

Mesure directe de l'uranium et du thorium par spectrométrie gamma*,

par C. BROOKE (1), E. PICCIOTTO (2)
et G. POULAERT (3).

INTRODUCTION.

Le développement des mesures radioactives a ouvert un vaste champ d'application à la géologie, que ce soit dans le domaine de la recherche pure géochimique et géochronologique, ou que ce soit dans le domaine plus pratique de la prospection et du traitement des minerais uranifères et thorifères.

Diverses méthodes de mesure radiométrique de l'uranium et du thorium ont été proposées. Récemment, HURLEY (1956) a mis au point une méthode basée sur la spectrométrie gamma. Si nous nous sommes appliqués à l'étude de cette méthode, c'est que non seulement elle permet une détermination rapide et simultanée de ces deux éléments directement sur l'échantillon, mais qu'en outre, elle apporte des indications sur l'équilibre radioactif de l'échantillon.

Les méthodes généralement utilisées pour la mesure radiométrique de l'U et du Th basées sur les rayonnements α , β ou γ total présentent des lacunes importantes.

Les méthodes basées sur le rayonnement α sont des méthodes de grande sensibilité. Le spectre d'énergie du rayonnement α étant un spectre de raies, ces mesures peuvent être appliquées à l'analyse d'un mélange d'émetteurs, quoique les raies soient faiblement dispersées. Le plus grand inconvénient de ces méthodes réside dans la difficulté de préparer des sources suffisamment minces, d'une manière reproductible. Étant donné les valeurs importantes des coefficients d'absorption des α dans la matière, des petites variations d'épaisseur entraînent des changements considérables dans le rendement de la mesure. De plus, il est impossible de recouvrir les échantillons analysés d'une couche évitant toute perte de radon et de thoron.

(*) Texte présenté à la séance d'avril 1957 et remis le 28 octobre 1958.

(1) Manufacture Belge de Lampes et de Matériel Électronique; Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Physique Nucléaire.

(2) Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Physique Nucléaire.

(3) Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Physique Nucléaire, attachée à l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires.

Les mesures de l'activité β sont des mesures extrêmement faciles. L'auto-absorption est beaucoup moins considérable que pour le rayonnement α ; les mesures ne peuvent cependant être effectuées sur des échantillons scellés. Le rayonnement β présente le grand désavantage de posséder un spectre d'énergie continu, ce qui rend impossible toute discrimination entre différents émetteurs.

Les mesures basées sur le rayonnement γ total ont été surtout employées pour la prospection et les mesures grossières de l'uranium et du thorium. Cependant, la grande pénétrabilité de ce rayonnement dans la matière rend la préparation des sources extrêmement simple. Les mesures sont possibles en couche épaisse, sans perte appréciable de rendement et les fuites de radon et de thoron peuvent être évitées en scellant l'échantillon. Le peu d'applications que connaissaient les mesures du rayonnement γ est dû à la faible sensibilité des méthodes de mesure de ce rayonnement avant l'évolution des compteurs à scintillations. L'introduction du photomultiplicateur et des cristaux de Na I (Tl) a permis d'atteindre une haute sensibilité et a entraîné le développement de la spectrométrie γ . Le spectre d'énergie discontinu des rayons γ , avec des raies s'étendant de 0 à 2,6 MeV pour les éléments radioactifs naturels, permet, en général, d'identifier et de mesurer les radioisotopes dans un mélange d'émetteurs.

La spectrométrie γ a été appliquée par HURLEY (1956) à la mesure de l'U, Th, K dans les minéraux et les roches ordinaires, en supposant l'équilibre dans les familles radioactives. Nous avons expérimenté la méthode sur des mélanges artificiels. La partie originale du travail a consisté à préciser l'effet d'auto-absorption et à étudier la contribution des divers nucléides des trois familles radioactives naturelles au spectre γ total de l'uranium et du thorium en équilibre avec leurs descendants.

La M.B.L.E. a mis au point l'appareillage nécessaire.

PRINCIPE DE LA SPECTROMÉTRIE GAMMA (BROOKE, 1959).

