

## FICHE N°1

### Le radium et ses utilisations

Le radium est un élément radioactif d'origine naturelle, majoritairement représenté par son isotope 226 dont la période radioactive est de 1600 ans. Il existe différentes techniques permettant de mesurer le radium ou ses descendants radioactifs ; lorsqu'il est recherché *in situ*, les techniques les plus sensibles reposent sur la mesure du rayonnement gamma émis par le radium et certains de ces descendants. Une quantification plus spécifique du radium se fait par l'analyse d'échantillons en laboratoire, nécessitant un délai plus long (quelques jours).

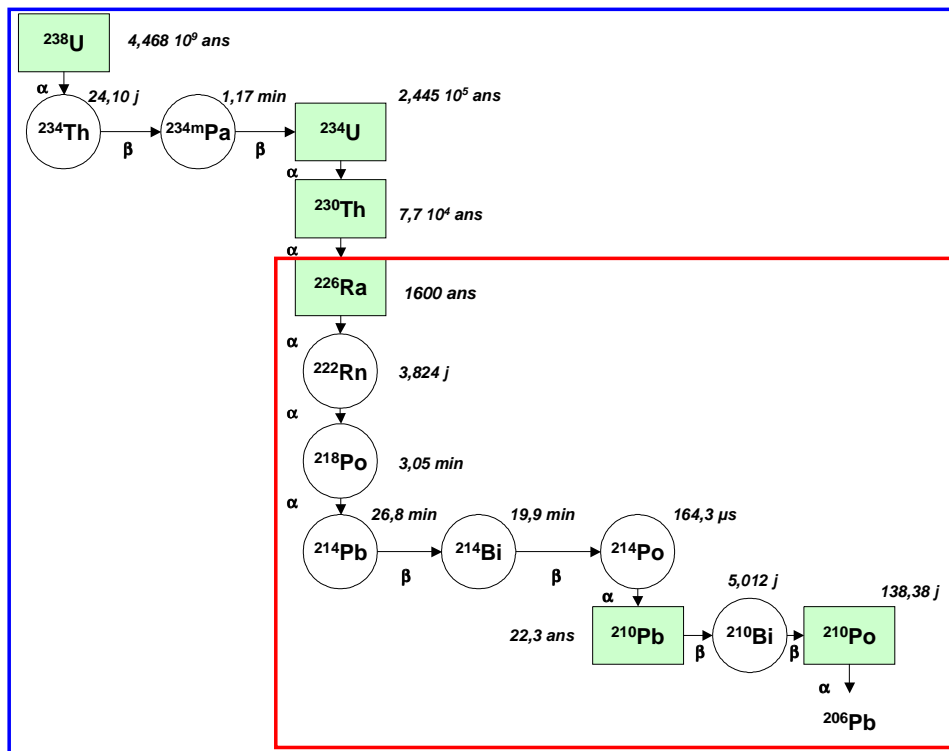
De nombreuses utilisations du radium ont été développées au début du 20<sup>ème</sup> siècle, en raison de ses propriétés physiques (luminescence) ou de ses vertus médicales, supposées ou avérées (cosmétique, traitement de certains cancers). Cette utilisation du radium a progressivement décliné à partir des années 30 pour pratiquement disparaître dans les années 60. Il en a résulté de multiples sites d'activité industrielle, artisanale, médicale ou de recherche, ayant extrait ou mis en œuvre ce radioélément, parfois en association avec d'autres substances radioactives (tritium). Les différents usages du radium s'effectuaient sans précaution particulière, à l'exception des laboratoires où ce radioélément était manipulé en grande quantité, entraînant une exposition chronique sévère des travailleurs dont les effets délétères sur la santé ont été décelés autour des années 20. De ce fait, sur les sites où le radium était mis en œuvre, des pollutions radioactives ont pu avoir lieu dans certains locaux et parfois sur les terrains extérieurs du site. En dehors des principaux sites industriels ayant donné lieu à des caractérisations radiologiques récentes, la situation radiologique des bâtiments où de petites entreprises utilisaient du radium est aujourd'hui moins bien connue ; ces sites devraient faire l'objet d'un diagnostic systématique afin de déceler une éventuelle présence de radium, plus de 50 ans après la fin de ces activités.

