

Des subtiles différences entre les isotopes des éléments chimiques, de leur immuabilité ou précarité, de leurs utilisations pour le meilleur et pour le pire

Patrice Rubini

Cette communication découle de celle de février 2023 sur le tableau périodique des éléments chimiques. Le tableau, apparaissant sur la première figure (figure 1), recense tous les éléments composant la matière, vivante ou non. Un élément est caractérisé par le nombre de protons que renferme le noyau des atomes qui le constituent. Il s'agit du numéro atomique Z qu'on fait figurer en bas et à gauche du symbole de l'élément ${}_Z X$, par exemple l'élément hydrogène ne possède qu'un proton, le carbone 6, l'oxygène 8, l'uranium 92, et sont notés : ${}_1\text{H}$, ${}_6\text{C}$, ${}_8\text{O}$ et ${}_{92}\text{U}$. Un atome est constitué d'un noyau contenant des protons, chargés positivement, et des neutrons, non-porteurs de charge électrique, d'une part, et d'électrons, chargés négativement, en même nombre que les protons, d'autre part.

Tableau périodique

		Groupes 1		2												13	14	15	16	17	18																
Périodes	1	1	H													2	He																				
	2	3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne										
	3	11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar										
	4	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
	5	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
	6	55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
	7	87	Fr	88	Ra	89	Ac	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og
							58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu			
							90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr			

Lanthanides
Actinides

Figure 1 : **Tableau périodique**

Un élément chimique, caractérisé donc par son nombre de protons, peut avoir un nombre de neutrons variable. On a alors affaire à des isotopes. Ainsi l'hydrogène présente trois isotopes, le protium (un proton, pas de neutron), le deutérium (un proton et un neutron) et le tritium (un proton et deux neutrons). Le nombre total de neutrons et de protons apparaît dans le nombre de masse A indiqué en haut et à gauche de l'élément. Ainsi, pour l'hydrogène, ${}_1^1\text{H}$, ${}_1^2\text{H}$, ${}_1^3\text{H}$ respectivement pour le protium, le deutérium et le tritium. Le nombre de neutrons est égal à $A-Z$. L'isotope de l'uranium ${}_{92}^{235}\text{U}$ a donc 92 protons et 143 neutrons. L'étymologie du mot isotope est relativement évidente puisqu'elle signifie « à la même (isos en grec) place (topos en grec) ». En effet tous les isotopes d'un même élément se retrouvent dans la même case du tableau périodique. Comme les isotopes d'un même élément ont un nombre identique d'électrons, leurs propriétés chimiques sont très voisines mais on peut exploiter la différence, souvent légère, entre leurs propriétés physiques pour les séparer.

C'est J. J. Thomson qui, en 1912, prouva l'existence d'isotopes stables d'un élément en déterminant le quotient charge/masse d'ions positifs du néon par l'étude de leur trajectoire dans un champ magnétique. Certains sont très stables, d'autres non. Les isotopes instables sont radioactifs, c'est-à-dire qu'ils se décomposent en engendrant d'autres éléments et en émettant un rayonnement très énergétique ou une particule. On connaît 94 éléments naturels dont 81 stables et 280 isotopes dont 254 stables, ce qui fait une moyenne d'environ trois isotopes par élément chimique, mais certains n'en présentent qu'un seul alors que d'autres en possèdent de nombreux (10 pour l'étain !). Certains éléments n'ont pas d'isotope stable (technétium, prométhéum et tous les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 83). Il existe plusieurs milliers d'isotopes artificiels qui sont préparés au laboratoire. Le premier isotope radioactif artificiel ^{30}P fut préparé par Frédéric et Irène Joliot-Curie en 1934 (figure 2).



Figure 2
Frédéric et Irène Joliot Curie dans leur laboratoire
de physique à l'institut du radium (1932)
(Archives Musée Curie Paris)

Au cours de cet exposé, nous ferons un panorama, non exhaustif, des isotopes en balayant le tableau périodique. Nous remarquerons que certains d'entre eux nous sont familiers car ils sont au cœur de certains épisodes historiques : bataille de l'eau lourde, datation du suaire de Turin par exemple, ou de l'actualité : retraitement des combustibles nucléaires, enrichissement de l'uranium-235, ... Nous verrons qu'il est difficile de les séparer et nous évoquerons quelques procédés qui le permettent. Enfin, nous parlerons de leurs utilisations très diverses, de la géologie à la médecine en passant par l'énergie et les bombes nucléaires.

Isotopes stables. Isotopes radioactifs

Les noyaux les plus stables sont ceux qui renferment un nombre pair de protons et un nombre pair de neutrons. Inversement, ceux qui ont un nombre impair de protons et de neutrons sont les moins stables. Parmi ceux de la première sorte, les plus stables possèdent 2, 8, 20, 50, 82 ou 126 – appelés nombres magiques - protons ou neutrons. Certains noyaux sont doublement magiques, c'est-à-dire composés d'un nombre magique de protons et d'un nombre magique de neutrons. Les isotopes qui ne sont pas stables sont radioactifs. Ils se transforment spontanément, à plus ou moins grande vitesse, en d'autres éléments en émettant un rayonnement. Cette transformation (réaction) nucléaire est la cause de la radioactivité, découverte en 1896 par le Français Henri Becquerel qui avait constaté l'impression d'une plaque photographique laissée par hasard dans un tiroir à proximité d'un échantillon d'un composé d'uranium (figure 3).