La spectrométrie γ est basée sur les faits suivants : l'émission d'un rayon γ a lieu lorsqu'un noyau atomique passe d'un niveau énergétique à un autre. Les niveaux du noyau étant quantifiés, le spectre d'énergie des rayons γ est un spectre de raies. Étant un rayonnement électromagnétique, le rayonnement γ ne peut être détecté que par des effets ionisants secondaires. Ceux-ci

sont produits par trois processus : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la production de paires. Dans le domaine d'énergie étudié, la production de paires est généralement négligeable. Par l'effet Compton, un γ cède des fractions successives de son énergie à des électrons qui sont donc émis avec un spectre continu. Dans l'effet photoélectrique, un γ cède totalement son énergie à un électron. Les photoélectrons sont donc émis avec

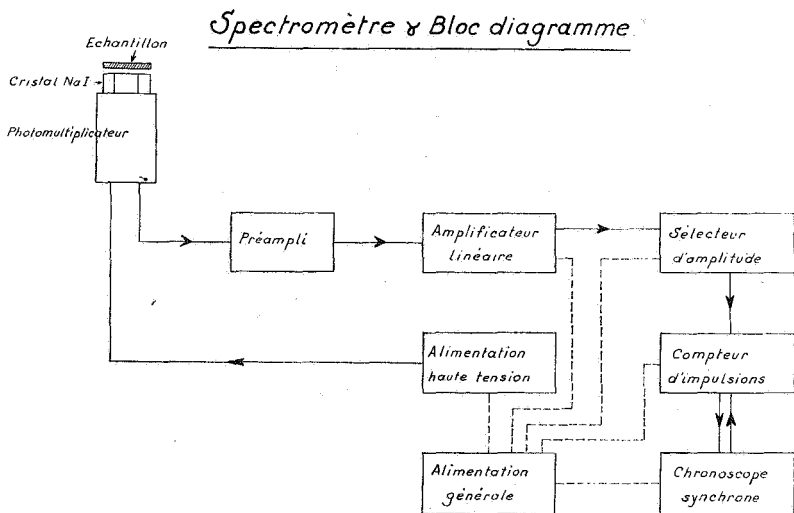


Fig 1

une énergie égale à celle des γ et possèdent un spectre de raies. Le spectre d'énergie résultant de ces deux effets combinés est formé par la superposition du spectre de raies des photoélectrons, dont chaque raie est caractéristique d'un émetteur γ , au spectre continu des électrons Compton.

LE SPECTROMÈTRE GAMMA.

L'appareil construit à la M.B.L.E. est le spectromètre à scintillations type PN 2.47.3/A (voir bloc-diagramme, fig. 1).

Le détecteur est un cristal de Na I (Tl) (Isotope Development) de 36 mm de diamètre et 25 mm de hauteur suivi d'un photomultiplicateur EMI 6260 à 11 étages. Les impulsions, après passage dans un préamplificateur (gain 1, fonctionnant en

transformateur d'impédance), sont amplifiées dans un ampli linéaire à gain variable (temps de montée : 0,5 microsecondes, temps mort pour une impulsion d'entrée de 5 fois le niveau de saturation : 1,5 microsecondes).

Les impulsions comprises entre deux amplitudes données sont sélectionnées par un sélecteur d'amplitude à une voie; son temps de résolution est inférieur à 5 microsecondes. La largeur de la bande sélectionnée est réglable. La largeur maximum correspond à 5 % de la largeur totale du spectre.

L'appareil est équipé d'un compteur d'impulsions à 5 décades EIT et d'un chronoscope synchrone (également à tubes EIT) permettant la commande du compteur en temps prédéterminé ou en nombre d'impulsions prédéterminé.

Le cristal et le photomultiplicateur sont protégés par une couche de plomb de 4 cm. Le mouvement propre (background), dans ces conditions, varie fortement avec la zone d'énergie. Il est de l'ordre de 20 impulsions par minute dans la bande de 0,20 à 0,21 MeV et moins de 2 par minute dans la bande de 2,00 à 2,04 MeV.