## 1. LE RADIUM 226 : UN ELEMENT RADIOACTIF NATUREL DE LA CHAÎNE DE L'URANIUM

### *1.1. Caractéristiques physiques et radioactives du radium et de ses descendants*

Le radium est un élément chimique du groupe des alcalino-terreux (auquel appartient par exemple le calcium et le magnésium) dont tous les isotopes (25 au total) sont radioactifs. Parmi ces isotopes, quatre sont naturels (radium 223, 224, 226 et 228) et sont liés aux familles de l'uranium et du thorium. Le radium 226 est l'isotope le plus fréquemment observé dans l'environnement. Il appartient à la chaîne de décroissance radioactive de l'uranium 238 (figure 1) et sa période radioactive (délai au bout duquel l'activité initiale est réduite de moitié) est de 1600 ans. Les descendants radioactifs du radium 226 jusqu'au plomb 210 ont une période beaucoup plus courte (moins de quelques jours) ; on considère que le délai à partir duquel l'activité de ces descendants est pratiquement identique à celle du radium 226 (appelé équilibre séculaire) est atteint au bout de 38,5 jours (soit 10 périodes du radon 222). Cette propriété explique pourquoi le radium 226 n'est jamais seul et est toujours accompagné de ses descendants radioactifs, dont on peut également mesurer l'activité. Toutefois, une fraction du radon 222, qui est un gaz radioactif descendant directement du radium 226, peut s'échapper de la source primitive de radium

en diffusant dans l'air ambiant, rompant ainsi partiellement l'équilibre des descendants du radium.



**Figure 1 - Chaîne des descendants radioactifs de l'uranium 238 (cadre bleu). Le sous-ensemble encadré en rouge identifie la chaîne du radium 226. Les radionucléides représentés par des rectangles verts ont des périodes radioactives particulièrement longues (plus de 100 jours). Le plomb 206 ( $^{206}\text{Pb}$ ) est l'isotope stable terminant la chaîne de décroissance radioactive.**

Le radium 226 et plusieurs de ses descendants successifs (radon 222 ; polonium 218, 214 et 210) sont des radionucléides émetteurs alpha, avec une faible émission gamma ; leur contribution à l'exposition des personnes est principalement liée à leur inhalation ou à leur ingestion. D'autres descendants du radium 226 (plomb 214 et 210 ; bismuth 214 et 210) sont des radionucléides émetteurs bêta et gamma ; ils contribuent à ce titre au rayonnement gamma ambiant (rayonnement tellurique) et peuvent ainsi entraîner une exposition des personnes par irradiation externe.

## 1.2. Le radium 226 et ses descendants dans l'environnement

Dans la nature, les sources principales de radium 226 sont les roches et le sol. Son abondance dépend fortement de la teneur en uranium : l'activité du radium 226 dans les roches ordinaires est de l'ordre de quelques dizaines de becquerels par kilogramme (Bq/kg) mais peut atteindre des valeurs plus de mille fois plus élevées dans des roches riches en minerais d'uranium. L'activité du radium 226 dans l'eau est généralement faible : comprise entre 0,001 et 0,01 Bq/L dans les eaux de surface et pouvant atteindre 1 à 2 Bq/L dans certaines eaux minérales ainsi que dans les eaux d'infiltration des mines d'uranium.

D'une manière générale, le radium 226 est peu mobile dans les sols car fixé sur les minéraux argileux et la matière organique. Son descendant direct, le radon 222, est un gaz radioactif qui tend à diffuser plus ou moins facilement dans les roches et le sol pour rejoindre l'air ambiant. Sa concentration dans l'air libre est généralement de quelques dizaines de Bq/m<sup>3</sup> mais peut atteindre occasionnellement plusieurs centaines de Bq/m<sup>3</sup> selon les conditions météorologiques plus ou moins favorables à la dispersion du radon, ou la nature du substrat géologique. Le radon 222 diffuse également dans l'air intérieur des habitations où sa concentration peut être très variable selon les caractéristiques des roches et du sol sous le bâtiment, le type de construction et la saison : de quelques Bq/m<sup>3</sup> (par exemple dans des logements situés en étage en Île-de-France) à plusieurs milliers de Bq/m<sup>3</sup> pour certaines maisons situées en région granitique. En France, la concentration moyenne en radon 222 dans l'habitat a été estimée à 63 Bq/m<sup>3</sup> grâce à des campagnes de mesures effectuées dans les années 1990 dans plus de 12 000 habitations ; 9% des lieux contrôlés

présentent des concentrations dépassant 200 Bq/m<sup>3</sup> ; 0,5% sont même au-dessus de 1000 Bq/m<sup>3</sup>.