On ne connaissait pas encore la dangerosité de ce phénomène sur lequel Marie Curie a travaillé avec son mari Pierre (figure 4). Ses travaux lui ont valu deux prix Nobel, l'un en physique en 1903 avec Pierre Curie et Henri Becquerel (travaux sur la radioactivité), l'autre en chimie en 1911 (découverte du radium et du polonium, isolement du radium et étude de cet élément). Ses premiers cahiers de laboratoire sont encore jugés trop dangereux à manipuler à l'heure actuelle en raison de leur radioactivité.

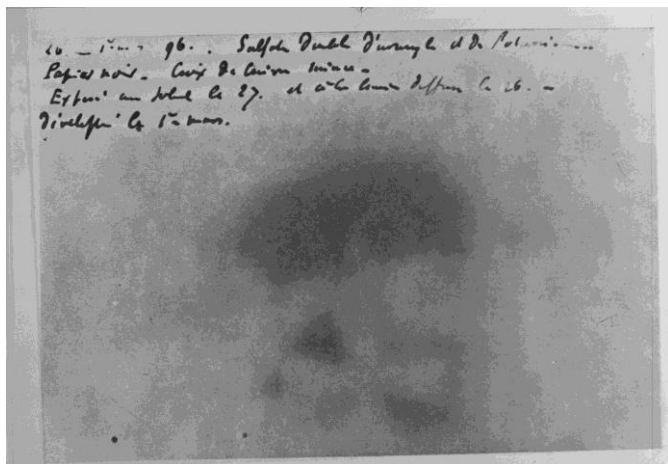


Figure 3

**Image de la croix de Malte placée entre le minerai d'uranium
et la plaque photographique du 26 février 1896**
(Archives Musée Curie Paris)



Figure 4

Pierre et Marie Curie (1895)
(Archives Musée Curie Paris)

On distingue principalement trois grands types de radioactivité suivant le rayonnement émis lors de la transformation de l'isotope :

- le rayonnement α est dû à l'émission de noyaux d'hélium ${}^4_2\text{He}$. C'est la raison pour laquelle on trouve de l'hélium dans la lithosphère, produit par la désintégration radioactive de l'uranium et du thorium présents dans certains minerais. Cet élément est le deuxième plus abondant dans l'univers, après l'hydrogène ;
- le rayonnement β correspond à l'éjection d'électrons rapides ;
- le rayonnement γ est un rayonnement électromagnétique de fréquence très élevée donc de haute énergie. Il est très pénétrant.

On voit que les réactions nucléaires correspondent à une transmutation, vieux rêve des alchimistes qui souhaitaient transformer le plomb en or. Nous savons maintenant que cela était impossible chimiquement, l'énergie mise en cause par les réactions chimiques étant beaucoup trop faibles pour induire des transformations nucléaires qui, elles, mettent en jeu des énergies considérables.

Les éléments radioactifs se décomposent donc mais à des vitesses variables suivant les isotopes. Leur disparition se fait selon une loi exponentielle négative dont la décroissance en fonction du temps dépend de la durée de demi-vie du nucléide en question (un nucléide est un noyau de numéro atomique et de nombre de masse donnés). La demi-vie correspond au temps qu'il faut pour que la moitié des noyaux présents au temps initial ait disparu. Certains isotopes ont des durées de vie très courtes : $2,2 \cdot 10^{-23}$ s pour ${}^7\text{H}$, 11,163 s pour ${}^{20}\text{F}$, 20,38 minutes pour ${}^{11}\text{C}$, 1,8293 heure pour ${}^{18}\text{F}$, 3,8235 jours pour ${}^{222}\text{Rn}$ par exemple, d'autres très longues, jusqu'à des milliards d'années : 5,272 ans pour ${}^{60}\text{Co}$, 5730 ans pour ${}^{14}\text{C}$, 704 millions d'années pour ${}^{235}\text{U}$, 4,466 milliards d'années pour ${}^{238}\text{U}$, par exemple.

Au bout de dix demi-vies, il ne reste plus qu'un millième des noyaux initiaux d'un isotope radioactif et on peut considérer qu'il a pratiquement disparu (figure 5). Il existe très peu d'éléments naturels radioactifs car la plus grande partie de ceux issus de la nucléosynthèse initiale dans les étoiles ont disparu, leur durée de vie étant faible comparée à l'âge de la Terre (4,5 milliards d'années). Seuls l'uranium-235, l'uranium-238, le potassium-40 et le thorium-232, avec des demi-vies proches ou supérieures au milliard d'années, existent naturellement dans la nature bien que radioactifs. Les autres éléments radioactifs que l'on trouve dans la nature sont produits par la dégradation des isotopes cités ci-dessus (radium-226, radon-222, ...), par l'activité humaine (explosions nucléaires, déchets des centrales nucléaires) ou par des rayons cosmiques entrant en interaction avec des nucléides stables. Par exemple le carbone-14 résulte du bombardement d'atomes d'azote par des neutrons se trouvant dans la stratosphère.

Les isotopes radioactifs peuvent être très dangereux pour les organismes vivants à cause du rayonnement ou de la production de particules consécutifs à leur transformation, donnant lieu à un empoisonnement, à la destruction de cellules ou à des mutations génétiques. Ils peuvent servir à la fabrication d'armes très puissantes (bombes atomiques), les réactions de transmutation pouvant générer des énergies considérables en un laps de temps très court (explosion). Mais leurs propriétés peuvent être mises à profit, comme nous le verrons plus loin, pour la datation de roches, d'objets historiques, pour le traçage et le soin en médecine.

