

La spectrométrie γ et son utilisation dans l'étude des minéraux radioactifs,

par J.-M. CHARLET,

Aspirant du F.N.R.S.

L'étude des minéraux radioactifs à l'aide du microscope polarisant se heurte à de nombreuses difficultés dues à leur état microcristallin fréquent, comme c'est le cas pour la plupart des minéraux uranifères d'altération, et à leur structure mal définie résultant de leur état métamicté (oxydes complexes radioactifs). Quant à l'analyse thermique différentielle, elle n'offre parfois que peu de possibilités. Les courbes d'A.T.D. des minéraux métamictes ne sont pas spécifiques (J. ORCEL, 1956). L'analyse thermique différentielle des minéraux uranifères hydratés se heurte elle aussi à des difficultés techniques (le pic endothermique se manifestant à trop basse température) et théoriques (les courbes A.T.D. sont parfois peu spécifiques). Parmi les propriétés physiques susceptibles d'être retenues pour la détermination des minéraux radioactifs, l'étude qualitative et quantitative du rayonnement γ émis vient immédiatement à l'esprit, étude actuellement possible grâce aux récents progrès de la physique.

La présente note résume les travaux effectués au laboratoire de Minéralogie de la F.P.Ms. sous la direction de M. BEUGNIES, en vue d'appliquer la spectrométrie du rayonnement γ à la détermination des minéraux radioactifs. Je remercie M. J. FRANEAU, professeur de Physique à la même Faculté, qui m'a autorisé à poursuivre mes recherches en utilisant l'analyseur à multicanaux. J'exprime également ma gratitude à l'équipe des chercheurs de l'I.I.S.N. pour leur précieuse collaboration.

I. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

1. PRINCIPE DE LA SPECTROMÉTRIE γ .

Un spectromètre γ est constitué d'un cristal scintillant, d'un tube photomultiplicateur et d'un sélecteur à multicanaux dont nous préciserons les rôles respectifs.

Le rayonnement γ soumis à l'analyse est reçu sur un cristal scintillant qui, sous l'incidence d'un photon γ_1 d'énergie E_1 émet N'_1 photons μ_o d'énergie E_o . L'émission du cristal scintillant étant essentiellement monochromatique, seul le nombre N'_1 de photons émis, c'est-à-dire l'intensité de scintillation, varie en fonction de l'énergie E_1 du photon incident. Les photons émis par le scintillateur sont ensuite convertis par le tube photomultiplicateur en une impulsion de tension ε'_1 dont l'amplitude est proportionnelle au flux énergétique atteignant la photocathode, soit :

$$\varepsilon'_1 = k' N'_1 E_o.$$

Si, pendant un temps T il y a N_1 photons γ_1 qui excitent le scintillateur, on enregistre au tube photomultiplicateur N_1 impulsions d'amplitude ε'_1 . Un rayonnement γ non monochromatique sera constitué pendant le temps T de

N_1 photons γ_1 d'énergie E_1
 N_2 photons γ_2 d'énergie E_2
 \vdots
 N_n photons γ_n d'énergie E_n

et on enregistrera pendant le même temps au tube photomultiplicateur :

N_1 impulsions d'amplitude ε'_1
 N_2 impulsions d'amplitude ε'_2
 \vdots
 N_n impulsions d'amplitude ε'_n

Pour séparer les impulsions d'amplitudes différentes, il est nécessaire de les analyser par un sélecteur de tension qui enregistre séparément le nombre d'impulsions dont les amplitudes sont comprises entre les valeurs prédéterminées $\varepsilon + \Delta\varepsilon$, $\varepsilon + 2\Delta\varepsilon$, ..., $\varepsilon + p\Delta\varepsilon$.