Le radium 226 et ses descendants radioactifs sont également présents dans les matériaux de construction, avec des activités variables : plutôt faibles dans les matériaux calcaires et le plâtre ; plus importantes dans certaines briques et dans des matériaux granitiques. Il peut en résulter un écart significatif du niveau de radioactivité ambiant (bruit de fond radiologique) d'une pièce à l'autre d'une habitation, selon la nature des matériaux qui s'y trouvent.

### 1.3. Comment mesure-t-on le radium 226 et ses descendants ?

La mesure du radium 226 et de ses descendants radioactifs auxquels il est toujours associé s'effectue à l'aide de techniques variées, reposant sur la détection des rayonnements alpha ou gamma émis par ces radionucléides.

Lorsque le radium 226 est dans un matériau solide, la mesure se fait soit par détection globale du rayonnement gamma qu'il émet (186 keV) avec ses descendants, le plomb 214 (351,93 keV) et le bismuth 214 (609,32 keV), soit par spectrométrie gamma réalisée *in situ* ou sur un échantillon placé dans un récipient ayant une géométrie normalisée.

Dans le premier cas, la mesure se fait à l'aide d'un équipement portatif mesurant le rayonnement gamma ambiant (flux de rayonnement, en chocs par seconde ; débit d'équivalent de dose, en microsieverts par heure), sans distinguer les radionucléides à l'origine de ce rayonnement. Le résultat de cette mesure dépend des caractéristiques de la source de radium (activité, géométrie) et de la distance du détecteur à la source. Ce type de mesure est principalement utilisé pour rechercher des sources radioactives et pour caractériser l'ambiance d'exposition des personnes par irradiation externe, dans le cadre de calculs de doses.

La spectrométrie gamma *in situ* donne une information essentiellement qualitative sur la nature des radionucléides à l'origine du rayonnement gamma.

La spectrométrie gamma effectuée sur des échantillons selon une géométrie contrôlée permet une estimation précise de l'activité des radionucléides gamma. Toutefois, la quantification du radium 226 à l'aide de son rayonnement gamma pouvant être relativement imprécise (superposition de l'émission gamma du radium 226 avec une émission gamma de l'uranium 235), il est préférable de faire celle-ci à l'aide des émissions gamma plus énergétiques du plomb 214 et du bismuth 214, en prenant le soin d'attendre la mise à l'équilibre séculaire, obtenu au bout de 38 jours (voir § 1.1).

Lorsque le radium est sous forme de dépôt surfacique, il peut être détecté, avec ses descendants, à l'aide d'une sonde portative mesurant globalement les rayonnements alpha et bêta émis par les radionucléides en surface (ceux en profondeur ne peuvent pas être détectés par cette technique car leur rayonnement alpha ou bêta est absorbé par la matière avant d'atteindre la sonde de mesure). Le même type de mesure peut également être effectué sur un prélèvement du dépôt surfacique labile obtenu en frottant la surface à l'aide d'un tissu ou papier spécial (technique du frotti). Il s'agit d'une technique semi-quantitative utilisée dans le cadre du diagnostic d'un site potentiellement pollué par du radium, afin d'identifier les caractéristiques essentielles et globales des zones de pollution par le radium.

Pour les échantillons liquides, la détermination du radium 226 soluble dans l'eau peut être effectuée selon trois techniques différentes<sup>1</sup> :

- l'émanométrie, qui repose sur l'analyse des descendants du radium 226 émetteurs alpha à courte période (radon 222, polonium 218 et polonium 214) dans un état d'équilibre connu. La technique de mesure consiste à piéger le radon 222 dans un ballon tapissé de sulfure de zinc activé à l'argent. Les scintillations dues aux particules alpha du radon et de ses descendants sont comptées dans un dispositif calibré ;

---

<sup>1</sup> Cf. norme NF M 60-803 « Mesurage de l'activité du radium 226 dans l'eau »

- la spectrométrie gamma, qui repose sur l'analyse des émissions gamma du plomb 214 et du bismuth 214, descendants du radium 226, sur un résidu solide obtenu par co-précipitation du radium ;
- la scintillation liquide, qui consiste à extraire le radium présent dans l'eau puis à mélanger la solution obtenue à un liquide scintillant. Celui-ci a la propriété de transformer les rayonnements ionisants émis par le radium en lumière qui peut être détectée et quantifiée.