Pour un même élément, on peut avoir plusieurs isotopes dont certains, ou tous (le thorium par exemple), peuvent être radioactifs ; on a vu que le zinc en comptait dix. Donnons quelques exemples. L'élément hydrogène, dont la caractéristique est d'avoir un noyau avec un seul proton, a trois isotopes : le protium (un proton, pas de neutron), le deutérium (un proton, un neutron) et le tritium (un proton et deux neutrons), ce dernier étant radioactif. Les deux premiers sont naturels et présentent une abondance respective de 99,985 % environ et 0,015 % environ. Le tritium ne se trouve qu'à l'état de trace, produit par l'interaction des rayons cosmiques avec les gaz de l'atmosphère ou par les essais nucléaires. Cet isotope joue un rôle majeur pour les études de production d'énergie par fusion nucléaire deutérium-tritium (projet ITER). La molécule d'eau deutérée D₂O est appelée « eau lourde » car sa masse molaire, environ 20 g.mol⁻¹, est plus importante que celle de l'eau H₂O, environ 18 g.mol⁻¹ (une mole, symbolisée par mol, est le nombre d'atomes contenus dans 12 grammes de carbone-12, soit le nombre d'Avogadro égal à 6,022.10²³; une mole d'une entité quelconque représente 6,022.10²³ entités). Ce composé a joué un rôle important au cours de la Seconde Guerre mondiale dans ce qui a été appelé « la bataille de l'eau lourde » dont nous parlerons plus loin.

Le carbone, qui a six protons, présente trois isotopes principaux : ¹²C, ¹³C et ¹⁴C avec 6, 7 et 8 neutrons, respectivement. ¹⁴C est produit dans la stratosphère par l'interaction du rayonnement cosmique de neutrons avec des atomes d'azote. La mesure de sa concentration dans des échantillons fossiles permet leur datation. On y reviendra. L'isotope ¹²C est de loin le plus abondant, à près de 99%. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du ¹³C est bien utile dans l'analyse chimique.

Figure 5: Loi de décroissance radioactive

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} = N_0 \cdot 2^{-x}$$

$$\lambda = \ln 2 / T \quad x = t / T \quad T : \text{demi-vie}$$

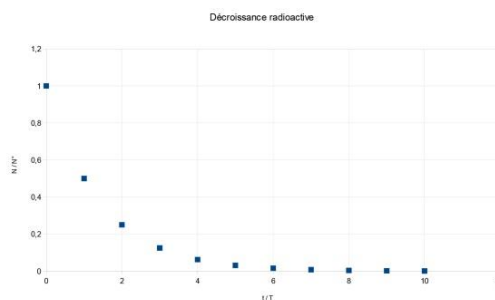


Figure 5
Loi de décroissance radioactive

Parmi les isotopes les plus connus, on citera ceux principaux de l'uranium : l'uranium-235 et l'uranium-238, tous deux radioactifs mais avec des périodes de vie longues (710 millions d'années pour le premier et 4,5 milliards d'années pour le second). C'est l'uranium-235 qui ne représente que moins de 1% de l'uranium total, composé essentiellement d'uranium-238, qui est utilisé, plus ou moins enrichi, dans les réacteurs nucléaires pour produire de l'énergie par fission nucléaire ou dans les bombes atomiques.

Comment peuvent être séparés les différents isotopes d'un même élément chimique et comment peut-on en préparer des quantités significatives pour certaines applications ?

Préparation et séparation des isotopes

Les isotopes d'un élément chimique donné ont le même nombre de protons et donc le même nombre d'électrons. Les propriétés chimiques de composés formés à partir de différents isotopes d'un même élément (H_2O et D_2O par exemple, où D désigne le deutérium) seront en conséquence très proches. De faibles différences peuvent être constatées dans les vitesses de réaction et dans les équilibres thermodynamiques qui pourront néanmoins être exploitées pour enrichir un mélange en un isotope donné. Leurs propriétés physiques sont, elles aussi, très voisines, les différences observées provenant essentiellement de leur différence de masse molaire. Il est évident que les écarts de masse dans les molécules sont faibles en valeur relative et ceci d'autant plus que les masses atomiques des isotopes sont élevées. Rappelons que le nombre de masse A indique la masse atomique de l'isotope avec une grande précision. Ainsi la masse atomique de ^1H est de $1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, celle de ^{235}U de $235 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, celle de ^{238}U de $238 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et celle de ^{19}F de $19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La mole, de symbole mol, est l'unité de quantité de matière. Une mole d'atomes X correspond à $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes X. Le composé UF_6 utilisé pour enrichir l'uranium en isotope-235 a une masse moléculaire de $349 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ s'il contient l'isotope 235 et $352 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ s'il s'agit de l'isotope 238, soit un écart de moins de 1 %. Les écarts relatifs peuvent être plus importants pour les isotopes légers. Ainsi le gaz hydrogène H_2 a une masse moléculaire de $2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que D_2 comptant deux atomes de deutérium pèse $4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit le double. L'eau formée à partir de l'isotope deutérium notée D_2O et appelée « eau lourde » a une masse moléculaire de $20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que l'« eau légère » H_2O ne pèse que $18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit un écart relatif de près de 10 % entre les masses moléculaires.

