

Dossier “Radioactivité naturelle” - VII

LA RADIOACTIVITE DES ROCHES

Robert SIX

I. INTRODUCTION GENERALITES

Afin de nous resituer dans le contexte, je renvoie le lecteur à l'article « *La radioactivité et la géologie* » paru en début de ce dossier. Cette fois, j'aborderai plus spécifiquement la radioactivité des différentes familles de roches.

Les **roches magmatiques** issues du magma se forment en profondeur là où la chaleur due aux éléments radioactifs est importante. Ce sont des roches, comme les roches métamorphiques, du **type « cristallines »** car lors du **refroidissement** il s'y forme des **cristaux** dont la taille est inversement proportionnelle à la vitesse de refroidissement :

Plus le refroidissement est rapide plus petits sont les cristaux et inversement.

Notre planète est un corps tiède dont la **chaleur interne** est due à la **désintégration des éléments radioactifs incorporés, dans ses roches.**

Cette radioactivité qui maintient une température clémente est l'une des causes, qui ont favorisé l'éclosion de la vie sur Terre.

Seule une faible proportion de cette chaleur s'échappe du globe en raison de ses dimensions. La **désintégration des isotopes** ^{235}U (0,70 milliards d'années), ^{238}U (4,47 milliards d'années), ^{232}Th (14 milliards d'années) et ^{40}K (1,28 milliards d'années) est à **l'origine des 80% de l'énergie émergeant à la surface du sol.** Cette énergie est en constante diminution à la suite de la disparition de ces éléments radioactifs selon la loi de décroissance exponentielle propre à chaque élément (demi-vie).

Si l'on se reporte aux radioéléments appartenant aux trois grandes familles radioactives naturelles (^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th), on peut dire que d'un point de vue géologique et géochimique, leur évolution et répartition dépendent essentiellement de celles de l'uranium et du thorium. En dehors de ces trois familles, seul le ^{40}K (potassium) est susceptible de jouer un rôle en radiogéologie, les autres éléments étant rares et de faible activité.

II. L'URANIUM

L'**uranium** de numéro atomique $Z = 92$ est classé dans les **atomes à sept couches électroniques**. Son **nombre de masse** est **238,03**. Il fait partie du groupe des **actinides** de la classification périodique, qui comprend les éléments chimiques se situant entre l'actinium et le lawrencium, dont le nombre atomique varie de $Z = 89$ à $Z = 103$. Ce sont tous des éléments radioactifs et ils ont des propriétés chimiques voisines. Les actinides dont le numéro atomique est supérieur à 92 sont des éléments artificiels appelés **transuraniens**. Ils sont générés par la capture de neutrons, sans fission.

Bien que le minerai d'uranium soit connu depuis le Moyen Age, où il est signalé à plusieurs reprises, notamment en Saxe, l'**oxyde d'uranium** ne sera découvert qu'en **1789**, par le chimiste autrichien **Martin-Heinrich KLAPROTH (1743-1817)**. La couleur du minerai qui évoque la poix, lui valu le nom de **pechblende** (*pech* signifiant poix en allemand). C'est en chauffant un échantillon de pechblende en provenance de la mine de St-Joachimsthal, en Bohême, que **KLAPROTH** isole l'oxyde d'uranium auquel il donne le nom d'**urane** en référence à la découverte de la planète Uranus faite par **Williams HERSCHEL (1738-1822)** huit ans plus tôt (**1781**).

En 1841, le chimiste français **Eugène-Melchior PELIGOT (1811-1890)** détermine que l'urane est composé de deux atomes d'oxygène et d'un atome d'un métal qui nomme **uranium** (UO_2). Il estime sa **masse volumique** à **19 g/cm³**.

Ce n'est qu'**en 1896** qu'**Henri BECQUEREL (1852-1906)** met en évidence la **radioactivité de l'uranium**, en découvrant des plaques photographiques impressionnées placées à côté de sels d'uranium à l'abri de la lumière. Ensuite, **Marie** et **Pierre CURIE** vont extraire, dans des conditions pénibles, de la pechblende deux nouveaux éléments, le **radium** et le **polonium**.