Parmi les descendants du radium, le radon a la particularité d'être présent sous forme gazeuse. Il peut être mesuré dans l'air à l'aide de plusieurs techniques. Celles-ci reposent sur la mesure de l'activité volumique du radon 222 ou de l'énergie alpha potentielle volumique de ses descendants à vie courte. Les techniques peuvent être classées en trois catégories selon le mode de prélèvement :

- les méthodes de mesure ponctuelle qui consistent à prélever le radon sur une courte durée (inférieure à 1 h) en un point donné de l'espace. Le prélèvement s'effectue à l'aide de fioles scintillantes, recouvertes sur une partie de leur surface intérieure de sulfure de zinc activé à l'argent. L'air ambiant est aspiré dans la fiole au travers d'un filtre destiné à arrêter les aérosols et en particulier les descendants du radon. Les particules alpha émises par le radon provoquent l'émission de photons par le sulfure de zinc. Ceux-ci sont transformés en électrons par un photomultiplicateur et comptabilisés par une chaîne de comptage ;
- les méthodes de mesure intégrée qui nécessitent une durée de prélèvement minimale d'une semaine. Le dispositif le plus répandu est le détecteur solide de traces nucléaires (DSTN). Le DSTN est constitué d'un polymère qui s'ionise lorsqu'il est traversé par les particules alpha émises par le radon. Apparaissent alors des zones de dégâts appelées « traces latentes » qui sont révélées par un traitement chimique puis comptées à l'aide d'un microscope optique. Le nombre de traces est proportionnel à l'activité volumique moyenne de radon ;
- les méthodes de mesure en continu qui consistent en un prélèvement effectué en continu sur des durées adaptées à la dynamique du phénomène étudié. La sonde Barasol, développée par la société ALGADE, est composée d'un volume de détection munie d'un détecteur silicium. L'ionisation de l'air contenu dans la chambre de l'appareil est convertie en impulsions de tension, proportionnelle à l'énergie alpha détectée. L'appareil AlphaGUARD, commercialisé par la société SAPHYMO, est muni d'une chambre d'ionisation dotée d'un filtre retenant les aérosols. L'activité volumique du radon repose alors sur la mesure du courant d'ionisation produit par les particules alpha émises par le radon et ses descendants.

La norme NF M 60-763 donne des indications générales pour mesurer l'activité volumique du radon 222 et l'énergie alpha potentielle volumique de ses descendants à vie courte dans une atmosphère libre (environnement) ou confinée (bâtiments).

## **2. EXTRACTION ET UTILISATION DU RADIUM AU 20<sup>ÈME</sup> SIÈCLE**

Le 26 décembre 1898, Pierre et Marie Curie annonçaient à l'Académie des sciences la découverte du radium. L'intérêt de cette découverte, en termes de compréhension des propriétés de la matière, a bien sûr motivé la poursuite de travaux scientifiques sur le radium, tout au long du 20<sup>ème</sup> siècle. Mais très vite, l'intérêt manifesté pour le radium ne s'est pas limité à l'univers de la physique et de la chimie : dès 1900, il est constaté des propriétés thérapeutiques de ce radioélément, d'abord sur certaines maladies de la peau. Très vite, les applications du radium en médecine se développent et prennent leur essor à partir de 1914, dans le contexte de la première Guerre mondiale. Parallèlement de nombreuses autres applications du radium sont mises au point, par exemple l'utilisation de peintures luminescentes pour fabriquer des cadrans lumineux.