L'eau lourde a d'ailleurs des propriétés physiques qui diffèrent quelque peu de celles de l'eau « normale ». Elle bout à $101,4 \text{ }^\circ\text{C}$ et se solidifie à $3,81 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une atmosphère. La masse volumique (densité) de D_2O solide est légèrement supérieure à 1, ce qui fait que des glaçons d'eau lourde coulent dans l'eau légère contrairement aux glaçons d'eau légère qui flottent. À ce propos, une petite parenthèse intéressante peut être faite sur les propriétés de l'eau. Ce composé est un des très rares dont la densité du solide est inférieure à celle du liquide. Les conséquences pratiques sont très importantes : existence d'icebergs, gel des canalisations, ... L'eau lourde peut être préparée à partir de l'eau qui contient naturellement une faible proportion de deutérium (abondance isotopique de 0,016 % environ par rapport au protium ; 32 grammes environ de deutérium par m^3 d'eau de mer) par électrolyse qui décompose l'eau en oxygène et hydrogène. H_2 , plus léger que D_2 , se dégage plus rapidement, et l'électrolyte dans la cuve se concentre en D_2O . Elle peut être également produite par distillation fractionnée en jouant sur les différences des points d'ébullition. L'eau lourde peut être utilisée dans les réacteurs nucléaires. Elle agit comme modérateur des flux neutroniques issus de la fission de l'uranium-235 et permet d'utiliser l'uranium naturel, non enrichi, comme combustible, contrairement à l'eau légère qui nécessite l'emploi d'uranium enrichi. Elle a joué un rôle important dans les processus de mise au point de l'arme atomique pendant la Seconde Guerre mondiale. La maîtrise de sa production était primordiale et a engendré la « bataille de l'eau lourde » dont tout le monde a entendu parler et qui a fait l'objet d'un film (figure 6). Les Norvégiens en possédaient un stock important. En 1940, avant l'invasion de la Norvège par les Allemands, le stock est envoyé en

France puis transféré au Royaume-Uni. En 1942, une tentative anglaise de destruction de l'usine de production d'eau lourde, désormais aux mains des Allemands, échoue, mais, au début de 1943, des parachutistes norvégiens parviennent à détruire les parties vitales de l'usine. Fin 1943, une nouvelle tentative de bombardement des infrastructures, de nouveau en état de marche, se solde par un échec. Enfin, en 1944, alors que les Allemands tentent de transférer par bateau le stock d'eau lourde produit dans l'usine norvégienne vers leur pays, celui-ci est coulé, mettant fin à leur espoir de mettre au point l'arme atomique.



Figure 6
Frédéric Joliot-Curie sur le tournage du film «La bataille de l'eau lourde» (1947)
(Archives Musée Curie Paris)

L'enrichissement de l'uranium en isotope 235 est nécessaire pour le fonctionnement de la plupart des réacteurs nucléaires et la fabrication des bombes atomiques. Il est au cœur d'enjeux géopolitiques relatifs à la non-prolifération des armes atomiques et fait l'objet d'échos médiatiques où on entend parler de centrifugeuses, ne sachant pas toujours très bien à quoi cela correspond.

L'abondance de l'uranium-235 dans les minerais naturels d'uranium, qui contiennent cet isotope, et de l'uranium-238, est d'environ 0,7 %. Généralement, pour les réacteurs nucléaires, on procède à un enrichissement de l'ordre de 3%. Pour l'obtenir, on utilise la différence de masse entre les hexafluorures d'uranium-235 et d'uranium-238 (UF_6) que l'on a préparé à partir du minerai. UF_6 se vaporise aisément et on fait effuser le gaz à travers de nombreuses cloisons poreuses faites de trous de très faible dimension. La vitesse d'effusion est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse molaire, et donc la molécule la plus légère diffuse le plus vite. Dans ces conditions et pour ce composé, le rapport des vitesses d'effusion est égal à 1,004, proche de 1. Le processus doit être répété des milliers de fois pour que la séparation soit effective. Une autre méthode peut être utilisée. Le gaz est soumis à une centrifugation à très grande vitesse qui projette les molécules les plus lourdes vers l'extérieur. $^{235}\text{UF}_6$ est récupéré vers l'axe du rotor. Cette technique nécessite des centrifugeuses de haute performance. La maîtrise du savoir-faire technologique et son contrôle sont des enjeux primordiaux dans la non-prolifération des armes nucléaires. La grande majorité des isotopes radioactifs sont synthétisés artificiellement dans des réacteurs de recherche et des accélérateurs (cyclotrons, synchrotrons,...) dans lesquels des noyaux cibles sont soumis à un bombardement de particules de grande énergie (protons par exemple). Des traitements chimiques permettent d'obtenir le produit sous une forme adaptée à son usage spécifique.

Utilisation des isotopes

Les isotopes font l'objet de nombreuses applications. La plupart des isotopes naturels ne sont pas radioactifs : deutérium, carbone-13, oxygène-17 ou 18,... On peut les utiliser pour élucider des mécanismes de réactions en chimie ou en biologie. Par exemple, l'eau lourde agit comme modérateur dans certains types de réacteurs nucléaires, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone-13 sert beaucoup dans l'analyse chimique,... Parmi les éléments radioactifs, certains sont naturels et existent depuis la formation de la terre : uranium-235 et 238, potassium-40, thorium-232 qui ont tous les quatre une demi-vie très longue. D'autres dérivent des précédents par fission ou sont générés par interaction des rayons cosmiques avec des éléments naturels (carbone-14 par exemple). Enfin, un grand nombre sont produits artificiellement, souvent juste avant leur emploi quand leur durée de vie est limitée. Voyons les grands domaines de leurs applications sans que cette description soit exhaustive dans les détails.