Avant la découverte du radium, le minerai d'uranium trouvait un emploi limité, comme **pigment** dans la manufacture des **verres colorés**, dans la **céramique** et la **faience**, sous forme de **diuranate de sodium** ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) ou d'**ammonium** ($(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$). On le retrouvait aussi à de très faibles concentrations, pour colorer des **céramiques dentaires**. Il a été également utilisé comme **additif** dans la **métallurgie** pour obtenir de rares alliages, ou de **catalyseur** dans certaines réactions chimiques spécialisées et dans les **films photographiques**. Il sert aussi de **lest** à la place du plomb, en raison de sa forte densité (18,7). C'est ainsi, qu'**en 1974**, **Eric TABARLY** recourt à l'uranium pour alourdir son *Pen Duick VI*. **En 1975**, les Français mettent en orbite un satellite très compact du nom de Starlette, constitué d'un alliage à 1,5% de molybdène et 98,5% d'uranium afin de pouvoir viser au laser cet objet ressemblant, autant que possible, à un point matériel. **Ironie de l'histoire, l'uranium a été longtemps utilisé comme blindage contre les radiations !**

Après la découverte du radium, le minerai d'uranium fut exploité massivement pour en extraire le **radium** destiné à des **fins thérapeutiques**. **Entre 1900 et 1939**, les

7.500 t extraites du sous-sol fournissent **900 g** de radium. Il deviendra un élément stratégique lorsque, le **17 décembre 1938** **Otto HAHN** (1879-1968) et son assistant **Fritz STRASSMANN** (1902-1980) réalisent la **première fission** d'un atome d'uranium.

Le sort de l'humanité allait changer !

Sa faible **radioactivité** génère une **puissance** de **0,1 W/tonne**. Cette énergie est environ **1.000.000** de fois **supérieure à celle dégagée par les combustibles fossiles**, pour une masse équivalente, d'où son emploi dans l'industrie nucléaire.

C'est un **élément chimiquement très réactif**, du fait qu'il possède **quatre valences** possibles (+III à +VI), les valences IV et VI étant les plus répandues dans les minerais. Sous la valence VI (ion uralyne), l'uranium est soluble, il forme avec l'ion carbonate des complexes très stables lui assurant une grande mobilité ; sous la valence IV, il est insoluble et présente alors des similitudes de comportement avec le thorium. Les conditions de passage de la valence IV à la valence VI dépendent du potentiel d'oxydoréduction du milieu.

La **valence** d'un élément chimique est le nombre maximal de liaisons chimiques qu'il peut former. Autrement dit, c'est le nombre maximal d'atomes d'un élément univalent avec lesquels un atome de cet élément peut s'associer. La **valence** d'un atome dans le cadre d'une molécule ou d'un ion est le nombre de liaisons covalentes que cet atome a formé. La **valence** d'un ion monoatomique en solution est sa charge, on parle alors d'électrovalence.

La **couche de valence** est la dernière couche électronique d'un atome (couche externe) et la (ou les) sous-couche en cours de remplissage.

Sa très forte **affinité pour les oxyhydroxydes de fer**, fait que lors de changements des conditions d'oxydoréduction, une **diminution de la teneur en oxygène** (condition réductrice) engendre une **précipitation rapide de l'uranium sous formes d'oxyde** (UO_2). C'est ce type de précipitation qui est à l'origine du **gisement d'Oklo** (réacteur naturel) dont nous parlerons dans un article sur les gisements.

L'uranium **se combine facilement** pour former de nombreux composés chimiques dans la nature. C'est ainsi qu'on le retrouve dans pratiquement toutes les roches, où il s'allie avec des éléments tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le carbone, ou sous forme d'oxyde, de nitrate, de sulfure ou de carbonate. Par exemple, en combinaison avec l'oxygène, sous forme d'oxyde uraneux (UO_2), il est l'un des constituants de l'uranite et de la pechblende deux des principaux minerais d'uranium.

Les formes d'**oxydes d'uranium** les **plus répandus**, U_3O_8 et UO_2 , sont **solides**, **peu soluble dans l'eau** et **stables** dans un large domaine de conditions environnementales. Le premier est le plus stable des composés d'uranium et le plus fréquent dans la nature. Le deuxième est utilisé pour obtenir le combustible des réacteurs. De part leur **stabilité**, ces oxydes sont choisis pour l'**entreposage** et le **stockage de l'uranium**.

