

LE STRONTIUM : UN FEU D'ARTIFICE DE PROPRIÉTÉS

D. MOSTACCHI, T. VAILLANT, R. WIDEMANN

Le strontium est un élément présentant de nombreuses propriétés et un large panel d'applications : des feux d'artifices à l'électronique en passant par les céramiques. Le strontium se distingue également par ses nombreux isotopes : certains sont des produits radioactifs issus de la fission de l'uranium et permettent donc de tracer les catastrophes ou essais nucléaires, d'autres sont stables et permettent la datation de roches, os, ... vieux de millions d'années. Ainsi, la richesse des domaines explorables avec le strontium justifie les nombreux travaux à propos de cet élément et ses composés.

1. INTRODUCTION

Le strontium, n°38 du tableau périodique, est un élément dont les applications sont de plus en plus nombreuses et prometteuses. Il est largement présent sur Terre, notamment dans la croûte terrestre, sous la forme de sels. Il n'est pas particulièrement rare : le taux de strontium dans la croûte terrestre est de 370 ppm (massique) [1]. Il est donc beaucoup plus commun que le cuivre (50 ppm) par exemple. La figure 1 montre que le strontium y est bien plus abondamment présent que de nombreux éléments largement exploités (cuivre, étain, plomb, ...).

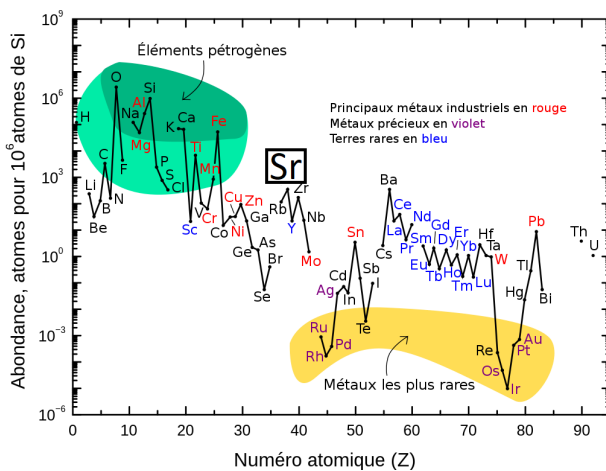


Fig. 1 Abondance (en fraction atomique) d'éléments chimiques dans la croûte terrestre supérieure [2].

Il peut alors sembler étonnant que le strontium soit peu utilisé malgré sa forte présence. Les différentes applications de cet élément sont présentées par la suite.

2. LA DÉCOUVERTE DU STRONTIUM

2.1. Les premiers travaux : la strontianite questionne (1790)

En 1790 [3], les chimistes écossais Adair Crawford et William Cruickshank découvrent et caractérisent la strontianite, minéral contenant un sel de strontium (le carbonate de strontium). Cette roche a été récoltée au sein de la mine de plomb du village écossais Strontian, et est dans un premier temps identifiée comme un minéral de baryum. Cependant, Crawford fait le constat suivant dans son article 'On the Medicinal Properties of the Muriated Barytes' publié dans *Medical Communications* en 1790 :

"It appears, however, from the following facts, which have been verified by the experiments of my assistant, Mr. Cruickshank, as well as my own, that this mineral really possesses different properties from the terra ponderosa of Scheele and Bergman... although at the same time it must be admitted that in many particulars they have a very near resemblance to each other... It is probable indeed, that the Scotch mineral is a new species of earth which has not hitherto been sufficiently examined."

Ils ont donc identifié que ce minéral possède des propriétés suffisamment différentes des composés de baryum et évoquent alors la possibilité qu'il s'agisse d'un nouvel élément (évoqué comme "new species of earth"). Ils comparent la strontianite avec du chlorure de baryum $BaCl_2$ et remarquent :

- Une solubilité importante à froid dans l'eau seulement pour $BaCl_2$.
- Des différences de solubilité à une température donnée.

- Une enthalpie de solubilisation différente selon le minéral étudié.
- Des cristaux de formes différentes.

Ces constats expérimentaux, bien que très simples, suffisent à se convaincre d'une nature chimique différente.

2.2. La découverte des propriétés physico-chimiques

Lors des années suivantes, de nombreux chercheurs [3] (Klaproth, Sulzer, ...) travaillent en parallèle sur les composés de strontium. On commence à connaître et caractériser le carbonate des strontium SrCO_3 et d'autres sels de strontium à travers les expériences suivantes :

- Caractérisation et quantification du relargage de CO_2 lors du chauffage.
- Synthèse d'autres sels de strontium par dissolution dans différentes solutions puis cristallisation.
- Caractérisation de la couleur de flamme (effectuée par Schmeisser en 1794 sur le nitrate de strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, ou encore par Hope sur le chlorure de strontium SrCl_2). Ce test permet d'identifier facilement un dérivé du strontium grâce à la couleur rouge caractéristique. Il s'agit également d'un indice très convainquant pour justifier l'existence d'un nouvel élément : les composés du baryum donnent une flamme verte.

Cependant, la nature de cet élément reste encore floue. On ne l'étudie qu'à travers ses sels, on ne l'isole pas.

2.3. Les travaux de Humphry Davy : le strontium est isolé (1808)

Le strontium est isolé en 1808 [4] par Humphry Davy par électrolyse. Il nomme alors l'élément en hommage au village écossais où a été extrait la strontianite. Il effectue une électrolyse du chlorure de strontium SrCl_2 mélangé à de l'oxyde mercurique HgO (représenté en figure 2). Il distille alors l'alliage récupéré.

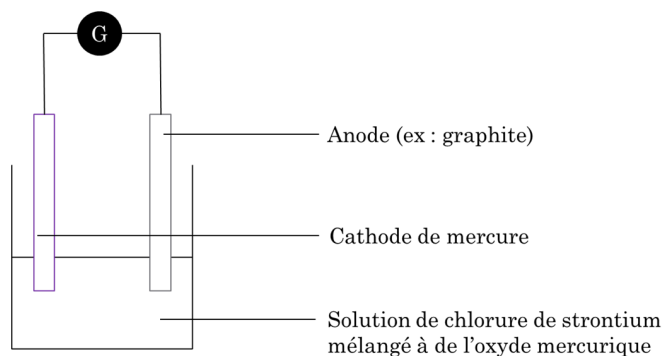
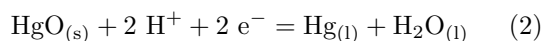
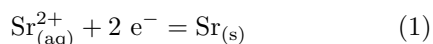


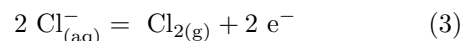
Fig. 2 Isolement du strontium par électrolyse.