Chimie, biologie, géochimie

L'analyse des isotopes par des méthodes physiques ne pose pas de problèmes insurmontables. Pour les isotopes stables, la spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire (RMN) sont des méthodes de choix car elles les discriminent nettement. Les isotopes radioactifs sont quant à eux facilement détectés, même à faible concentration.

En chimie et en biochimie, l'introduction d'un isotope permet l'étude de mécanismes de réaction ainsi que la détermination ou le suivi par traçage de voies métaboliques. On peut enrichir une molécule en carbone-13, en azote-15 ou en oxygène-18 (non radioactifs) par exemple, dans une proportion supérieure à leur abondance naturelle (égale respectivement à environ 1,1 ; 0,4 et 0,2 %), la faire réagir et analyser les produits de réaction pour voir ce que sont devenues les parties enrichies et ainsi comprendre la manière dont ils ont été engendrés. Par exemple on a pu montrer que, si dans la réaction d'estérification, on marquait l'alcool (primaire) avec de l'oxygène-18, cet isotope ne se retrouvait pas dans l'eau mais dans l'ester formé. Ceci démontre que l'eau provient du groupe OH de l'acide et non de celui de l'alcool.



La composition isotopique des éléments n'est pas absolument constante dans la nature à cause de la formation d'isotopes, stables ou instables, dans des réactions nucléaires et à cause de leur différence de comportement dans les réactions chimiques tant d'un point de vue cinétique, jouant sur les vitesses de réaction, que thermodynamique, induisant des déplacements d'équilibre en faveur d'un isotope au détriment d'un autre (effets isotopiques). Ainsi le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ est sensiblement constant pour le bicarbonate HCO_3^- que l'on trouve en abondance dans les océans, mais celui trouvé pour le gaz carbonique CO_2 provenant de l'activité bactérienne dans les sols est plus faible. On voit l'importance que la détermination de ce rapport peut avoir pour l'étude de l'origine de sédiments. De même la teneur en oxygène-18 mesurée pour l'eau peut être utile en hydrologie, météorologie,... Les rapports isotopiques varient dans les molécules naturelles en fonction des conditions géoclimatiques dans lesquelles elles ont été synthétisées, mais aussi selon les voies métaboliques empruntées pour leur élaboration. On peut utiliser ces différences pour obtenir des informations sur l'origine botanique (différenciation des voies métaboliques C3, C4 et CAM), synthétique ou géographique des molécules analysées. C'est ce qui est fait pour authentifier les vins, les jus de fruit, les vinaigres,... et contrôler le caractère naturel ou non de certains composés aromatiques (vanilline, anéthol, ...). Le fractionnement isotopique naturel spécifique par RMN : RMN-FINS a été mis au point et développé par le professeur Gérard Martin de l'université de Nantes à partir de 1981 et permet de déterminer les différences de teneurs isotopiques sur chacun des sites d'une

molécule ce qui permet d'aller plus loin dans l'analyse par rapport aux autres méthodes qui mesurent généralement la teneur globale du produit.

La chromatographie couplée à la spectrométrie de masse permet également, en répertoriant les écarts en teneurs isotopiques de nombreux échantillons, d'identifier l'origine des drogues d'origine naturelle ou de déterminer les méthodes de synthèse des drogues synthétiques et contribue à la lutte contre le trafic de drogue.

On peut utiliser des éléments radioactifs en faible quantité comme traceurs, par exemple pour suivre le cheminement de l'eau à travers les roches et savoir comment elle alimente les nappes (marquage au tritium). Le volume sanguin peut être déterminé en injectant une solution contenant du phosphore-32 ou de l'iode-131 (radioactifs), puis en mesurant leur concentration dans un certain volume de sang prélevé.

Datation

Un isotope radioactif donné a une durée de demi-vie constante. La mesure de l'évolution de sa concentration, si elle n'est due qu'à sa décomposition, permet de déterminer le temps passé depuis la période initiale où il a commencé à disparaître. Par exemple, tous les organismes vivants ont une proportion constante de carbone-14, radioactif, par rapport à l'isotope principal du carbone, le carbone-12 (un atome de C-14 pour mille milliards d'atomes de C-12). Le carbone-14 est produit par l'interaction d'un neutron, produit par les rayons cosmiques, avec l'azote atmosphérique :



Les noyaux de C-14 formés sont oxydés en gaz carbonique CO₂ qui est assimilé par les plantes (photosynthèse), les plantes par les animaux et les humains,... Ils peuvent les quitter par les phénomènes naturels d'excrétion et de respiration et disparaître par désintégration. Au total, un équilibre s'établit entre formation, absorption et disparition. On considère que la proportion de C-14 dans les organismes vivants est restée constante jusqu'à l'ère industrielle. Quand un organisme meurt, l'échange de carbone avec l'extérieur ne se fait plus et la teneur en C-14 va diminuer par désintégration, changeant le rapport C-14/C-12, ce qui va permettre de déterminer le temps écoulé depuis sa mort. On a pu ainsi dater l'occupation de lieux préhistoriques à partir des restes de bois trouvés dans des foyers ou le Suaire de Turin, avec plus ou moins de controverses, en analysant des fragments de tissu.