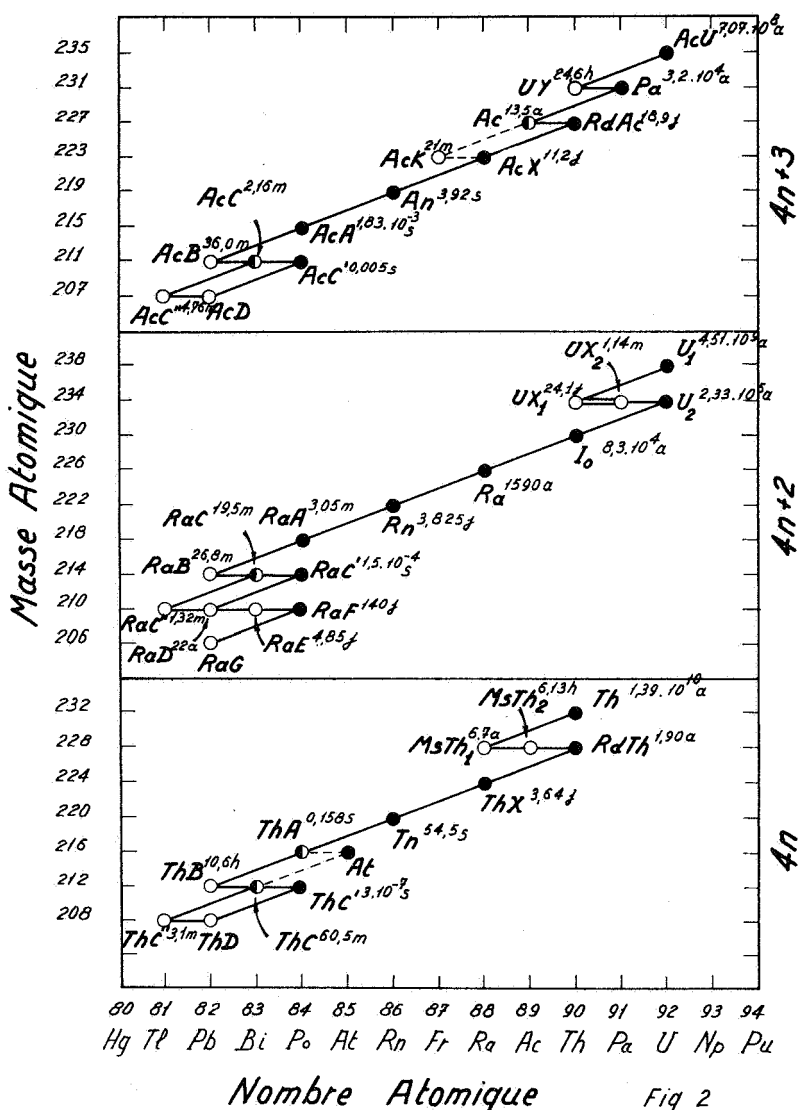
La calibration en énergie a été effectuée à l'aide d'émetteurs d'énergie connue.

SPECTRE GAMMA DES FAMILLES DE L'URANIUM ET DU THORIUM.

La figure 2 représente les trois familles radioactives naturelles, la figure 3 les raies gamma connues des radioéléments de ces trois familles (New Nuclear Data, Nucl. Sc. Abstracts, clôturés à fin 1957). L'intensité de ces raies γ est exprimée en nombre de γ non convertis émis par cent désintégrations d'uranium et de thorium. Dans plusieurs cas, la valeur de l'énergie et de l'intensité des raies est seulement approximative, les études faites sur ce sujet étant incomplètes et parfois contradictoires.

On constate que les spectres des deux familles diffèrent essentiellement dans deux régions :

— Dans la région des basses énergies, à 0,24 MeV, le spectre de la famille du Th possède une raie intense due au ThB (Pb_{212}), tandis que la famille de l'U présente, dans cette région, une activité à peu près constante;



— Dans la région des hautes énergies, au-delà de 2,5 MeV, la contribution de la famille de l'U est nulle, tandis qu'un émetteur de la famille du Th, le ThC'' (Tl₂₀₈) donne une raie intense à 2,6 MeV.

La figure 4 montre les spectres des familles de l'U et du Th obtenus au moyen du spectromètre γ à scintillations en mesurant de 10 en 10 KeV l'activité d'échantillon d'environ 1 g. L'échantillon en poudre est placé au sommet du cristal dans un récipient hermétiquement clos. Le spectre de l'uranium en