Les demi-équations 1, 2 et 3 sont mises en jeu lors de ce procédé :

- A la cathode (réduction) :



- A l'anode (oxydation) :



C'est la première fois que l'on isole le strontium. Par la suite, des travaux semblables permettent d'obtenir des solides plus purs et de déterminer ses propriétés physico-chimiques précisément.

3. PROPRIÉTÉS PRINCIPALES DU STRONTIUM

3.1. Propriétés physico-chimiques élémentaires

Le strontium fait partie des alcalino-terreux et appartient à la cinquième période du tableau périodique. Il est situé sur la figure 3.

Fig. 3 Tableau périodique : la colonne colorée correspond aux alcalino-terreux, le strontium est en rouge.

Quelques propriétés générales [5] de l'élément sont présentées sur le tableau 1.

Numéro atomique	38
Configuration électronique	$[\text{Kr}] 5s^2$
Masse molaire atomique	$87,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
États d'oxydation usuels	0, +II
Rayon atomique	219 pm
Rayon ionique (Sr^{2+})	249 pm
Electronégativité de Pauling	0,95

Tab. 1 Quelques propriétés de l'élément strontium [5].

Le strontium pur (à l'état d'oxydation (0)) est conservé sous atmosphère d'argon, comme représenté sur la figure 4, et s'obtient par électrolyse de solutions de sels de strontium.

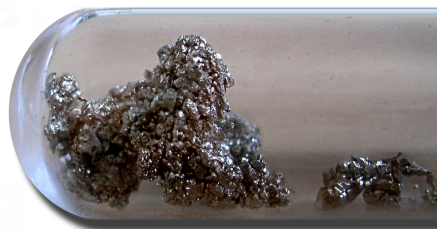
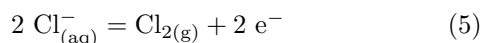
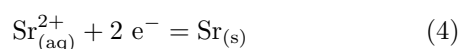


Fig. 4 Strontium conservé sous argon.

Il est usuellement préparé par électrolyse d'une solution de chlorure de strontium SrCl_2 mélangé à du chlorure de

potassium KCl. Cette méthode de préparation met en jeu les demi-équations 4 et 5.



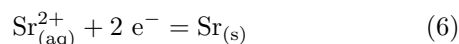
Une autre méthode de préparation consiste à réduire l'oxyde de strontium SrO en présence d'aluminium à des températures et pressions permettant la distillation du strontium formé. Quelques propriétés [6] de ce solide sont décrites dans la tableau 2.

Couleur	Blanc argenté, métallique
Masse volumique	2,64 g·cm ⁻³
Dureté (échelle de Mohs)	1,5 (rayable avec l'ongle)
Système cristallin à T/P ambiants	Cubique à faces centrées
Température de fusion	777 °C
Température d'ébullition	1382 °C
Conductivité électrique	7,62 × 10 ⁶ S·m ⁻¹
Conductivité thermique	35,3 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

Tab. 2 Quelques propriétés du strontium (0) [6].

3.2. Propriétés chimiques : un réducteur puissant

Le strontium est un très fort réducteur. Le couple Sr²⁺/Sr, de demi-équation 6, possède un potentiel standard d'oxydoréduction de -2,89 V.



Ce caractère réducteur, quantifié par le potentiel d'oxydoréduction, ainsi que l'électronégativité sont comparés aux autres alcalino-terreux dans la figure 5.

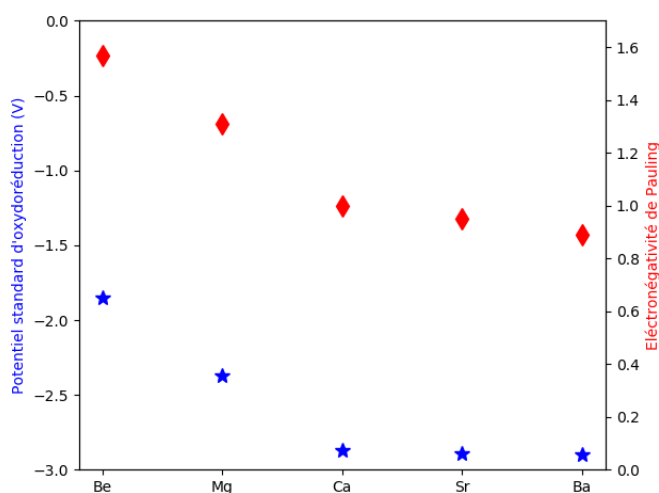


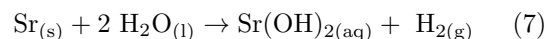
Fig. 5 Évolution du potentiel standard d'oxydoréduction (étoiles bleues) et de l'électronégativité (losanges rouges) au sein des alcalino-terreux.

Le caractère réducteur augmente le long de la colonne, bien qu'il stagne dès le calcium. Le fort caractère réducteur correspond à une faible électronégativité. En effet l'atome

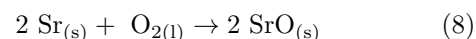
peu électronégatif aura une faible attraction pour ses électrons donc les cède facilement par oxydation. On retrouve cette tendance ici.

Ce fort caractère réducteur induit une forte réactivité [7] pour le strontium (0). Nous pouvons citer comme réactions principales :

— Réaction avec l'eau (équation 7) : cette réaction, bien que plutôt "lente" est très favorisée thermodynamiquement. On forme de l'hydroxyde de strontium et du dihydrogène.



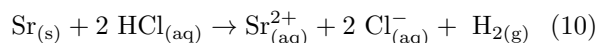
— Réaction avec le dioxygène (équation 8) : cela conduit à la formation d'une couche d'oxyde jaune, ce qui passive le métal. Cette réaction justifie la conservation du métal dans l'argon. Notons que le diazote forme en présence de strontium du nitrure de strontium Sr₃N₂ : une conservation dans le diazote n'est pas possible.



— Réaction avec les halogènes (réaction 9).



— Réaction avec l'acide chlorhydrique (réaction 10).



3.3. Quelques sels de strontium et leurs applications

Dans la croûte terrestre, le strontium est présent principalement au sein de deux minéraux : la strontianite et la célestine. Nous allons ici présenter ces deux minéraux ainsi que certaines de leurs applications.

