radioactivity », *Radiochimica Acta*, 1995, 70/71, p. 1.
- [4] La mesure de l'activité des radionucléides présents dans une source radioactive est toujours délicate. En effet, les rayons émis interagissent avec la matière, celle de la source et celle qu'ils rencontrent ensuite avant de déclencher un signal dans un détecteur approprié. Tous les rayons émis dans la source n'atteignent pas le détecteur qui donne seulement une indication de la radioactivité de la source. Marie Curie utilisait comme détecteur une chambre d'ionisation qui collecte les électrons produits par ionisation de l'air de la chambre par les rayons qui la traversent (à l'époque, on disait que les rayons uraniques électrisaient l'air ; l'électron sera caractérisé en 1898). La source de rayonnement était dans la chambre. Dans ces conditions, seuls les rayons qui sortent de la source produisent des électrons. La préparation de la source est donc un point capital pour mesurer et comparer les radioactivités de différentes sources. Son épaisseur joue un rôle considérable. Elle doit être adaptée

à la qualité du rayonnement (alpha, bêta ou gamma), sans quoi l'interprétation de la mesure reste douteuse. Marie Curie ne disposait, pour connaître cette qualité, que du pouvoir de pénétration des rayons dans des écrans de cuivre ou d'aluminium. Elle a maîtrisé les aspects méthodologiques de la mesure grâce à l'utilisation d'une source de référence. Elle rapportait ses mesures à de l'uranium métallique âgé de plus d'un an et préparé par Henri Moissan. Seul Moissan détenait depuis 1893 des lots d'uranium métal très pur. Il se trouve que l'uranium métallique est en fait un étalon de radioactivité (51 000 Bq/g) permettant des calibrations. Un cm^2 d'épaisseur supérieure à 1/10 de mm produit dans une chambre d'ionisation un courant constant de quelques 10^{-12} A dû essentiellement aux rayons alpha de ^{238}U et de ^{234}U (90-95 %) car la contribution des rayons bêta des descendants de ^{238}U est faible.

- [5] Le minerai de la mine de Joachimstal (entre 300 et 500 m sous terre) était de la pechblende amorphe contenant UO_2 (en fait $\text{U}^{4+}_{1-x-y-z}\text{U}^{6+}_x\text{M}^{3+}_y\text{M}^{2+}_z\text{O}_{2+x-0,5y-z}$, M^{3+} = terres rares, M^{2+} = alcalino-terreux) mélangé à des schistes, du quartz (SiO_2), de la pyrite (FeS), de la dolomite (CO_3Mg) et du carbonate de calcium (CO_3Ca). La pechblende contient (exprimé en oxydes) 75 à 80 % de U, quelques % de Fe, Pb, Si, Ca et autres alcalino-terreux, environ 1 % de Bi, As, Na, S et environ 0,1 % de Zn, Mn, Mg, K.
- [6] Dans la sublimation sous vide des sulfures, méthode de séparation des éléments pratiquée par Pierre Curie, l'appareillage est simple : c'est un tube de verre dont l'extrémité où sont déposés les sulfures est chauffée et le long duquel s'établit ainsi un gradient de température. Le dépôt de chaque sulfure à un endroit du tube (en fait de la température du tube) correspond à une température de chauffe définie. Il résulte d'une infinité de partages successifs caractéristique du sulfure. On comprend que l'on

puisse séparer plusieurs sulfures si leurs caractéristiques de partage sont différentes. Chaque partage accentue les différences de comportement des éléments, même si elles sont faibles. Comme le transport a lieu en phase vapeur, la méthode est rapide. Ainsi lors des expériences historiques, Pierre Curie a par exemple concentré le Po d'un échantillon de 0,94 g de sulfure de Bi et de Pb (douze fois la radioactivité de l'uranium métallique) dans un dépôt quasi sans matière (dépôt noir) correspondant à une température de sublimation de 450 °C (S_3Bi_2 est sublimé à 250 °C et SPb l'est au-delà de 700 °C), mais une partie notable de Po se dépose aussi pour une température de chauffe de 650 °C, les autres dépôts étant très peu radioactifs. Dans cette expérience, plus de 70 % de la radioactivité initiale se retrouvent dans le dépôt noir.



Robert Guillaumont*

est professeur honoraire (Université Paris-Sud, Orsay) et membre de l'Académie des sciences.

Photo : © B. Eymann/Académie des sciences.

* Courriel : robert.guillaumont0663@orange.fr



Marie Curie lors du premier congrès Solvay qui réunissait les plus grands savants sur le thème de « la théorie des rayonnements et des quantas » en 1911. © Musée Curie.