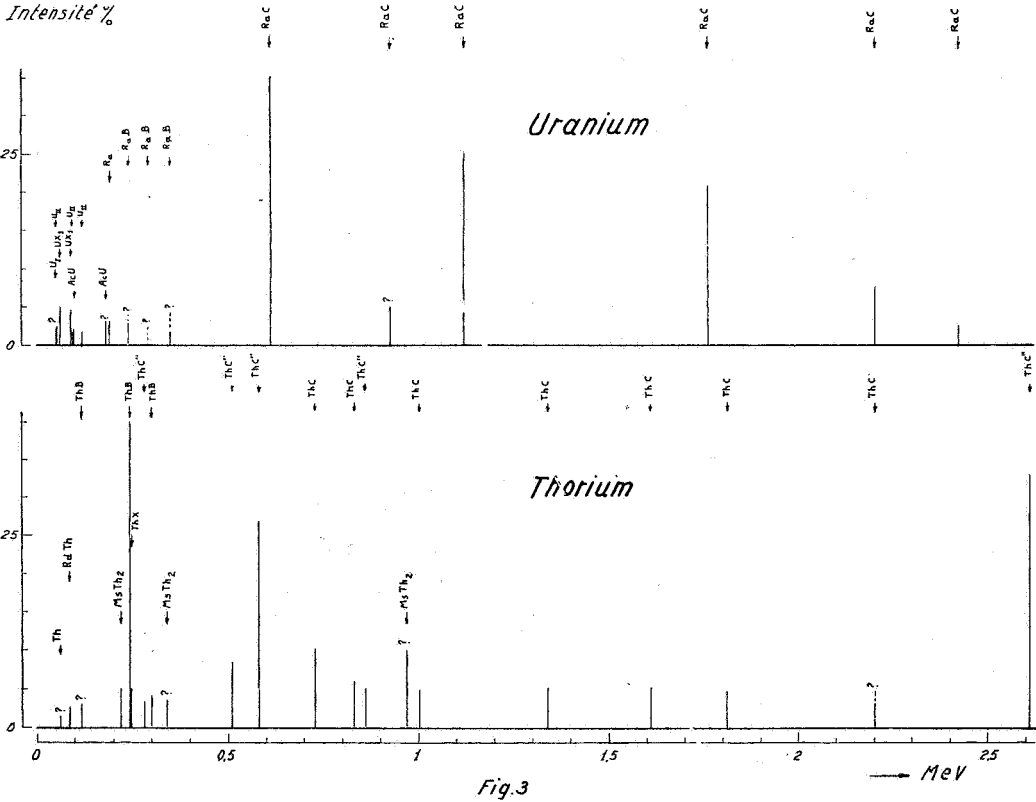


Fig.3

équilibre avec ses descendants a été étudié à partir d'une pechblende de Shinkolobwe (Congo belge), contenant moins de 10^{-4} g Th/g (D. LEDENT, 1958). Le spectre du thorium en équilibre avec ses descendants a été étudié à partir d'une thorite du Kivu (Congo belge) contenant moins de 10^{-3} g U/g (G. POULAERT, 1958).

Dans les conditions décrites, le rendement du spectromètre M.B.L.E. représente 50 % du rendement obtenu par HURLEY