3.3.1. La strontianite

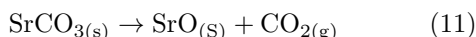
La strontianite [8], représentée en figure 6 est une solution solide de carbonate de strontium SrCO₃ et de carbonate de calcium CaCO₃. C'est d'ailleurs avec cette roche que le strontium a été découvert (plus de précisions dans la partie 2.1).



Fig. 6 Strontianite extraite dans l'Illinois (USA) [9].

La carbonate de strontium [8] est présent sous la forme d'une poudre blanche. Citons quelques applications de ce sel :

- En pyrotechnie : ce sel est peu cher et permet la production de feux d'artifices rouges. Il peut également servir dans des fusées de détresse.
- En chimie inorganique : de nombreux sels de strontium peuvent être produits à partir du carbonate de strontium.
- En chimie organique : le carbonate de strontium a pu être utilisé dans la cadre de réduction sélective [10] de doubles liaisons carbone-carbone (utilisation très limitée en réalité).
- En céramiques : il sert de substitut au carbonate de baryum BaCO_3 . A haute température (au dessus de $1200\text{ }^\circ\text{C}$), il se dégrade en oxyde de strontium selon l'équation 11. Ce dernier est alors qualifié de "fondant" : il permet d'abaisser la température de fusion du matériau.



Le diagramme binaire isobare (à 1 bar) $\text{SrO} - \text{SiO}_2$ est présent en figure 7. Supposons que l'on souhaite abaisser le point de fusion d'une céramique en silice, dont la température de fusion (pure) est $1713\text{ }^\circ\text{C}$. On peut alors ajouter de l'oxyde de strontium dans des proportions (molaires) de l'ordre de 50 à 80% (en silice). Le mélange obtenu fondra à la température de l'eutectique associé, c'est à dire autour de $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Cette baisse de température est recherchée pour des raisons techniques.

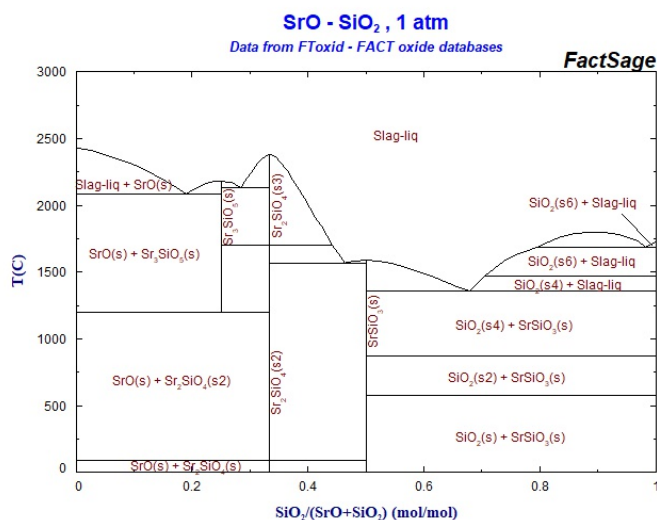


Fig. 7 Diagramme binaire isobare (à 1 bar) $\text{SrO} - \text{SiO}_2$. Issu de la banque FACT oxide data par FToxid [11].

Le carbonate de strontium est aussi utile pour les émaux. L'email, aussi appelé glaçure, est l'enduit appliqué sur la céramique pour la durcir, la décorer, la rendre brillante mais également imperméable. Les sels de plomb peuvent alors être remplacés par le carbonate de strontium car le plomb n'est pas adapté pour un usage alimentaire.

3.3.2. La célestine

La célestine, représentée en figure 8, est composée de sulfate de strontium SrSO_4 avec des traces de baryum et

calcium. Elle forme des cristaux blancs qui tendent vers le bleu selon une forme de maille orthorhombique.



Fig. 8 Célestine (Madagascar) [12].

On peut citer comme applications [13] la fabrication de colorants ou bien une utilisation au sein d'émaux et de céramiques.

3.4. Propriétés spectroscopiques et pyrotechnie

Le strontium est particulièrement connu pour son utilisation courante en pyrotechnie. Il produit une couleur rouge remarquable comme le montre la figure 9.



Fig. 9 Les sels de strontium permettent de créer des feux d'artifices rouges.

Le chlorure de strontium peut être utilisé lors des feux d'artifices. Une proposition du mécanisme [14] de décomposition du chlorure de strontium est présentée en figure 10.

A très haute température, le sel est vaporisé. Le fort apport de chaleur peut conduire à la rupture homolytique de liaisons covalentes (formant le radical Sr^\bullet), à l'ionisation du strontium, à la formation de strontium (0), ... Le radical strontium peut également se lier à O^\bullet (formé par rupture de dioxygène sous haute température) pour former SrO . L'ensemble de ces intermédiaires peuvent être excités par l'énergie thermique issue de la combustion puis émettre spontanément de la lumière. L'ensemble des raies d'émission donne une couleur rouge intense caractéristique de l'élément (qui peut tendre un peu vers le rose selon le sel utilisé).

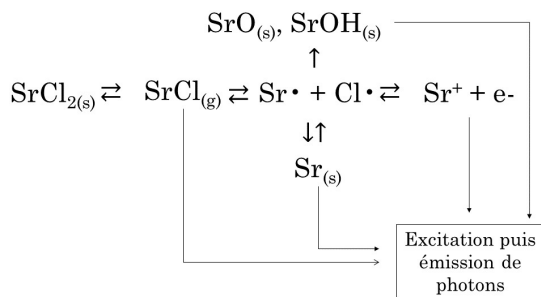


Fig. 10 Proposition de mécanisme pour la décomposition du chlorure de strontium [14].

4. LES ISOTOPES DU STRONTIUM ET LEURS APPLICATIONS

4.1. Présentation des isotopes du strontium

On dénombre pas moins de 35 isotopes du strontium [15], dont quatre sont stables. Parmi les isotopes stables présentés sur la figure 11, le strontium 88 est le plus abondant dans la nature, suivi par le strontium 86.

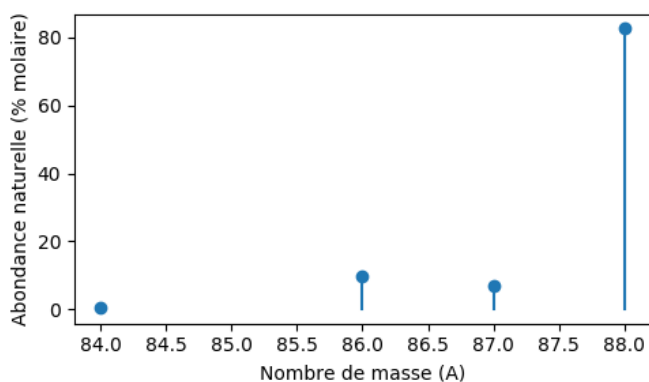


Fig. 11 Abondance naturelle des différents isotopes stables du strontium [15].