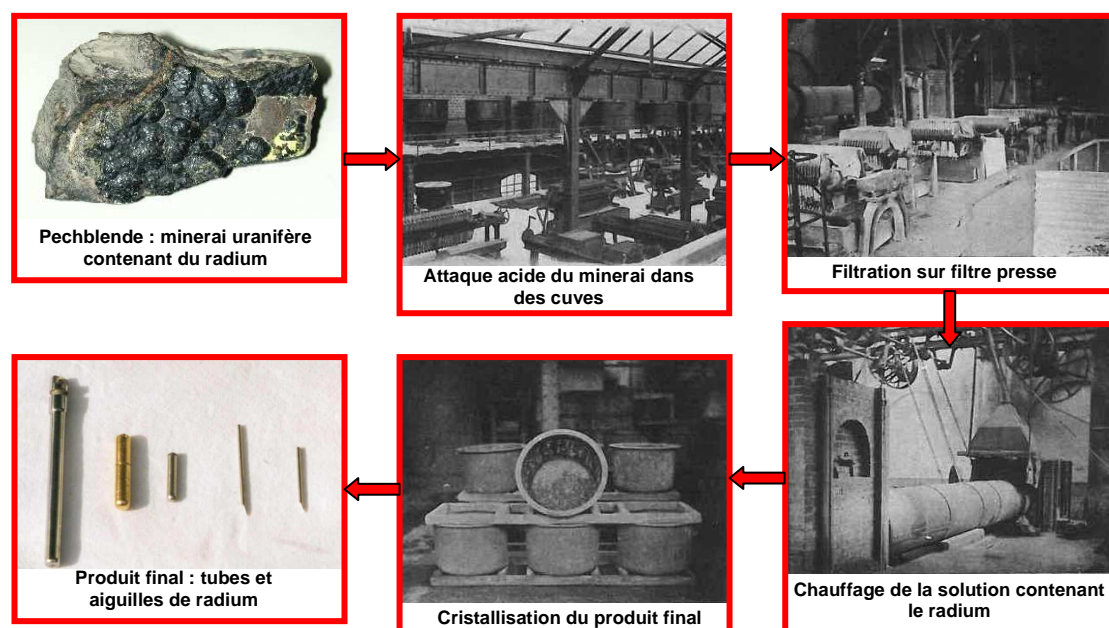
### ***2.1. Activités d'extraction du radium***

Très vite après la découverte du radium est apparu la nécessité d'en extraire des quantités suffisamment importantes, d'abord pour satisfaire les besoins en recherche (notamment

pour déterminer la masse atomique de cet élément) puis ceux en médecine ou liés aux nombreuses applications développées au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Lors de sa découverte, le radium avait été extrait en quantité infinitésimale ; pour disposer de quantités plus importantes, une « industrie » du radium s'est alors rapidement développée.

A l'aube de la première Guerre mondiale, quatre installations de production de radium existent en France, extrayant du minerai à peine plus de 3 grammes de radium par an : l'usine d'Armet de Lisle à Nogent-sur-Marne, celle de la Société anonyme des Traitements Chimiques (SATCHI) à l'Île-Saint-Denis, celle de Jacques Danne, ancien chercheur du laboratoire Curie, à Gif-sur-Yvette, enfin une dernière usine à Courbevoie, elle aussi fondée par des anciens chercheurs du laboratoire Curie. La production française est insuffisante pour satisfaire les besoins nationaux ; de plus, les minerais suffisamment riches en radium sont quasi inexistantes en France. Dans un tel contexte, cette industrie française décline à partir des années 1920, face à la concurrence des pays étrangers, notamment les États-Unis qui assurent les 4/5 de la production mondiale, puis la Belgique (Union Minière) qui exploite des minerais particulièrement riches en provenance du Haut-Katanga (Afrique) et qui produit une soixantaine de grammes de radium par an, dans les années 1930.

Les procédés d'extraction du radium nécessitaient des quantités importantes de minerais, de produits chimiques et d'eau (figure 2) : en 1904, dans l'usine de Nogent-sur-Marne, le traitement d'une tonne de pechblende (minerai contenant du radium) utilisait 5 tonnes de produits chimiques et 50 m<sup>3</sup> d'eau pour le lavage des matières traitées ; deux mois et demi de traitement et de cristallisation fractionnée permettaient alors d'obtenir 1 à 2 milligrammes de bromure de radium. Pour les applications médicales, ces sels de radium étaient principalement conditionnés dans des tubes ou aiguilles en platine. Pour d'autres usages, ces sels étaient appliqués sous des formes variées, par exemple dans du sulfure de zinc pour les peintures luminescentes.