Le carbone-14 a une demi-vie d'environ 5730 ans. Il ne peut donc pas servir à dater des échantillons trop vieux, au-delà de 50 000 ans. Pour les datations récentes, il faut utiliser des isotopes à demi-vie plus courte, le tritium (12,3 ans) par exemple. Certains isotopes avec des demi-vies plus longues serviront à dater des roches (radiochronologie). On peut utiliser à ces fins la mesure du rapport ²³⁸U/²⁰⁶Pb dans des minéraux qui contenaient initialement de l'uranium, sachant que le produit final de désintégration de l'uranium-238 est le plomb-206. Pour les roches contenant du potassium, leur âge peut être déterminé en mesurant les quantités de ⁴⁰K (demi-vie égale à 1,26 milliard d'années) et de ⁴⁰Ar, gaz rare qui est un produit de décomposition du précédent, à condition que l'argon soit resté constamment piégé dans la matrice solide. Cette méthode permet de couvrir la quasi-totalité des âges géologiques. Il existe bien d'autres possibilités mettant en jeu d'autres isotopes pour procéder à une datation mais leur mise en revue dépasse le cadre de cet exposé.

Utilisation des isotopes en médecine

La médecine nucléaire utilise les isotopes radioactifs à des fins de diagnostic ou pour des besoins thérapeutiques. Le radionucléide administré par injection intraveineuse, ingestion ou inhalation émet des rayonnements qui peuvent être détectés, permettant l'imagerie *in vivo* (scintigraphie, tomographie par émissions de positons TEP) ou la destruction de cellules (radiothérapie interne). La scintigraphie fait appel à l'iode-123 pour diagnostiquer des anomalies de

la thyroïde, au thallium-201 pour détecter des nécroses du myocarde, au technétium-99m (m signifie métastable) pour les os. Si l'iode est utilisé tel quel, les autres nucléides sont associés à une molécule-vecteur permettant d'atteindre spécifiquement la cible visée. Le technétium-99 a une durée de vie courte. On ne peut pas le stocker contrairement au molybdène-99 à partir duquel il est produit. Les rayons γ qu'émettent ces isotopes sont détectés par des gamma-caméras qui tournent autour de la zone inspectée et reconstituent des images en 3D (tomographie).

La tomographie par émission de positons, qui sont des particules de même masse que l'électron mais de charge positive, met en jeu des radioéléments à durée de vie de l'ordre de la minute (l'émission de positons est rencontrée dans certaines transformations nucléaires). Les positons émis entrent en interaction avec les électrons avec lesquels ils s'annihilent en provoquant l'émission de deux photons γ . Les images obtenues à partir de molécules marquées par ^{18}F , ^{15}O ou ^{11}C par exemple permettent d'obtenir une cartographie des fonctions cérébrales cognitives et d'en détecter les dysfonctionnements. On peut l'utiliser aussi en cancérologie. Les cellules concernées se reproduisent plus vite que les cellules saines et ont une consommation accrue de glucose. L'injection d'un analogue non métabolisé du glucose marqué au ^{18}F entraîne sa fixation et son accumulation dans les tissus tumoraux qui pourront être ainsi « photographiés ». Cette technique nécessite que les radio-isotopes soient produits à proximité du lieu d'examen dans un cyclotron et que les molécules permettant l'investigation soient préparées rapidement.

Une irradiation externe peut aider à traiter des tumeurs lorsqu'elles sont bien localisées par la destruction des cellules malignes. Le cobalt-60 est souvent utilisé à cet effet. Lorsque la zone cancéreuse est trop diffuse, on peut employer des radioéléments (^{131}I par exemple pour le traitement du cancer de la thyroïde) qui peuvent être fixés à des molécules qui ciblent préférentiellement les cellules malades, pour une irradiation interne.

Énergie nucléaire. Armes atomiques

Lors de la fission nucléaire, le noyau atomique se rompt pour donner d'autres noyaux plus légers et des neutrons. La masse des produits de cette réaction est plus faible que celle des réactifs. La perte de masse est compensée par l'apparition d'énergie correspondant à la célèbre formule d'Einstein $E = m.c^2$, où m est la masse et c la célérité (vitesse) de la lumière. C'est cette énergie qui est utilisée soit de manière contrôlée dans les centrales nucléaires pour faire bouillir de l'eau dont la vapeur fait tourner des turbines couplées à un alternateur générant de l'électricité, soit dans sa manifestation brutale et spontanée dans les bombes atomiques. La fission nucléaire est induite par le bombardement d'un noyau lourd par des neutrons. Elle engendre généralement un nombre de neutrons supérieur à celui des neutrons qui ont initié le processus. Ceux-là peuvent alors engendrer d'autres fissions. On peut avoir alors une réaction en chaîne qui consomme toute la matière en une fraction de seconde, donnant lieu à une explosion extrêmement puissante.

Par exemple : $^{235}_{92}\text{U} + n \rightarrow ^{141}_{56}\text{Ba} + ^{92}_{36}\text{Kr} + 2n$, où Ba est le baryum et Kr le krypton. Cette réaction en chaîne ne s'initie que si l'échantillon a une certaine masse, dite masse critique, en dessous de laquelle les neutrons sont perdus parce qu'ils sont absorbés ou parce qu'ils s'échappent du milieu. Cette masse critique vaut 48 kg pour l'uranium-235 par exemple.