Chacun de ces intervalles de tension correspond à un « canal » d'impulsion. Le pouvoir de résolution d'un tel sélecteur dépend essentiellement de la « largeur de voie » $\Delta\varepsilon$ et du nombre de canaux p . La bande de discrimination couverte par le sélecteur est mesurée par $p\Delta\varepsilon$ entre les tensions limites ε et $\varepsilon + p\Delta\varepsilon$. La largeur de voie $\Delta\varepsilon$ est réglable par variation du « gain » du système amplificateur placé entre le tube photomultiplicateur

et le sélecteur à multicanaux. Le nombre de canaux étant fixe, on peut régler la bande de discrimination par variation de la largeur de voie $\Delta\varepsilon$.

Le sélecteur est réglé de manière à pouvoir enregistrer, en une fois, toutes les impulsions reçues et comprises entre ε'_i et ε'_n .

Il permet ainsi d'enregistrer le nombre N d'impulsions reçues au photomultiplicateur en fonction de l'amplitude ε' de l'impulsion de tension, soit encore en vertu de ce qui précède, N en fonction de l'énergie E des photons γ à analyser : c'est par définition le spectre du rayonnement γ .

2. LE SPECTRE γ D'UNE FAMILLE RADIOACTIVE ET D'UN MINÉRAL RADIOACTIF.

Le spectre γ d'un radioélément est un spectre de raies, d'énergies distinctes et caractéristiques du radioélément et de ses descendants successifs. Il accuse une répartition énergétique des raies spécifiques de la famille radioactive. De la même manière, le spectre γ d'un minéral radioactif montre un spectre de raies dont les énergies dépendent essentiellement de la ou des familles radioactives présentes dans le minéral.

A titre d'exemple nous donnons à la figure 1 le spectre d'un minéral uranifère (République du Congo) et l'attribution des raies (ou pics) aux divers radioéléments de la famille de l'Uranium (d'après CROUTHAMEL, 1960).

Si la répartition énergétique des raies ne dépend que de la nature des éléments de la famille radioactive, par contre, leur intensité (ou la hauteur des pics) est proportionnelle, en première approximation, à la quantité des éléments radioactifs présents. De ce fait, l'équilibre radioactif joue un rôle important dans la forme du spectre γ d'une famille radioactive. Si l'équilibre est atteint, il existe un rapport constant entre les quantités des divers éléments de la famille et par conséquent entre les hauteurs des pics du spectre. Cependant, sous l'influence de phénomène épigénétique comme l'altération atmosphérique, l'équilibre peut être rompu, ce qui entraîne une variation de hauteur de certains pics. Toutefois, après un certain temps variable avec la période des descendants, l'équilibre est rétabli.