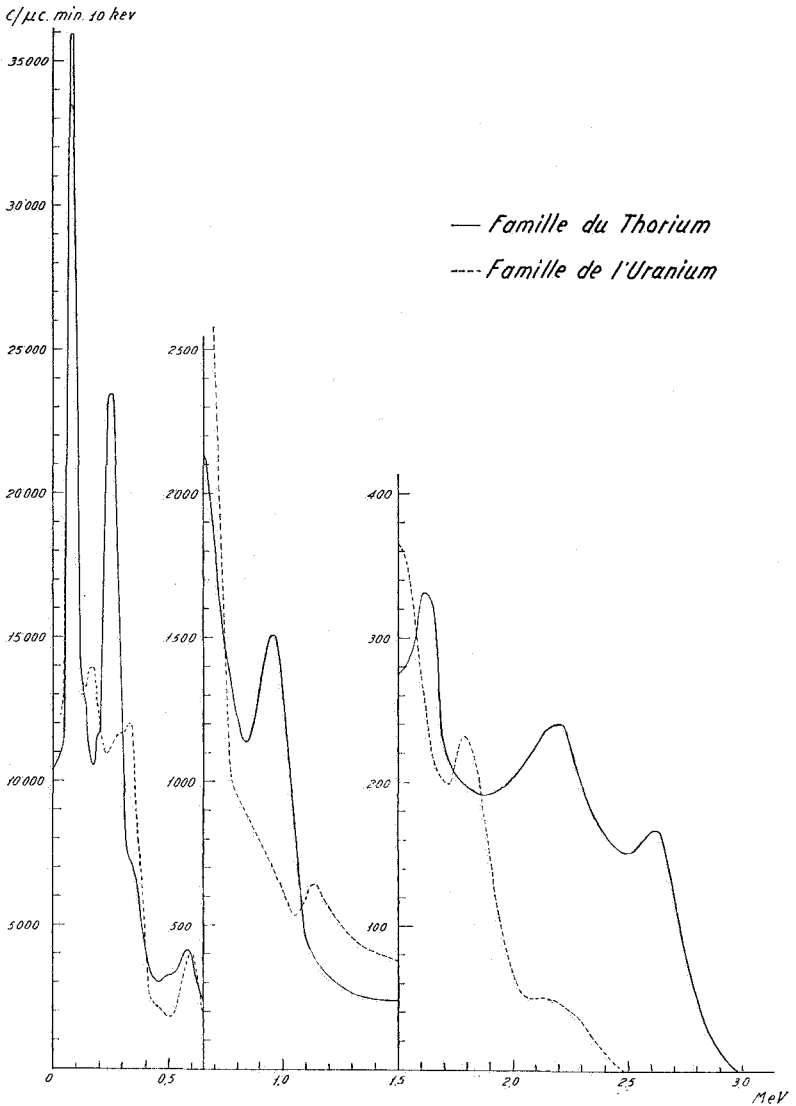


Fig 4

qui travaille avec une meilleure géométrie. Notre rendement est tel que 1 mg d'U ou de Th donne des activités de l'ordre de grandeur du background. Cette quantité absolue représente donc notre limite inférieure de mesure de l'U et du Th.

Dans les spectres de la figure 4, on retrouve les principaux photopics connus, superposés au spectre continu dû surtout aux électrons Compton. Cependant, le problème de l'attribution de ces photopics reste très compliqué. Les valeurs données à la figure 3 indiquent que, fréquemment, les raies de plusieurs émetteurs se superposent pour former un seul pic. L'imprécision subsistant sur certaines valeurs de l'énergie et de l'intensité des raies, les différents effets secondaires accompagnant l'émission γ (notamment l'apparition de rayons X lors de la conversion interne des γ), les variations du rendement du cristal en fonction de l'énergie, concourent à rendre ces spectres difficilement déchiffrables. Le seul moyen certain d'estimer la contribution des divers nucléides des trois familles radioactives naturelles est de mesurer les spectres de ces nucléides séparés radiochimiquement. Dans ce but, on a préparé des sources de tous les descendants de l'U et du Th radiochimiquement purs (POULAERT, 1959), en partant des solutions de MsTh_1 , en équilibre avec ses descendants, d'U récemment purifié, de Ra en équilibre avec ses descendants. On a surtout utilisé les techniques de précipitations par entraînement et d'extraction par solvants organiques. Toutes les sources ont été préparées dans les mêmes conditions de géométrie et de poids et, autant que possible, de milieu. Les déterminations des spectres ont, en général, été faites immédiatement après les séparations pour éviter la décroissance de l'élément étudié ou la recroissance d'un descendant. Les figures 5 et 6 représentent les résultats de ces mesures. L'examen de ces spectres conduit tout d'abord à l'importante conclusion suivante : dans la famille de l'uranium, seuls les descendants du Ra émettent des γ d'énergie supérieure à 0,5 MeV. Au-delà de cette énergie, la contribution des isotopes de l'uranium et du descendant à vie courte de l' U_{238} , l' UX_1 , est absolument nulle, ce qui permet la mesure facile du rapport Ra/U.

L'étude détaillée des spectres confirment, en général, les attributions des pics telles qu'elles sont faites par HURLEY. Il faut noter cependant que surtout aux basses énergies, les photopics ne sont pas dus à un seul émetteur, la composition de ces photopics étant beaucoup plus complexe. Différents émetteurs y contribuent dans des proportions diverses. La principale divergence d'attribution apparaît au pic de la famille du thorium situé avant 0,1 MeV. Il était considéré comme étant le photopic du RdTh (Th_{228} E = 0,084 MeV). L'étude

détaillée du spectre a prouvé que la contribution du RdTh à ce pic est inférieure à 10 %. L'activité mesurée à cette énergie résulte principalement de l'émission de rayons X du ThC