Les isotopes radioactifs se décomposent en rubidium (radioactivité β^+) ou yttrium (radioactivité β^-). Le radioisotope le plus stable est le strontium 90 avec une demi-vie de 28,9 ans. La grande majorité de ces isotopes sont de durée de vie inférieure à la seconde. Les demi-vies des isotopes radioactifs les plus stables [15] (demi-vie supérieure à la minute) sont représentées sur la figure 12.

Selon la demi-vie (si l'isotope est radioactif) ou bien le mode de production pour les isotopes stables, plusieurs applications des différents isotopes sont particulièrement notables [15] :

- Les strontium 86 et 87 permettent la datation de roches (présentation de la méthode dans la partie 4.3).
- Le strontium 89 est utilisé pour le traitement de cancers osseux. En effet, il permet un apport d'électrons (grâce à la radioactivité β^-) dans des zones à problèmes sur une durée intéressante dans le cadre du traitement (l'isotope possède une demi-vie d'une cinquantaine de jours). L'utilisation de strontium radioactif dans le cadre de maladies osseuses (cancer osseux au niveau de la prostate) est particulièrement

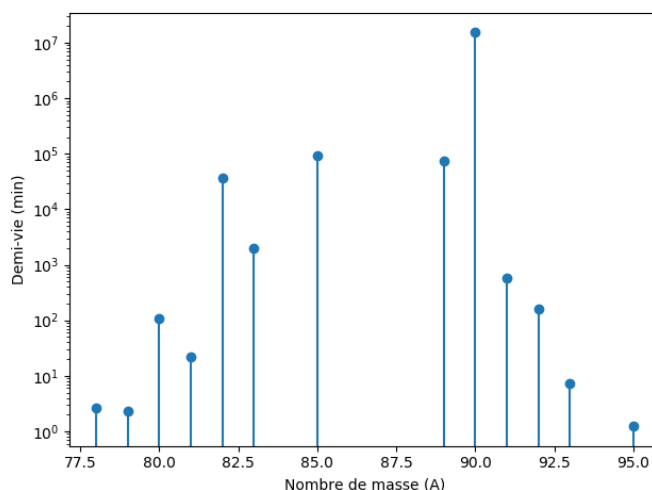


Fig. 12 Demi-vie des isotopes radioactifs du strontium [15].

pertinent puisque du fait de sa similarité, il substitue aisément le calcium contenu dans les os. Un autre exemple d'utilisation du strontium en médecine est proposée dans la partie 5.2.

- Le strontium 90 est un sous-produit de retombées radioactives particulièrement stable (demi-vie de 30 ans) mais toxique.

4.2. Contamination de l'environnement par le strontium

Le strontium est un des produits majeurs de la fission de l'uranium : 5,8 % des fissions de l'uranium 235 produisent ce noyau [16]. Cela représente tout de même 15,7 tonnes de strontium 90 formées chaque année ! Ce sont les explosions nucléaires (essais nucléaires ou catastrophes nucléaires) qui sont responsables de la majorité du strontium 90 dans l'environnement.

4.2.1. L'exemple de Tchernobyl

L'Ukraine a été contaminée par du strontium, et notamment par le strontium 90, à la suite de l'explosion d'un réacteur à Tchernobyl (1986) [16]. Sa longue demi-vie fait de lui un élément peu dangereux à court terme après un accident nucléaire, contrairement par exemple à l'iode 131 de durée de vie de 8 jours, le rendant très actif après la contamination. Cependant, cette longue durée de vie est un inconvénient à long terme puisque l'isotope est très long à disparaître.

La pollution au strontium 90 a été évaluée quelques années après la catastrophe et est représentée en figure 13 [16].

On utilise ici l'activité, c'est-à-dire le nombre de noyaux qui, par unité de temps, se désintègrent spontanément, pour quantifier l'impact du strontium 90. Un becquerel désigne alors une désintégration par seconde. A proximité immédiate du site, la densité d'activité de dépôt était après l'explosion de l'ordre de $1 \text{ MBq}\cdot\text{m}^{-2}$. La présence de strontium étant beaucoup plus difficile à détecter que d'autres isotopes tel que le césium 137, rendant sa cartographie compliquée. La contamination des sols au strontium est nettement plus faible que celle au césium 137 et

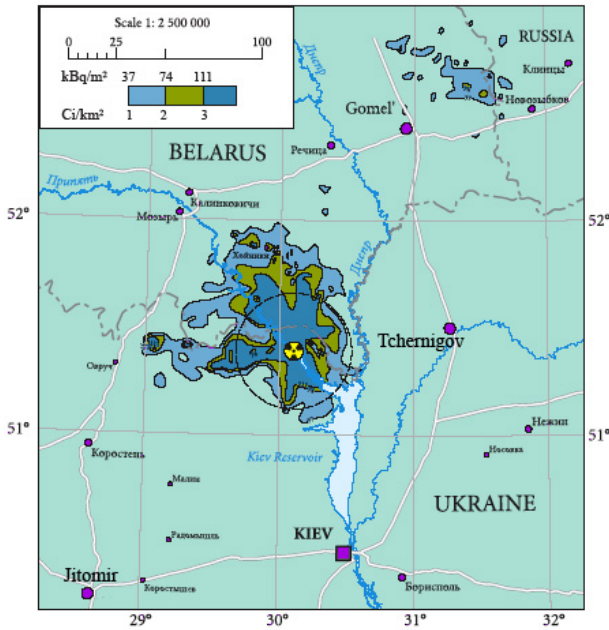


Fig. 13 Dépôts de strontium 90 après l'accident de Tchernobyl (décembre 1989) [16].

est concentrée autour de l'accident (cela est lié à la faible volatilité de l'élément).