Dans les **calcaires**, il s'allie aux **carbonates**. Dans les **roches argileuses** (argiles, schistes, phyllades) il se fixe sur les **minéraux argileux** et les **matières organiques**. Dans les **roches gréseuses** (sables, grès, quartzites), il peut se localiser dans les

minéraux lourds comme par exemple les zircons ou les monazites. Il est également présent dans les **roches magmatiques** (granites).

L'uranium à l'état naturel est un élément fréquent, dont l'abondance est supérieure à celle de l'argent et l'or, et comparable à celle du molybdène ou de l'arsenic.

Cependant, il est **quatre fois moins abondant que le thorium**. On le trouve en traces partout, dans le manteau et l'écorce terrestre, dans l'eau de mer et l'eau douce. Dans cette dernière, les concentrations sont de l'ordre du $\mu\text{g/l}$, mais dans certains cas exceptionnels elles peuvent atteindre la dizaine de mg/l . Dans l'**eau de mer**, la **concentration d'uranium** est de **3,3 $\mu\text{g/l}$** . On estime que les océans contiennent **4 milliards de tonnes** d'uranium qui se renouvellent chaque année à raison de **20.000 tonnes** grâce à l'apport des cours d'eau.

Même **notre organisme** comporte des **traces d'uranium**, à raison de **90 μg** provenant de l'air que nous respirons, de l'eau et des aliments absorbés. Environ **66%** se situent dans le **squelette**, **16%** dans le **foie**, **8%** dans les **reins** et les **10%** restants dans les **autres tissus**.

Sa concentration varie en fonction du type de roche, et dans une même roche sa répartition peut être hétérogène. De plus, des processus géophysiques sont à l'origine des gisements d'uranium que l'on retrouve dans certaines couches rocheuses, dans des fractures ou dans des cavités. En moyenne, ces **concentrations** dans les sols sont de **3 à 4 ppm**, mais elles peuvent atteindre **80 ppm** dans certains schistes et **350 ppm** dans les **phosphates**. Les teneurs les plus élevées se retrouvent dans les roches magmatiques acides : de **1 à 6 ppm** dans les **granites** et dans les **syénites**, de **2 à 7** dans les **rhyolites** et dans les **trachytes**, de **0,2 à 2** dans les **gabbros** et dans les **diorites**, de **0,2 à 4** dans les **basaltes** et dans les **andésites**, de **0,001 à 0,03** dans les **roches ultrabasiques**, de **0,1 à 30** dans les **roches alcalines**.

ppm : part par millions. Au sens strict, un ppm correspond à un rapport de 10^{-6} , soit, par exemple, un milligramme par kilogramme ; au sens large, un ppm correspond à milligramme par litre : dans ce cas il s'agit d'un abus de langage, car le litre (unité de volume) n'est pas équivalent au kilogramme (unité de masse). En outre, le ppm n'est pas une concentration mais un rapport, c'est-à-dire un quotient sans dimension, à l'instar d'un pourcentage.

III. LE THORIUM

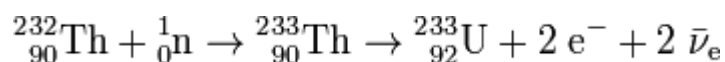
Le thorium de **numéro atomique $Z = 90$** est, comme l'uranium, classé dans les **atomes à sept couches** électroniques. Il fait également partie de la **famille des actinides** du tableau périodique. Sa **masse atomique** est de **232,03806**.

C'est en analysant un échantillon d'un minéral noir en provenance de l'île de Løvøy, en Norvège, que le chimiste suédois **Jöns Jakob BERZELIUS (1779-1848)**, **en 1829**, découvre un nouvel élément qu'il nomme **thorium** d'après *Thor*, le dieu scandinave du tonnerre. Ce n'est qu'**en 1889**, que **Marie CURIE** découvrit, en même temps que le chimiste allemand **Gerhard Carl Schmidt (1865-1949)**, la **radioactivité du thorium**. **Entre 1900 et 1903**, **Ernest RUTHERFORD (1871-1937)** et **Frederick SODDY (1877-1956)** démontrent que le thorium se désintègre selon une loi de décroissance exponentielle en une série d'autres éléments, ce qui les amène à considérer la **demi-vie** comme l'une des **caractéristiques importantes des éléments radioactifs**. **En 1907**, **RUTHERFORD** donne le nom d'**ionium** à l'un des éléments de la chaîne de désintégration de l' ^{238}U , avant que l'on ne réalise qu'en fait, il s'agit d'un isotope du Th, le ^{230}Th .