Les bombes atomiques dites bombes A utilisent la fission nucléaire de l'uranium-235 ou du plutonium-239. Leur principe est de réaliser une masse supercritique de matériau fissile uniforme en un temps rapide, soit en propulsant deux masses sous-critiques l'une vers l'autre (Hiroshima), soit en faisant imploser une masse creuse sous-critique (Nagasaki). Les bombes H, elles, ont pour principe la fusion nucléaire (*vide infra*) de deux isotopes de l'hydrogène : le deutérium et le tritium qui donnent un noyau d'hélium et un neutron. La fusion est générée par l'énergie d'une bombe à fission.

Dans un réacteur nucléaire, la fission est contrôlée. On y emploie un matériau moins dense en combustible fissile que dans une bombe et on ralentit les neutrons émis par l'emploi d'un modérateur. L'uranium, qui contient naturellement environ 0,7 % d'uranium-235 fissile, est enrichi à

environ 3 %. Il contient donc principalement de l'uranium-238 fissionable, c'est-à-dire ne réagissant qu'avec les neutrons rapides possédant une énergie suffisante. Les neutrons « modérés » sont absorbés plus efficacement par l'uranium-235 et très peu par l'autre isotope. L'eau peut être utilisée comme modérateur ; on a alors affaire à des réacteurs à eau légère. Certains réacteurs ont fonctionné à l'eau lourde, ne nécessitant pas d'enrichissement en uranium-235, mais avec l'inconvénient du coût de production du modérateur. Les réacteurs à eau pressurisée (EPR) ont une plus grande puissance, possèdent un meilleur rendement et ont des exigences de sûreté plus grandes que les réacteurs qui constituent en grande partie le parc électronucléaire français. Le fait d'utiliser de l'eau sous plus grande pression permet d'obtenir des températures plus élevées et de mieux consommer le combustible qui est constitué d'un mélange d'oxyde de plutonium (8,5 %) issu du retraitement des combustibles usés et d'oxyde d'uranium appauvri en uranium-235 qui est donc remplacé par le plutonium comme isotope fissile. Ce combustible est appelé MOX (*Mixed Oxides* en anglais).

Cette industrie de l'énergie génère des déchets radioactifs dont la gestion et le stockage sont complexes car ils posent des problèmes de sécurité, surtout à long terme. Rappelons qu'il faut une durée de dix demi-vies pour qu'on considère que le niveau de radioactivité d'un élément donné ne pose plus de problème. La grande majorité des déchets, issus de la médecine ou des laboratoires, sont de faible ou moyenne activité et ont une demi-vie inférieure à trente ans ; en France, ils sont conditionnés et stockés en surface. L'enfouissement après vitrification des déchets de forte activité et à vie longue, qui ne représentent que 2,5 % du volume, mais 99,87 % de la radioactivité, entreposés actuellement à la Hague, dans des sites souterrains à 500 mètres de profondeur, est envisagé à l'horizon 2040. C'est la raison pour laquelle la production d'énergie par fusion nucléaire suscite de grands espoirs, même si le défi scientifique et technologique pour sa réalisation est important. En effet, la fusion de noyaux de deutérium en présence de tritium ne génère que très peu de noyaux radioactifs à longue durée de vie et libère beaucoup d'énergie, un gramme de deutérium générant 300 millions de kilojoules alors que la combustion d'un gramme de carbone ne libère que 33 kilojoules. Réaliser la fusion n'est pas aisé car les noyaux doivent entrer en collision avec une grande énergie pour surmonter la répulsion entre les protons. Un grand programme de recherche international avec trente-cinq pays concernés, ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor* ; iter signifie chemin en latin) a été lancé pour tenter de résoudre les problèmes technologiques liés à l'utilisation de plasmas (gaz ionisés) envisagée actuellement pour réaliser la fusion.

Autres applications

Nous sommes loin d'avoir épuisé la description de toutes les applications des isotopes, notamment ceux qui sont radioactifs. Les rayons γ émis par le cobalt-60 par exemple permettent la désinfection et la désinsectisation d'objets historiques en bois en provoquant des lésions dans l'ADN des organismes vivants qui provoquent leur mort. C'est ainsi qu'a été préservée la momie de Ramsès II. Les bois poreux peuvent être renforcés par imprégnation par une résine qui durcit quand elle est soumise à un rayonnement γ .

Le rayonnement issu de radio-isotopes permet aussi d'effectuer des contrôles de qualité sur des chaînes de production en mesurant l'intensité de son absorption en fonction de la densité, de l'épaisseur, du degré de remplissage, ... de l'échantillon.

Conclusion

Atome, nucléaire, isotopes, radioactivité, autant de mots qui suscitent souvent de la méfiance, voire de l'inquiétude ou de la peur, amplifiées par la méconnaissance de ce qu'ils recouvrent exactement. Certes la physique qui leur est associée n'est pas toujours d'un abord simple mais il est important de se familiariser avec ces concepts et surtout avec les applications qui en découlent pour éclairer les débats qui se font jour, notamment sur l'énergie nucléaire, sur l'armement atomique, sur

le traitement des déchets radioactifs,... Comme pour beaucoup d'applications scientifiques, on peut évoquer les langues d'Ésope, à savoir que ce peut être la meilleure ou la pire des choses suivant ce qu'on en fait. Les bombes lâchées sur Hiroshima ou Nagasaki ont eu des conséquences funestes mais la dissuasion nucléaire protège. Les centrales nucléaires fournissent de l'énergie mais génèrent des déchets dont la gestion n'est pas encore complètement résolue, et certaines ont fait l'objet d'accidents avec des conséquences environnementales importantes (Tchernobyl, Fukushima). Certains radionucléides aident au diagnostic de certaines pathologies, à la compréhension de phénomènes cognitifs et au soin de cancers grâce au rayonnement qu'ils émettent, mais peuvent aussi être destructeurs et empoisonner (polonium par exemple). Toutes les activités liées au nucléaire et à l'utilisation des isotopes radioactifs dans nos démocraties sont, heureusement, extrêmement encadrées et font l'objet de réglementations draconiennes et de contrôles importants.