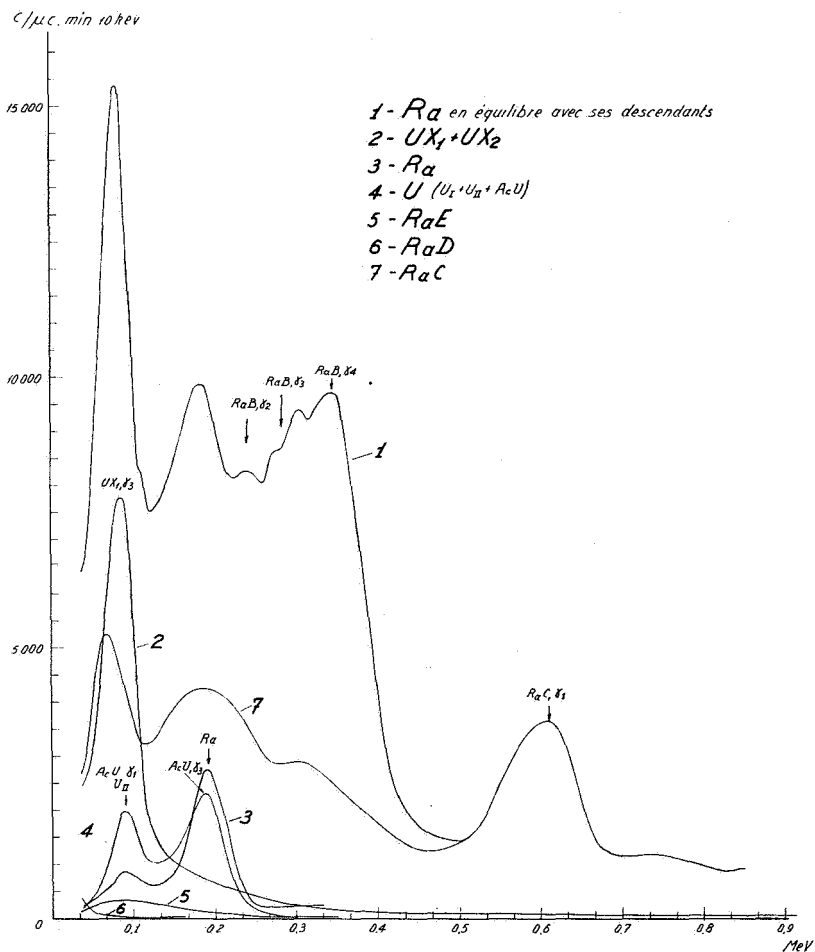
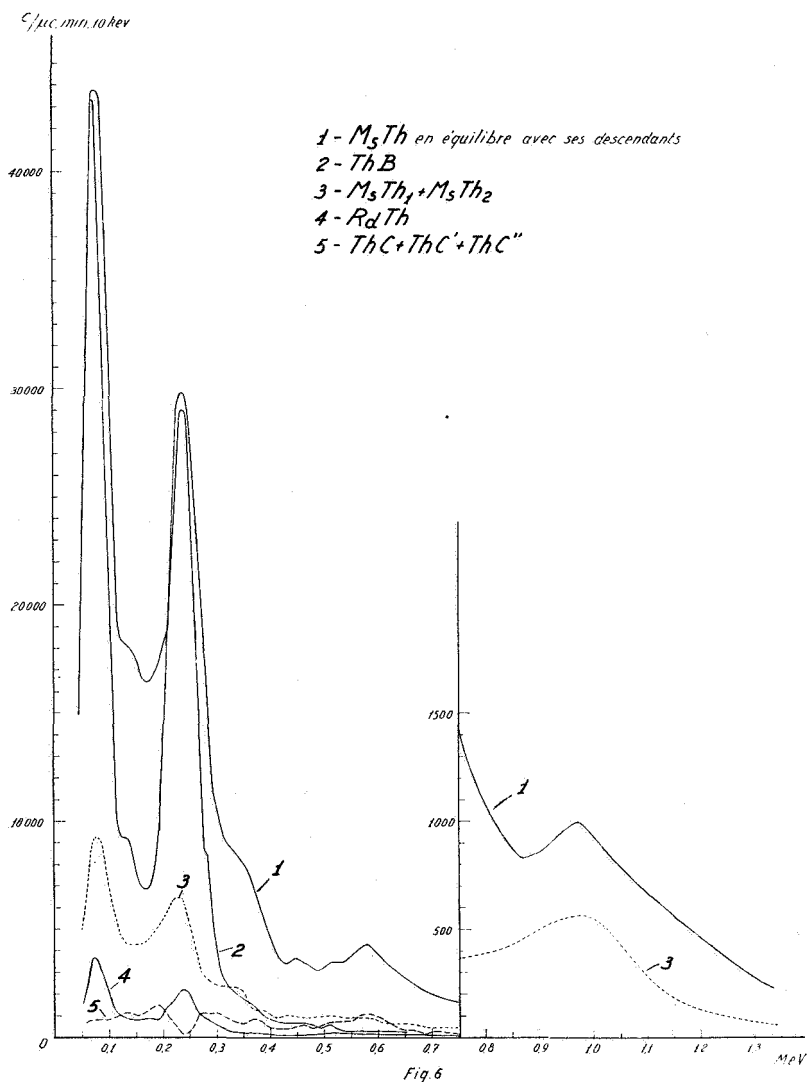


Fig 5

(Bi₂₁₂ E = 0,077 MeV) lors de la conversion interne des γ de 0,238 MeV du ThB (Pb₂₁₂).