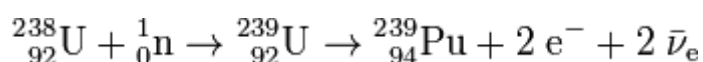
Une nouvelle technique, la **méthode de la zone fondue**, mise au point par les chimistes néerlandais **Eduard VAN ARKEL (1893-1976)** et **Jan Hendrik DE BOER (1899-1971)**, **en 1925**, permet de produire du thorium métallique de grande pureté. La méthode consiste à faire fondre, généralement par induction électromagnétique, une barre de métal dans un creuset, et de déplacer lentement la zone de fusion d'un bout à l'autre de la barre, toujours dans le même sens. Lors de la recristallisation, les impuretés se concentrent préférentiellement dans la zone fondue ; à chaque passage la barre est un peu plus purifiée, les impuretés s'accumulant à l'extrémité de la barre.

Dans la nature le thorium existe, pratiquement à **100%**, sous la **forme ^{232}Th** . D'autres isotopes se retrouvent à l'état de traces et proviennent de la chaîne de désintégration du ^{232}Th (**^{228}Th ; 1,91 an**) ; de l' ^{238}U (**^{230}Th ; 75.000 ans**) ; et de l' ^{235}U (**^{231}Th ; 25,2 h**). Tous les isotopes du thorium sont radioactifs. Le **^{232}Th** a la **demi-vie la plus longue** parmi les éléments radioactifs naturels : **14,05.10⁹ années**, soit près de trois fois l'âge de la Terre. Cela en fait un élément **mononucléidique**, c'est-à-dire un élément naturellement présent sur Terre uniquement sous la forme d'un seul nucléide dont la masse atomique est caractéristique. Son abondance naturelle comporte un seul isotope stable, ou, dans ce cas-ci, un isotope instable à très longue durée de vie.

De plus, **^{232}Th** est un **isotope fertile** car il produit après capture d'un neutron un **isotope fissile**, le ^{233}Th .



Le deuxième **isotope fertile** dans la nature est l' **^{238}U** qui donne par capture neutronique de l' ^{239}U .



Ces **deux éléments** peuvent être utilisés pour **produire de l'énergie** dans des réacteurs adaptés pour la surgénération. L' ^{238}U est utilisé dans un grand nombre de réalisations et est l'unique voie pour obtenir du ^{239}Pu . Par contre, le ^{232}Th n'a été utilisé jusqu'à présent qu'à titre expérimental, le principal obstacle étant qu'il n'est

pas fissile mais simplement fertile, et que la fission de l' ^{233}U produit une faible quantité de neutrons.

Le **thorium** se trouve dans la **majorité des roches et des sols**. Il est **quatre fois plus abondant que l'uranium** et aussi fréquent que le plomb. Sa **concentration** dans un terrain normale gravite autour de **12 ppm**. On le rencontre dans plusieurs minéraux comme la thorite (ThSiO_4), la thorianite (ThO_2) et surtout la monazite ($(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$) qui peut contenir jusqu'à 12% d'oxyde de Th.

Ce n'est qu'à **partir de 1885** que le thorium trouva une application industrielle dans l'utilisation des **manchons à incandescence**. L'**industrie nucléaire** s'y intéresse et l'intègre dans certains **réacteurs à haute température** HTR (*High Temperature Reactor*). L'une des options retenues pour alimenter ces réacteurs est le **cycle thorium**, utilisant l' ^{235}U enrichi à 90% ou plus de ^{232}Th . Des prototypes de cette filière ont été construits en Angleterre, en Allemagne et aux Etats-Unis. Les sociétés françaises SFEC et CERCA se sont lancées dans la fabrication de combustible au thorium, mais **en 1979**, la France a abandonné cette filière. Des études sont en cours afin d'étudier la possibilité de produire de l'énergie à partir du ^{232}Th au moyen de réacteurs sous-critiques couplés à des accélérateurs de particules.