Il faut savoir que nous sommes tous soumis à des rayonnements radioactifs à raison de 2,4 millisieverts par an en moyenne, où le sievert est une unité qui mesure l'énergie absorbée par unité de masse. L'exposition aux effets du rayonnement est considérée comme dangereuse à partir de un millisievert par an en dehors des expositions médicales et naturelles. Une bonne partie de la dose reçue est due aux rayonnements cosmiques (*vide supra* la génération du carbone-14 dans l'atmosphère) et telluriques (uranium-238, thorium-232, potassium-40 dans le sous-sol). Une autre contribution importante provient de ce que nous respirons, essentiellement le radon-222, issu de la désintégration de l'uranium et du radium, et de ce que nous mangeons (potassium-40 et carbone-14). Il faut savoir que les centrales nucléaires, les retombées des anciens essais nucléaires et les accidents de Tchernobyl et de Fukushima ne sont responsables en France que de 0,02 millisievert. Les actes médicaux sont également responsables d'une exposition aux rayonnements.

Au début du vingtième siècle, après la découverte de la radioactivité naturelle en 1898 par Pierre et Marie Curie qui obtiendront le prix Nobel de physique en 1903 avec Henri Becquerel, ce phénomène a été accueilli d'une manière très positive et vanté pour ses propriétés bénéfiques dans des publicités pour des eaux minérales ou des sous-vêtements, par exemple (figure 7).

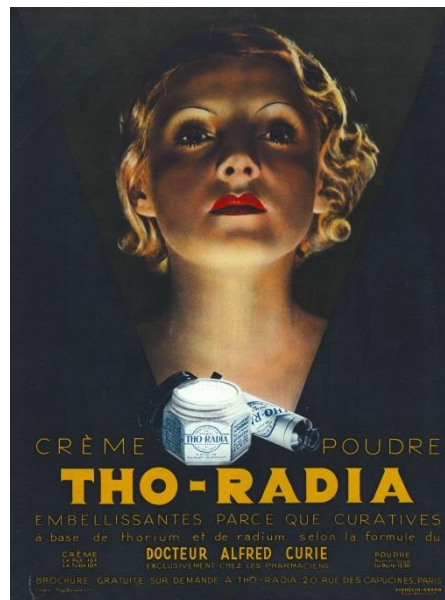


Figure 7
Publicité pour une crème à base de thorium et de radium (1933)
(Archives Musée Curie Paris)

La perception actuelle est moins favorable. Il est vrai que jusqu'en 1940, la bombe atomique n'était pas connue et que les centrales nucléaires n'existaient pas. Les incertitudes géopolitiques n'arrangent rien. La transparence dans les actions menées dans ce domaine ainsi que l'information et

l'éducation, couplées à des mesures de contrôle exigeantes, sont nécessaires pour rassurer le citoyen et lui permettre de juger en conséquence. L'avenir est à construire entre les aspects bénéfiques apportés par cette science, qui sont loin d'être négligeables, et les risques potentiels qu'elle engendre. Le paradoxe est que la vie est née des réactions nucléaires primitives de fusion et de nucléosynthèse, le tout dans un rayonnement cosmique intense. De là ont été créés les éléments chimiques à partir desquels les organismes vivants se sont organisés...

Bibliographie

- Atkins Peters, Jones Laurreta, *Chimie*, De Boeck, 1998, chapitre 22.
- De La Souchère Marie-Christine, *La Radioactivité. Mécanismes et applications*, L'esprit des sciences, Ellipses, 2005.
- Bey Pierre, Gérard Jean-Pierre, Schlumberger Martin, *Faut-il avoir peur de la radioactivité ?*, Odile Jacob, 2013.
- Ceccaroli Paola, Saltarelli Roberta, Cesari Paola, Pierleoni Raffaella, Sacconi Cinzia, Vallorani Luciana, Rubini Patrice, Stocchi Vilberto, Martin Francis, Carbohydrate and amino acid metabolism in *Tuber borchii* mycelium during glucose utilization: a ¹³C NMR study, *Fungal Genetics and Biology*, Academic Press, 2003, vol. 39, p. 168-175.
- Martin G.J., Martin M.L., Détermination par résonance magnétique nucléaire du deutérium du fractionnement isotopique naturel. Application à la chaptalisation des vins, *Journal de Chimie Physique*, 1983, vol. 80, p. 293-297.
- www.oecd-nea.org (rapport sur l'utilisation des isotopes).
- www.iaea.org/fr/themes/les-radio-isotopes (synthèse des isotopes radioactifs).
- Livrets pédagogiques du CEA n° 1,2,3,5,6,7,10 et Clefs CEA n° 48,57 et 58.
- Sites internet asn (Autorité de sûreté nucléaire), in2p3 (Institut national de physique nucléaire et de physique des particules), irsn (Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire), cea (Commissariat à l'Énergie Atomique).
- www.culturesciences.chimie.ens.fr, dossier sur les isotopes (ens, éducol).