4.2.2. L'impact de la catastrophe sur l'environnement a été amplement étudié

Végétaux : De par sa ressemblance avec le calcium et le magnésium, le strontium est facilement assimilé par les plantes et les champignons [16]. De plus, le strontium forme des complexes solubles dans l'eau, facilitant l'assimilation. Il est absorbé par les racines des plantes qui vont l'incorporer dans leur organisme, notamment au sein des feuilles et les pétioles, et alors le remonter à la surface. Une étude [16] analysant la contamination au strontium 90 de différentes récoltes dans les environs de la centrale de Tchernobyl (hors de la zone d'exclusion) entre 2011 et 2019 montre que 45% des récoltes possèdent un taux de strontium (mais aussi de césium 137) supérieur au niveau acceptable pour la consommation par l'homme. De même, 82% du bois serait inutilisable pour le chauffage à cause de cette contamination.

Sols et atmosphère : On estime qu'environ 8000 TBq [16] de strontium 90 ont été rejetés dans l'atmosphère. Pour se rendre compte de l'importance de cette valeur, on peut évaluer l'activité moyenne de l'organisme humain : de l'ordre de 8000 Bq. Elle est due à l'ingestion d'aliments qui contiennent des radionucléides naturellement. La quantification de la contamination de l'atmosphère par le strontium est très dure à mettre en œuvre. Par conséquent, il y a un manque de suivi. En France, la contamination au strontium 90 est négligeable. L'IRSN (Institut de Radioprotection et de sûreté nucléaire) réalise des mesures sur sol de l'ordre de 1 Bq·kg⁻¹ de sol sec.

4.2.3. Impact sur la santé

De fait de sa similarité au calcium, le strontium peut se fixer aux os. Son rayonnement β^- est particulièrement no-

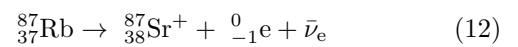
cif lorsqu'il y a ingestion. Il est source de cancers et leucémies. Le lait et les fromages (riches en calcium) véhiculent le strontium. Du fait de la faible portée des rayonnements β^- et de sa demi-vie importante, le strontium 90 n'est pas si dangereux à "distance raisonnable" : il y a peu de risques à marcher sur un sol contaminé par le strontium.

4.3. Utilisation du strontium en datation

Deux isotopes stables du strontium, le 86 et le 87, permettent la datation de roches, sols, os... sur des millions d'années [17].

4.3.1. Principe de la méthode

La méthode de datation se base sur le couple rubidium 87/strontium 87. Le strontium 87, qui est stable, est entièrement formé par désintégration β^- du rubidium 87 selon l'équation 12.



Afin de calculer la date de cristallisation de la roche, on part des hypothèses suivantes :

- Tous les minéraux ont cristallisés à partir du même magma, en même temps.
- La roche n'a pas été contaminée ou n'a pas perdu de strontium ou rubidium depuis la cristallisation (si la roche est située dans une rivière, cette hypothèse peut être fausse).

Dans ce système clos, la quantité de strontium 87 présent (au moment de la datation) peut s'écrire comme (équation 13) :

$${}^{87}\text{Sr}_t = {}^{87}\text{Sr}_{t=0} + {}^{87}\text{Sr}^* \quad (13)$$

avec ${}^{87}\text{Sr}_t$: la quantité de strontium 87 à l'instant t .

${}^{87}\text{Sr}_{t=0}$: la quantité de strontium 87 à l'instant 0 (cristallisation).

${}^{87}\text{Sr}^*$: la quantité de strontium 87 formé entre $t=0$ et t par désintégration de rubidium 87.

Les désintégrations radioactives spontanées suivent une loi cinétique dite d'ordre 1 :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\lambda N(t) \quad (14)$$

$N(t)$ désigne la quantité (dans un volume donné fermé) de l'isotope radioactif à l'instant t et λ est appelée constante de désintégration du couple étudié. Cette équation différentielle se résout simplement, et on obtient pour le rubidium 87 l'équation 15 :

$${}^{87}\text{Rb}_t = {}^{87}\text{Rb}_0 e^{-\lambda t} \quad (15)$$

La quantité de strontium 87 formé par désintégration de rubidium entre $t=0$ et t peut s'exprimer comme la différence entre les quantités de rubidium 87 à l'instant initial et l'instant t . Ainsi, on obtient :

$${}^{87}\text{Sr}_t = {}^{87}\text{Sr}_{t=0} + {}^{87}\text{Rb}_t (e^{\lambda t} - 1) \quad (16)$$

Cependant, il y a deux inconnues dans l'équation 16 : la quantité initiale de strontium 87 ainsi que le temps nous séparant de la cristallisation. On divise alors l'équation 16

par la quantité de strontium 86 (notée ^{86}Sr). Il s'agit d'un isotope stable dont la quantité au cours du temps ne varie pas : pour tout t , $^{86}\text{Sr}_t = ^{86}\text{Sr}_0$. Ainsi, on obtient :

$$\frac{^{87}\text{Sr}_t}{^{86}\text{Sr}} = \frac{^{87}\text{Sr}_{t=0}}{^{86}\text{Sr}} + \frac{^{87}\text{Rb}_t}{^{86}\text{Sr}}(e^{\lambda t} - 1) \quad (17)$$

Lors de la cristallisation, chaque minéral contient des proportions strontium/rubidium différentes selon leur nature. Cependant, il n'y a pas de discrimination entre les isotopes : les rapports $\frac{^{87}\text{Sr}_{t=0}}{^{86}\text{Sr}}$ sont les mêmes pour tous les minéraux de la roche. Ainsi, l'équation 17 peut se mettre sous la forme :

$$\frac{^{87}\text{Sr}_t}{^{86}\text{Sr}} = b + \frac{^{87}\text{Rb}_t}{^{86}\text{Sr}} \times a \quad (18)$$

avec $a = e^{\lambda t} - 1$ et $b = \frac{^{87}\text{Sr}_{t=0}}{^{86}\text{Sr}} = cst$.

Ainsi, pour évaluer l'âge de la roche, il faut mesurer les quantités de strontium 86, strontium 87 et rubidium 87 pour différents minéraux d'une même roche. On utilise plusieurs minéraux pour obtenir le plus précision sur l'âge possible. On trace alors $\frac{^{87}\text{Sr}_t}{^{86}\text{Sr}}$ en fonction de $\frac{^{87}\text{Rb}_t}{^{86}\text{Sr}}$. On modélise l'ensemble de points par une droite dont on relève la pente a . Un exemple graphique de mise en application de la datation est proposé en figure 14.