D'un point de vue militaire, la seule application française connue est l'adjonction de thorium au métal du **carter des réacteurs ATAR** qui équipe les avions Etendard et Mirage, pour en renforcer la résistance thermique.

IV. LA GEOLOGIE ISOTOPIQUE

La découverte de la **radioactivité naturelle** a ouvert des **perspectives énormes en géologie**. Les isotopes peuvent être comparés aux fossiles pour les paléontologues. En effet grâce à eux, il est possible de **dater toute une gamme de terrains** grâce aux roches qu'ils contiennent et ce à partir des tous premiers instants de la naissance de notre planète.

On peut mesurer la **composition isotopique** d'un élément chimique grâce au **spectromètre de masse** inventé **en 1910** par **sir Joseph John THOMPSON**, physicien anglais (1856 – 1940) et perfectionné **en 1919** par le chimiste et physicien anglais **Francis William ASTON** (1877 – 1945).

Son principe est relativement simple et réside dans la **séparation en phase gazeuse de molécules chargées** (ions) **en fonction de leur rapport masse/charge (m/z)**.

L'échantillon à analyser est ionisé, accéléré dans un champ électrique, puis le jet d'ions ainsi obtenu passe dans un champ magnétique. Les ions sont plus ou moins déviés en fonction de leur masse. A la sortie, ils sont transformés en courants électriques et l'intensité de ceux-ci est proportionnelle à l'abondance relative des diverses masses.

L'appareil comporte **quatre parties** principales :

- Un **système d'introduction** de l'échantillon à analyser
- Une **source d'ionisation**
- Un **analyseur** qui sépare les ions en fonction du rapport m/z
- Un **détecteur** et son système d'analyse.

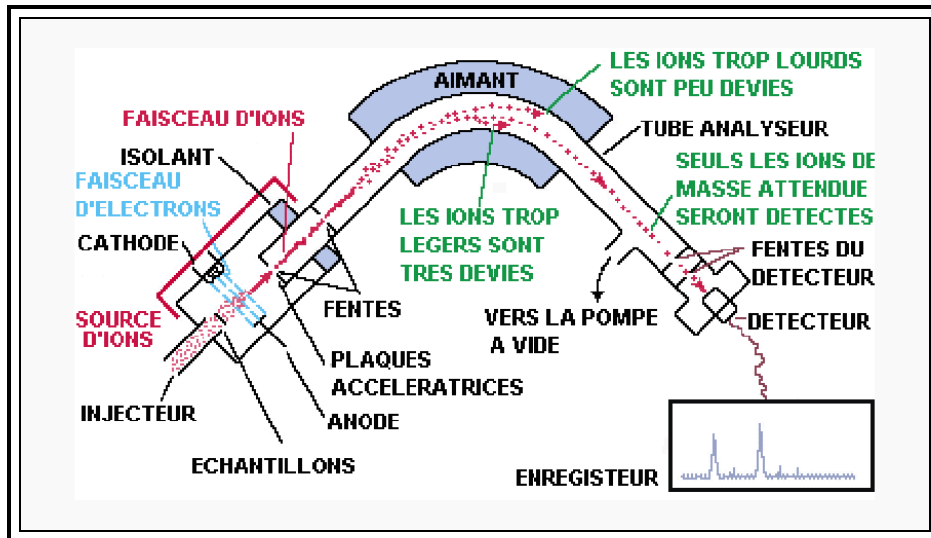


Fig. 1 – Principe du spectromètre de masse

Grâce à la **connaissance isotopique** d'un élément inclus dans une roche, les scientifiques peuvent établir des **méthodes de datation absolue** de celle-ci. Selon l'élément choisi, il est possible de **couvrir pratiquement toutes les périodes géologiques**. Ainsi, la **méthode du ^{14}C** ne permet de remonter qu'aux environs de **50.000 ans**. Celle du **Rubidium – Strontium** sert à dater des roches magmatiques ou métamorphiques entre **10 millions d'années à quelques milliards d'années**. La **méthode Uranium – Thorium – Plomb** a permis d'estimer l'**âge de la Terre**. Citons encore la **méthode Potassium – Argon (300 Ma à 100.000 ans)** et la **méthode Argon 39 – Argon 40** qui en dérive. Ces différentes méthodes de datation feront l'objet d'une autre série d'articles si le temps m'en donne l'occasion.