Dans le spectre de la famille de l'U₂₃₈, HURLEY identifie l'inflexion de la courbe qui apparaît vers 0,8 MeV comme étant le photopic de l'UX₂ (Pa₂₃₄ E = 0,82 MeV). La détermination

du spectre de l'UX₂ (non supporté par l'UX₁) a été impossible vu sa très courte période ($T_{1/2} = 1,18$ min). Mais dans le spectre



de l'UX₁ en équilibre avec l'UX₂, aucune raie n'est perceptible à l'énergie attendue. L'inflexion paraît plutôt due à des γ du RaC (Bi_{214} $E = 0,93$ MeV). Les γ émis par l'AcU (U_{235}) et ses

descendants contribuent évidemment au spectre de la pechblende. Lors des séparations chimiques des éléments de la famille de l' U_{238} , seul l' U_{235} et son descendant immédiat, l'UY (Th_{231}), ont été entraînés avec leurs isotopes, l' U_{238} et l'UX₁ (Th_{234}), les autres isotopes des deux familles étant séparés par des différences de périodes. L' U_{235} émet deux γ aux basses énergies (MILLER, D. G., 1955) qui ont pu être détectés dans le spectre des isotopes de l'uranium. Les données de la littérature indiquent qu'aucun des descendants de l' U_{235} n'émet des γ en proportion suffisante pour contrebalancer l'effet de la faible valeur du rapport U_{235}/U_{238} dans la nature. Ainsi, leur contribution dans le spectre de la pechblende est négligeable, sauf peut-être par des rayons X de conversion interne d'environ 0,08 MeV.

MESURE DE L'URANIUM ET DU THORIUM.

Le principe de la mesure simultanée de l'uranium et du thorium par spectrométrie γ est le suivant : il faut mesurer l'activité de l'échantillon en la comparant à celles d'étalons d'uranium et de thorium, à deux énergies pour lesquelles la contribution de l'uranium et du thorium est aussi différente que possible.

Le ThC'' (Tl_{208}) possède une raie à 2,0 MeV très spécifique de la famille du thorium. A cette énergie, les mesures sont tout à fait insensibles à la nature du milieu et à l'épaisseur de la source, mais le rendement du cristal de NaI (Tl) est très faible. Il faudrait disposer d'un cristal de NaI (Tl) de très grandes dimensions ou d'un cristal de poids atomique plus élevé pour effectuer les mesures aux hautes énergies.

La méthode des basses énergies de HURLEY a été préférée. Elle consiste en deux mesures de l'activité γ , l'une dans une bande d'énergie centrée sur 0,18 MeV, l'autre sur 0,24 MeV. Les mesures permettent d'obtenir deux équations à deux inconnues dont la solution donne la concentration des deux éléments dans l'échantillon.

Le tableau I reproduit les résultats obtenus par cette méthode sur des mélanges artificiels de pechblende et de thorite.

On a étudié l'influence de la composition du milieu sur l'activité mesurée. Dans ce but, on a préparé des sources contenant 2 g de différents minéraux broyés, de poids atomique variable. La même quantité de pechblende a été mélangée à chacune

des poudres. On a mesuré l'activité γ de ces sources à différentes énergies. Le tableau II résume les résultats obtenus. On constate que les variations de l'activité, en fonction du poids atomique moyen du milieu, pour des sources dont l'épaisseur est voisine de $0,2 \text{ g/cm}^2$, sont localisées aux basses énergies. A $0,16 \text{ MeV}$ et pour toute énergie supérieure, c'est-à-dire dans la zone d'énergie où sont effectuées les mesures pour le dosage de l'uranium et du thorium, l'écart entre les résultats obtenus pour les différentes sources est inférieur à l'erreur des mesures.

CONCLUSIONS.

Les résultats obtenus dans la détermination simultanée des teneurs en uranium et en thorium de différents mélanges artificiels par spectrométrie γ s'écartent de quelques pour cent des valeurs mesurées par pesée.

L'erreur croît :

1° lorsque les concentrations décroissent (elle varie de 1 % pour des concentrations voisines de 10^{-1} g/g à 10 % pour des concentrations de quelques mg/g);

2° lorsque le rapport U/Th s'écarte de 1 (pour que la mesure des concentrations en U et Th ne soit pas entâchée de plus de 10 % d'erreur, il faut que le rapport U/Th soit compris entre 0,1 et 10).

Pour des sources dont l'épaisseur est voisine de $0,2 \text{ g/cm}^2$, la mesure est totalement indépendante des variations d'épaisseur et de la nature de l'échantillon.