*Figure 2 - Illustration des principales étapes d'extraction du radium.*

Ces procédés ont produit des déchets, certains contenant les radionucléides de la chaîne de l'uranium : stériles issus de la lixiviation des minerais ; résidus d'extractions du radium. Ces résidus étaient le plus souvent laissés sur place, entraînant une pollution du sol et du sous-sol ; parfois, ils étaient utilisés comme matériau de remblai. L'activité d'extraction du radium a, par elle-même, provoqué la contamination radioactive des sites d'exploitation.

## 2.2. Utilisation du radium

La première moitié du 20<sup>ème</sup> siècle a vu le développement de nombreuses utilisations du radium, non seulement à des fins médicales, mais aussi pour des applications techniques et industrielles. L'engouement pour les propriétés radioactives du radium a même conduit à des applications pharmaceutiques, cosmétiques et voire alimentaires, aux vertus généralement discutables (figure 3).



**Figure 3 - Exemples d'utilisation du radium à des fins cosmétiques, thérapeutiques et alimentaires.**

Les lieux d'utilisation du radium étaient diversifiés. Les plus importants avaient un caractère industriel, comme par exemple l'usine Bayard à Saint-Nicolas d'Alhiermont (Seine-Maritime) qui fabriquait des réveils matins et des cadrans pour l'aviation en utilisant des peintures luminescentes à base de radium (figure 4). L'utilisation sans précaution de ces peintures au radium a conduit à une contamination importante des locaux et du site par ce radioélément, dont l'assainissement a dû être confié à l'ANDRA.



**Figure 4 - La société des réveils Bayard à Saint-Nicolas d'Alhiermont dans les années 1970.**

Certaines activités utilisant des peintures luminescentes au radium ont parfois poursuivi leur activité en remplaçant ces peintures par d'autres utilisant du tritium, radionucléide émetteur bêta ne présentant aucun risque d'irradiation externe.

Le radium était également utilisé, en plus faible quantité, dans des ateliers, laboratoires, activité de commerce, voire chez des particuliers. Compte tenu de sa grande valeur, il était même stocké dans des établissements bancaires ou chez des notaires, comme un bien précieux. Enfin, de nombreux objets contenant du radium (montres et réveils, paratonnerres, « fontaines à radium »...) ont été disséminés dans des lieux divers.

### **2.3. Devenir des sites ayant mis en œuvre du radium**

En dehors des principaux sites industriels, la plupart des lieux où du radium a été utilisé sont tombés dans l'oubli, d'autant plus que la perception des risques liés à ce radioélément est restée faible jusqu'aux années 1970 (cf. § 3).

Aujourd'hui, les sites industriels, parfois affectés à d'autres usages, ont pour la plupart donné lieu à des caractérisations radiologiques poussées, ayant conduit l'État à prescrire des travaux de mise en sécurité ou d'assainissement, réalisés ou encore en cours, sous la maîtrise d'ouvrage de l'ANDRA. Les principales sources de pollution radiologique identifiées sur ces sites viennent de bâtiments industriels où le radium (éventuellement le tritium) était mis en œuvre, des objets radifères abandonnés ou de matières premières et déchets ayant provoqué une pollution du sol ou du sous-sol, voire de la nappe phréatique sous-jacente.