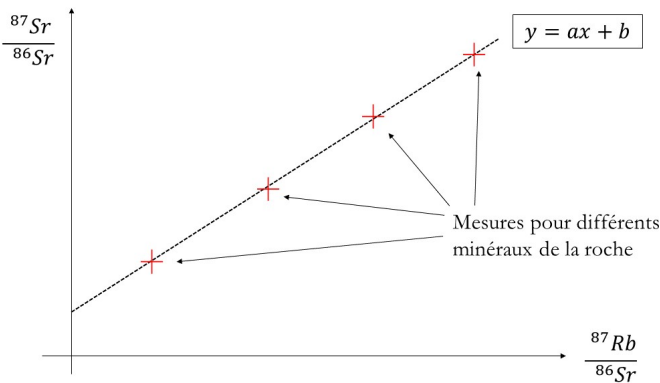


Fig. 14 Exemple de datation par le couple strontium 87 / rubidium 87.

Finalement, la date de cristallisation est donnée par l'équation 19.

$$t = \frac{\ln(a + 1)}{\lambda} \quad (19)$$

avec ici $\lambda = 1,397 \times 10^{-11} \text{an}^{-1}$.

4.3.2. Aspect expérimental

Au sein des roches, ces deux éléments sont présents en traces généralement [18]. Il faut donc les isoler du reste des éléments présents dans la roche. De plus, le strontium 87 et le rubidium 87 sont des isobares, c'est-à-dire qu'ils ont le même nombre de nucléons. Par conséquent, ils ont des masses très proches. La différence de masse entre un atome de strontium 87 et un atome de rubidium 87 est calculée à l'équation 22.

$$\Delta m = m_{\text{neutron}} - m_{\text{proton}} \quad (20)$$

$$= 1.6749 \times 10^{-27} - 1.6726 \times 10^{-27} \quad (21)$$

$$= 2.3 \times 10^{-30} \text{ kg} \quad (22)$$

Cette différence de masse est trop faible pour que les noyaux de strontium 87 et de rubidium 87 soient distingués par un spectromètre de masse. Il faut donc également séparer ces deux isotopes avant l'analyse.

L'échantillon est tout d'abord dissous à l'aide d'acides forts concentrés pour faire passer les éléments d'intérêt en solution [18]. La matière organique est lavée à l'aide de solvants et de chauffages forts (plusieurs centaines de degrés). On utilise ensuite une colonne de chromatographie dans laquelle a été coulée une résine échangeuse d'ions. Cette résine a la propriété de ne retenir que certains ions. En jouant sur les solvants (nature et concentration), on peut éliminer certains ions non recherchés. Ainsi, on réussit à isoler les ions strontium et rubidium séparément. Les solutions sont concentrées par évaporation des solvants puis analysées par spectrométrie de masse. Les différents ions sont discriminés selon leur rapport masse/charge $\frac{m}{z}$. En mesurant l'intensité des signaux, qui sera proportionnelle à la quantité des isotopes, on mesure les variables de l'équation 17.

5. RÔLE DU STRONTIUM EN BIOLOGIE ET EN MÉDECINE

5.1. Rôle biologique du strontium chez l'homme

5.1.1. Quantification du strontium dans le corps humain

Les alcalino-terreux jouent un rôle majeur dans le fonctionnement du corps humain. Le rôle et les propriétés du magnésium et du calcium sont largement étudiés. Le strontium est moins étudié mais également moins présent dans le corps humain : une comparaison de quelques données [19] pour ces trois éléments est donnée dans le tableau 3.

Élément	Mg	Ca	Sr
Numéro atomique	12	20	38
Rayon ionique (pm)	173	197,3	249
Quantité pour un homme de 70 kg (en g)	19	1000	0.32
Pourcentage massique dans le corps	0,027	1,4	0,00044

Tab. 3 Distribution du magnésium, calcium et strontium dans le corps humain et propriétés physiques [19].

Dans un régime alimentaire classique, un homme absorbe entre 2 et 4 mg de strontium [19] par jour. Le strontium stable ne semble avoir aucune conséquence sur la santé, dans des doses raisonnables. Il provient des végétaux, des fromages mais aussi de l'eau. Le taux de strontium dans les aliments varie énormément en fonction de la provenance. En effet, le rapport Ca/Sr dans une plante sera le même que celui de la terre où elle pousse. Un rapport Ca/Sr "classique" est évalué à environ 8 mg de strontium pour 1000 mg de calcium.

5.1.2. Accumulation du strontium et du calcium dans les os

On estime que le rapport strontium/calcium dans les os du corps humain est de 0,035 [19]. Le strontium ab-

sorbé par le corps humain est principalement stocké dans le squelette, comme le calcium. Les mécanismes d'absorption du calcium et du strontium par les os, mais aussi l'intestin, sont similaires mais la différence principale provient de la taille du strontium. Son rayon ionique est en effet plus élevé que celui de calcium (valeurs présentées dans le tableau 3).

L'équipe de Morohashi [20], a réalisé une série d'expériences sur des rats pour comprendre l'impact de la quantité de strontium dans le régime alimentaire. Une faible dose de strontium permet une meilleure absorption du calcium dans les os. Cependant, une dose supérieure (d'un facteur dix) montre au contraire une diminution de l'absorption du calcium et même une hypocalcémie (taux de calcium anormalement bas dans le sang). Ainsi le strontium semble avoir un rôle dans l'absorption du calcium par les os, mais les recherches à ce sujet sont trop récentes pour conclure.

Différents organes ont été étudiés de façon semblable, comme les muscles, les intestins ou encore les reins. Le constat principal est que le strontium a un comportement similaire au calcium, même si ce dernier est plus "efficace" dans les fonctions impliquées. Par exemple, l'intestin absorbe du calcium et donc aussi le strontium. Mais le rapport entre les taux d'absorption de strontium et de calcium est mesuré entre 0,6 et 0,7, et non de 1. Le strontium est ainsi plus difficilement absorbé. L'hypothèse principale justifiant cette différence de comportements est encore une fois la taille des ions : le calcium est légèrement plus petit que le strontium.

5.2. Utilisation du strontium contre l'ostéoporose

L'ostéoporose est une maladie caractérisée par une diminution rapide de la masse osseuse et une fragilité importante des os [21], résultant en des fractures. La structure interne de l'os est altérée : une comparaison entre la structure d'un os sain et celui d'un individu atteint d'ostéoporose est proposé en figure 15.



Fig. 15 Structure d'un os sain (à gauche) et d'un os d'un patient atteint d'ostéoporose (à droite).