Le dosage de l'uranium et du thorium peut être effectué en 30 minutes, directement sur la poudre du minéral ou de la roche.

L'étude détaillée des spectres γ des nucléides des familles radioactives naturelles a permis de confirmer le fait suivant : dans le spectre γ de l'U en équilibre avec ses descendants, toute l'activité γ au-delà de $0,5 \text{ MeV}$ est due aux descendants du radium.

En l'absence de thorium, il est donc possible de doser le Ra indépendamment de l'U, par une seule mesure au-delà de $0,5 \text{ MeV}$ ou de déterminer le rapport Ra/U par deux mesures, l'une aux basses énergies, l'autre au-delà de $0,5 \text{ MeV}$.

En présence de Th, on peut déterminer simultanément Th, U, Ra par trois mesures, respectivement dans les régions de 0,16, 0,24 et 1 MeV, par exemple.

Les applications géologiques de ces mesures sont importantes. En effet, l'équilibre radioactif, dans la famille de l' U_{238} , n'est rétabli au niveau de l'Io ($Th_{230} T_{\frac{1}{2}} = 8,3 \cdot 10^4$ ans) qu'après un million d'années environ. Le Th_{230} n'émet pas de γ d'intensité suffisante, mais il peut être mesuré par les γ de ses descendants, c'est-à-dire, les γ du Ra, RaB, RaC.

TABLEAU I. — Détermination par spectrométrie gamma des teneurs en uranium et en thorium dans des mélanges artificiels.

| Mélange | Uranium | | Thorium | |
|---------|-----------------------|---|-----------------------|---|
| | Poids introduits en g | Quantité mesurée par spectrométrie gamma en g | Poids introduits en g | Quantité mesurée par spectrométrie gamma en g |
| I | 0,3713 | 0,368 | 0,2011 | 0,204 |
| II | 0,1863 | 0,186 | 0,3639 | 0,358 |
| III | 0,0251 | 0,026 | 0,0164 | 0,016 |
| IV | 0,0043 | 0,0039 | 0,0039 | 0,0042 |

Toute séparation relativement récente de l'uranium et de l'ionium dans la nature, peut donc être facilement détectée et datée par la mesure du degré de déséquilibre de la famille de l' U_{238} par spectrométrie γ .

Cette méthode serait très utile dans l'étude de la chronologie des phénomènes géologiques du Quaternaire, soit dans le cas où l'Io est accumulé sélectivement comme il apparaît dans la sédimentation océanique (URRY, PIGGOT, 1942), soit dans le cas de formation de minéraux d'uranium ou de roches uranifères.

TABLEAU II. — Influence du poids atomique moyen de la source sur l'activité gamma mesurée.

| Milieu | Nombre atomique moyen | Activités exprimées en % de l'activité de la source de quartz | | | |
|-------------------|-----------------------|---|---------|---------|---------|
| | | Énergies en KeV | | | |
| | | 80-100 | 150-710 | 250-270 | 450-500 |
| Quartz | 10 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Granite | 10,3 | 101 | 100 | 106 | 104 |
| Schiste | 10,3 | 100 | 99 | 103 | 100 |
| Zircon | 14,5 | 87 | 99 | 104 | 96 |
| Monazite | 17 | 85 | 99 | 99 | 97 |
| Columbo-tantalite | 21,4 | 78 | 100 | 107 | 99 |

BIBLIOGRAPHIE.

- BROOKE, C., 1959, Techniques de spectrométrie gamma par compteur à scintillations. (*Revue M.B.L.E.*, à paraître.)
- HURLEY, P. M., 1956, Direct radiometric measurement by gamma-ray scintillation spectrometer. (*Bull. Geol. Soc. America*, **67**, pp. 395-404.)
- LEDENT, D., 1958, Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles.
- MILLER, D. G., 1955, A non-destructive method for the determination of uranium-235 in uranium metal slugs. (*Contract*, W-31-109-Eng-52.)
- PIGGOT, C. S. and URRY, W. D., 1942, Radioactivity of ocean sediments. IV. The radium content of sediments of the Cayman trough. (*Amer. J. Sci.*, **240**, 1.)
- POULAERT, G., 1958, Étude du rapport U/Th dans une thorite du Kivu (Congo belge) en vue de son utilisation à la préparation d'étalons de thorium pour la spectrométrie gamma. (*Chimia*, **12**, pp. 116 et 117.)
- 1959, Étude des spectres gamma des radioéléments des familles radioactives naturelles par compteur à scintillations. (*Geochim. et Cosmochim. Acta*, à paraître.)