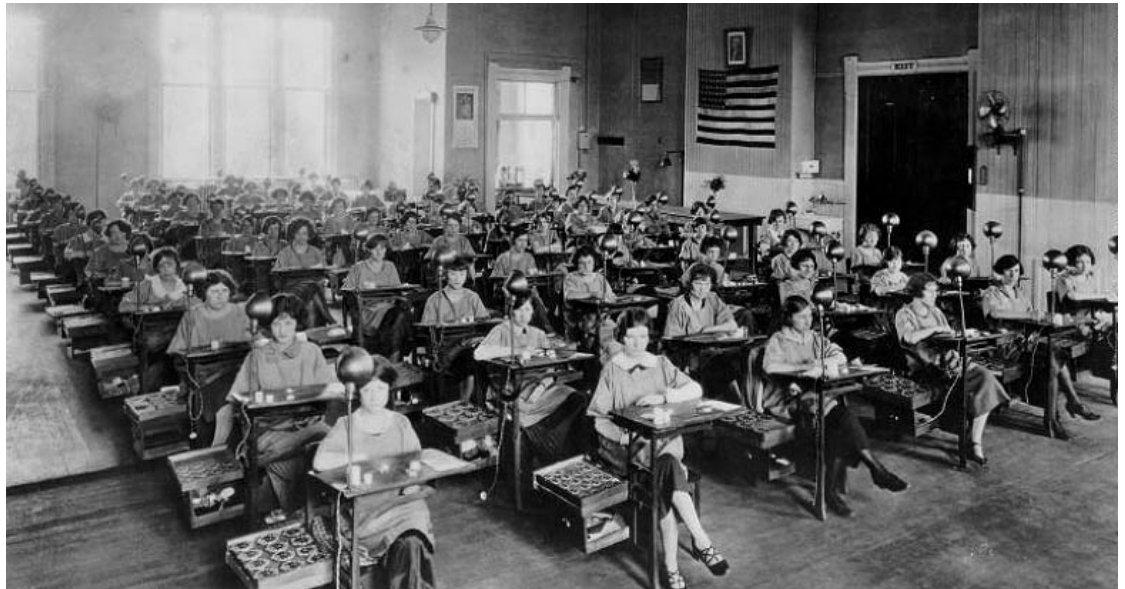
D'autres sites, où étaient exercées des activités artisanales ou commerciales mettant en œuvre du radium, sont susceptibles d'avoir laissé des traces de radium dans les locaux où était utilisé ce radioélément. Il s'agissait de petites entreprises, n'occupant souvent qu'une partie des bâtiments tels qu'on les connaît aujourd'hui. Ces activités ne produisaient aucun rejet d'effluents atmosphériques susceptibles d'avoir entraîné une pollution radioactive du voisinage. Par contre, des rejets d'effluents liquides ont pu entraîner une pollution résiduelle encore décelable dans certaines parties de canalisation du bâtiment, si celles-ci n'ont pas été remplacées depuis. Ainsi, dans de tels bâtiments, le retour d'expérience montre que la découverte d'une pollution est quasiment toujours cantonnée à quelques pièces (ou un appartement d'immeuble) et éventuellement les parties communes ; le risque d'exposition aux rayonnements ionisants y est habituellement modéré.

## **3. DECOUVERTE DES RISQUES LIÉS AU RADIUM AU COURS DE LA PREMIÈRE MOITIÉ DU 20<sup>ÈME</sup> SIÈCLE**

Le danger des rayonnements émis par le radium et ses descendants n'a été découvert que progressivement, d'abord chez les travailleurs exposés au radium. Ainsi, après avoir observé plusieurs décès à l'Institut du Radium de Londres, consacré aux applications médicales, des examens médicaux furent menés sur le personnel de cet institut et révélèrent des modifications dans la numération globulaire, en particulier chez les personnes qui avaient été exposées pendant longtemps aux substances radioactives. Les études sur la santé des travailleurs du radium et des radiologues se multiplièrent et prirent une ampleur significative à partir des années 1920. Le plus souvent, les enquêtes menées mettaient en évidence des modifications dans la numération globulaire mais l'interprétation des résultats restait incertaine.

Dans ce contexte, les laboratoires utilisant du radium mirent en place des mesures de protection contre les rayonnements. Des murs en plomb furent installés dans les salles de radiothérapie et la manipulation des tubes de radium devait désormais se faire avec des pincettes.

En dehors des applications médicales, aucune précaution n'était prise pour l'utilisation du radium et les conditions de travail restaient dangereuses dans certaines industries. Ainsi, la multiplication des cancers fut observée chez des ouvrières qui utilisaient une peinture luminescente au radium et affinaient leur pinceau à la bouche (figure 5).



*Figure 5 - Ouvrières dans un atelier de peinture de cadrans lumineux à Ottawa (Illinois) en 1925.*

En France, une commission de l'Académie de médecine remet en 1925 un rapport sur le contrôle et la réglementation des établissements industriels utilisant des substances radioactives. Les recommandations émises visent surtout la prévention de l'exposition au radon. Fin 1934, le ministre du Travail décide de classer les maladies liées à la fabrication des sels de radium dans la liste des maladies professionnelles.

Ainsi, pendant tout cette période d'essor de l'utilisation du radium, les précautions pour limiter les effets délétères de l'exposition à cette substance étaient très partielles, voire inexistantes. Elles ne visaient que les situations d'exposition importante et négligeaient le cas des irradiations externes chroniques de faible niveau ainsi que les risques de dissémination de la contamination radioactive.