Les os sont formés par calcification d'une matrice extracellulaire, l'osséine, riche en collagène. La calcification est due à la formation de cristaux de sels minéraux, notamment le phosphate de calcium, le phosphate de magnésium et le carbonate de calcium. Cette formation osseuse est réalisée par l'action d'ostéoblastes [22] (il s'agit d'un type de cellules), situées à la surface des os. Il existe un mécanisme opposé, assurant la destruction des tissus osseux, et permettant ainsi son renouvellement. Il est réalisé par les

ostéoclastes. L'ostéoporose résulte d'un déséquilibre entre formation et destruction osseuse, la balance penchant vers une destruction plus importante que le renouvellement, il en résulte une faible densité osseuse ainsi que des os creux et fragiles, augmentant ainsi le risque de fracture. Parmi les différents traitements existants, le ranélate de strontium [23], représenté en figure 16, est utilisé.

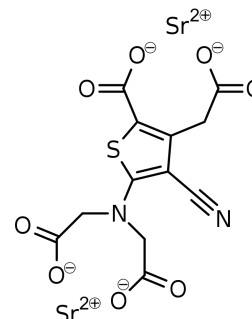


Fig. 16 Ranélate de strontium.

Il active la réplication des cellules pré-ostéoblastiques, et stimule donc la production de tissus osseux. De plus, il y a aussi une inhibition de la différenciation des ostéoclastes souches, ce qui vient donc rééquilibrer la balance, voire même de l'inverser. Ce médicament possède des effets secondaires notables, notamment un risque de thrombo-embolie veineuse, qui consiste en la formation de caillots sanguins. Il y a un risque de réaction cutanée, ainsi qu'un risque cardio-vasculaire. À cause de ces effets, le ranélate de strontium est toujours utilisé aujourd'hui mais seulement pour les patients ne supportant pas les autres traitements.

6. LE TITANATE DE STRONTIUM : UN MATÉRIAU PROMETTEUR EN HAUTES TECHNOLOGIES

6.1. Présentation du titanate de strontium

Le titanate de strontium SrTiO_3 est un composé prometteur pour de nombreuses applications en hautes-technologies.

Ce composé est très peu présent dans la nature. En 1982, l'association internationale de minéralogie identifie en Sibérie quelques très petits cristaux de tausonite, minéral contenant du titanate de strontium. Une photographie de ces cristaux est proposée en figure 17. Les cristaux naturels sont bruns, alors que les cristaux synthétisés sont transparents (ils peuvent cependant devenir colorés lorsqu'ils sont dopés à l'aide de terres rares). Dans les deux cas, le titanate de strontium pur possède un éclat adamantin remarquable.

Quelques caractéristiques [25] du titanate de strontium sont présentées dans le tableau 4.

La structure cristallographique (à pression-température ambiantes) est de type pérovskite cubique. Le paramètre de maille vaut $a = 390,5$ pm. Une représentation est donnée en figure 19.

Cette structure cristalline permet l'utilisation de cristaux de titanate de strontium en tant que substrat pour



Fig. 17 Cristaux de taoussite (Musée de minéralogie de St. Petersbourg, Russie) [24].

Formule brute	SrTiO_3
Masse molaire	$183,49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Température de fusion	$2060 \text{ }^\circ\text{C}$
Masse volumique	$4,88\text{-}5,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Structure cristalline	Pérovskite cubique
Indice de réfraction	2,410
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 (cristaux synthétiques) 6-6,5 (cristaux naturels)

Tab. 4 Quelques caractéristiques du titanate de strontium [25].

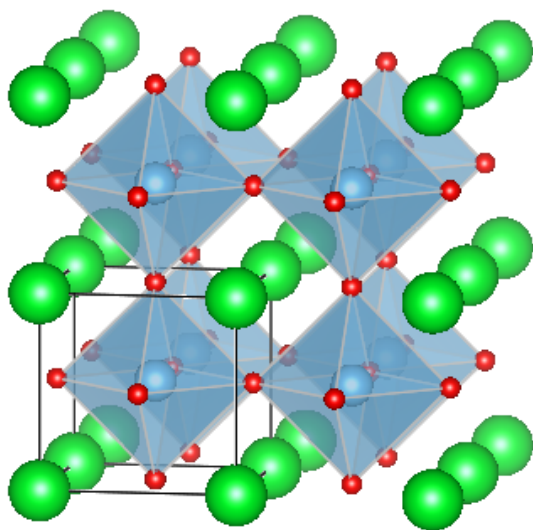


Fig. 18 Structure cristalline du titanate de strontium. En bleu : Ti^{4+} , en vert : Sr^{2+} , en rouge : O^{2-} [26].

la croissance contrôlée d'autres matériaux ayant une structure similaire. C'est le cas pour de nombreux oxydes tel que l'aluminate de lanthane LaAlO_3 .

6.2. Richesse des propriétés du titanate de strontium, utilisation en micro-électronique

La richesse des propriétés du titanate de strontium [25] font l'objet de travaux, théoriques ou expérimentaux, très riches. Citons notamment :

- Ferroélectricité : le matériau possède une polarisation électrique spontanée. Cette propriété est une conséquence de la structure cristalline pérovskite cubique. Du fait de leur rayon ionique important, les ions strontium ne peuvent pas se placer exactement aux barycentres des charges créés par les ions voisins. A la place, ils sont légèrement décalés des barycentres créant un dipôle électrique permanent. Afin de minimiser l'énergie de la structure, les ions strontium se placent de façon à aligner tous les dipôles électriques. Il en résulte une polarisation électrique spontanée au sein du matériau.
- Semi-conductivité : il possède un gap (bande de conduction - bande de valence) indirect de 3.25 eV, et un gap direct de 3.75 eV [25]. Ce sont des valeurs classiques de semi-conducteurs.

Une expérience réalisée au synchrotron SOLEIL, dont les résultats ont été publiés en 2011 dans Nature [27], a révélé un comportement très riche pour le titanate de strontium. En effet, l'équipe a réussi à créer une couche conductrice de gaz à sa surface. Il s'agit d'une couche bi-dimensionnelle de 2 nm constituée d'un gaz d'électrons.

Les applications envisageables sont importantes, notamment en électronique. Usuellement, les composants électroniques sont construits à partir de semi-conducteurs déposés sur un substrat de silicium. L'électronique à base d'oxydes de métaux de transition, tel que le titanate de strontium, permettrait la création de dispositifs électroniques aux propriétés riches (supraconductivité, thermo-électricité, ...).

La richesse des travaux réalisés au synchrotron SOLEIL est simple : créer une couche nanométrique conductrice entre deux interfaces d'oxydes est extrêmement complexe. Cependant, le gaz d'électrons formé à la surface du titanate de strontium s'obtient facilement : il "suffit" de briser un morceau de titanate de strontium sous vide pour obtenir cette couche. Cette méthode de préparation est simple et peu coûteuse, et le titanate de strontium n'est ni trop cher, ni toxique [27].

Ces travaux ouvrent la voie à de nombreuses avancées technologiques : on peut combiner différents oxydes à la couche d'électrons pour obtenir des propriétés modulables et complexes.

6.3. Utilisation en optique

Le titanate de strontium est connu en joaillerie sous le nom de fabulite et fut utilisé en tant que faux diamant, notamment entre les années 1955 et 1970. En effet, il possède un indice de réfraction très proche du diamant, ce qui est très remarquable (2.417 pour le titanate de strontium

contre 2.417 à 2.419 pour le diamant). De plus, sa dispersion (ce qui donne le "feu" d'une gemme, c'est-à-dire sa capacité à agir comme un prisme et séparer les couleurs de la lumière blanche) est 4.3 fois plus importante que celle du diamant. Son principal inconvénient est sa fragilité, il est rayable à la lime, au contraire du diamant, référence en terme de dureté. Depuis, d'autres bijoux plus résistants tel que le zircon sont utilisés comme imitation de diamant.

CONCLUSION

Le strontium est un élément dont les applications sont riches et encore en développement. Toutes ses propriétés, quelles soient biologiques ou physiques, ne sont pas encore pleinement comprises. Le strontium semble prometteur dans de nombreux domaines. Le strontium pourrait même être utilisé pour redéfinir la seconde [28] (grâce à des transitions optiques). Cela permettrait une précision de 10^{-20} à 10^{-21} s, contre une précision de "seulement" 10^{-16} s pour la référence actuelle, qui se base sur la transition entre deux niveaux hyperfins de l'état fondamental du césium 133. Le strontium n'a donc pas fini de nous surprendre !

REMERCIEMENTS

Merci beaucoup à Belén Albela et Laurent Bonneviot pour leurs conseils, anecdotes et réconfort lors de nos recherches. Merci à Martin Vérot pour sa formation en \LaTeX . Merci à Antonin, Ange et Romain pour leur relecture et leurs précieux conseils.

RÉFÉRENCES

- (1) The Parts of the Periodic Table, https://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/periodic/physical_abundances.htm (visité le 15/03/2022).
- (2) RHADAMANTE Abondance (en fraction atomique) des éléments chimiques dans la croûte terrestre externe en fonction de leur numéro atomique. 2012, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Elemental_abundances_-_fr.svg (visité le 01/03/2022).
- (3) PARTINGTON, J. in *Handbook of Stable Strontium*, SKORYNA, S. C., éd.; Springer US : 1981, p. 1-9.
- (4) CARTON, B. Strontium, <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/strontium/> (visité le 01/03/2022).
- (5) NEDOBUKH, T.; SEMENISHCHEV, V. The Handbook of Environmental Chemistry, <https://www.springer.com/series/698> (visité le 01/03/2022).
- (6) WebElements Periodic Table "Strontium" : the essentials, <https://www.webelements.com/strontium/> (visité le 01/03/2022).
- (7) Reactions : Strontium, <https://dirkncl.github.io/Ptable/data/reactions/38.htm> (visité le 01/03/2022).
- (8) Strontianite, 2021, <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Strontianite&oldid=182608235> (visité le 15/03/2022).
- (9) LAVINSKY, R. M. Strontianite, 2010, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Strontianite-217428.jpg> (visité le 01/03/2022).
- (10) SMITH, M. B., *Organic Synthesis*, 2011, p. 431.
- (11) FToxid - FACT Oxide Phase Diagrams, https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FToxid/FToxid_Figs.htm (visité le 01/03/2022).
- (12) LAVINSKY, R. M. Celestine, 2010, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Celestine-235622.jpg> (visité le 01/03/2022).
- (13) Célestine, 2022, <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=C%C3%A9lestine&oldid=190677572> (visité le 15/03/2022).
- (14) DOUDA, B. Theory of Colored Flame Production – Journal of Pyrotechnics Archive, <http://www.jpYRO.co.uk/?p=791> (visité le 01/03/2022).
- (15) SEMENISHCHEV, V. S.; VORONINA, A. V. in *Strontium Contamination in the Environment*, PATHAK, P., GUPTA, D. K., éd.; The Handbook of Environmental Chemistry; Springer International Publishing : Cham, 2020, p. 25-42.
- (16) Radioactivité : Datation au carbone-14, https://www.laradioactivite.com/site/pages/datation_carbone14.htm (visité le 18/02/2022).
- (17) BOWEN, R. in *Isotopes in the Earth Sciences*; Springer Netherlands : 1994, p. 162-200.
- (18) Datation par le rubidium-strontium, 2020, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Datation_par_le_rubidium-strontium&oldid=168252072 (visité le 01/03/2022).
- (19) PORS NIELSEN, S. *Bone* **2004**, *35*, 583-588.
- (20) MOROHASHI, T.; SANO, T.; YAMADA, S. *The Japanese Journal of Pharmacology* **1994**, *64* (3), 155-162.
- (21) MARIE, P. J. *Current Opinion in Pharmacology* **2005**, *5* (6), 633-636.
- (22) Ostéoblaste et ostéoclaste : formation et destruction des os, [//osteoporose.ooreka.fr/comprendre/osteoblaste-osteoclaste](http://osteoporose.ooreka.fr/comprendre/osteoblaste-osteoclaste) (visité le 15/03/2022).
- (23) Ranélate de strontium, 2021, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Ran%C3%A9late_de_strontium&oldid=184044760 (visité le 15/03/2022).
- (24) MATERIALSCIENTIST Tausonite mineral, Mineralogy museum, St. Peterburg, Russia, 2009, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tausonite.jpg> (visité le 15/03/2022).
- (25) Titanate de strontium, fr, Page Version ID : 191839056, 2022, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Titanate_de_strontium&oldid=191839056 (visité le 15/03/2022).

-
- (26) TIZEFF Structure cristalline de SrTiO₃ dans sa phase cubique (groupe d'espace Pm-3m). 2014, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic_SrTiO3.png (visité le 15/03/2022).
- (27) SANTANDER-SYRO, A. F. *et al.* *Nature* **2011**, *469* (7329) , Number : 7329 Publisher : Nature Publishing Group, 189-193.
- (28) *Nature Photonics* **2022**, *16* (1) , DOI : [10.1038/s41566-021-00941-5](https://doi.org/10.1038/s41566-021-00941-5).