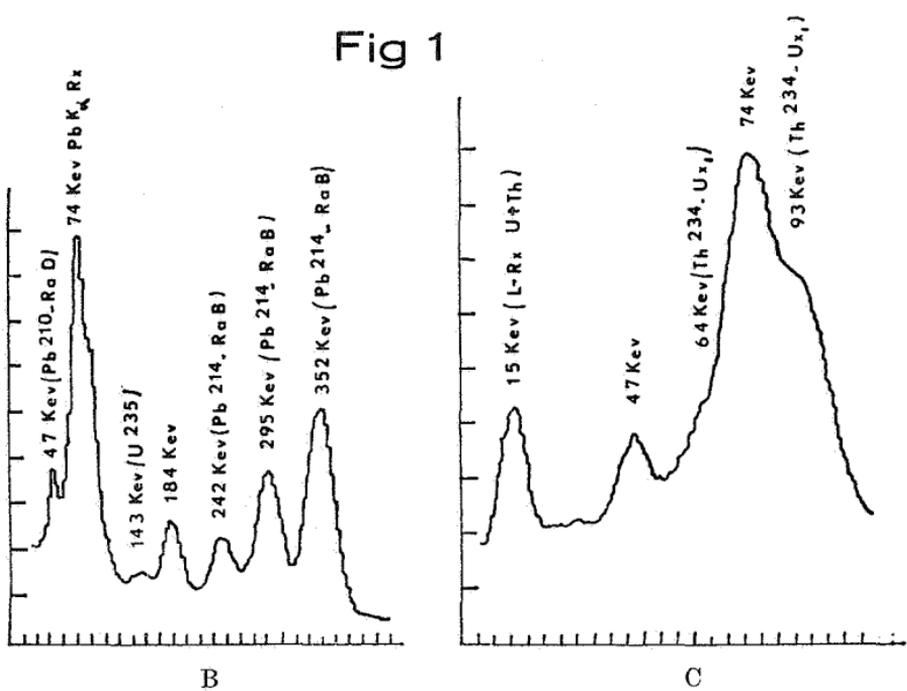
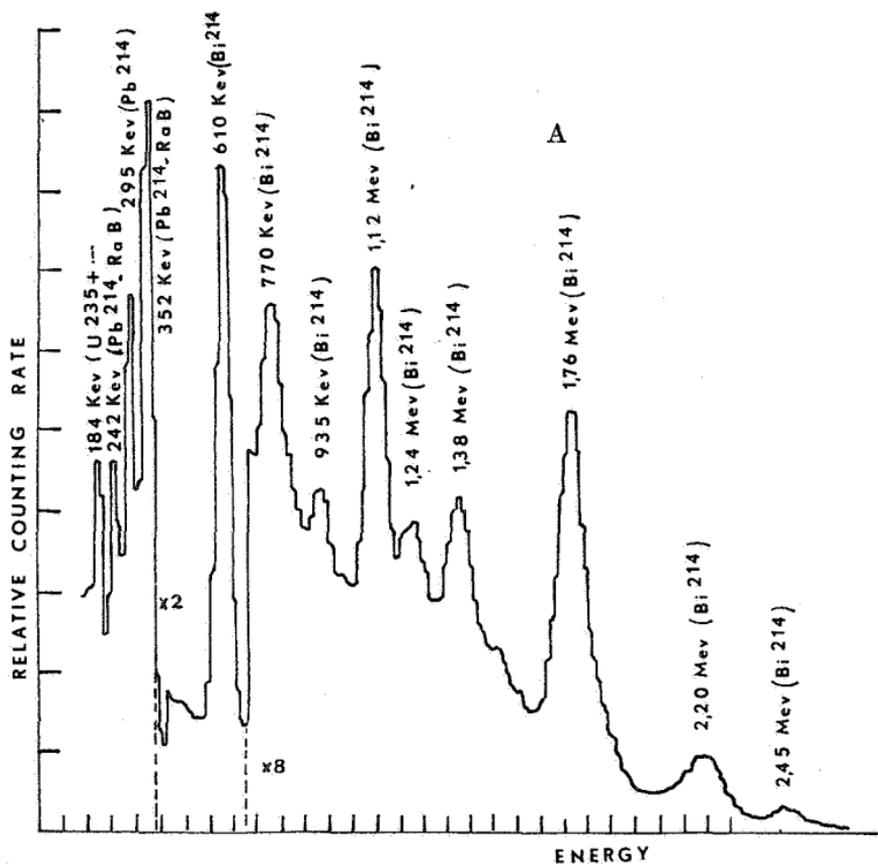


Fig 1

FIG. 1. — Minéral uranifère. — Spectre γ (CROUTHAMEL, 1960) :

- A : spectre complet — 1 div : 78,5 Kev.
- B : spectre à basse énergie étalé — 1 div : 15,5 Kev.
- C : spectre à basse énergie étalé — 1 div : 4,4 Kev.

3. LES RADIOÉLÉMENTS NATURELS.

Il existe trois familles de radioéléments naturels qu'on peut donc retrouver dans les minéraux radioactifs.

1° L'Uranium 238.

L'équilibre radioactif n'est atteint ou rétabli qu'après 10^6 ans, par suite de l'existence de deux descendants à longue période, l'Uranium II (U_{234}) et l'Ionium (Th_{230}).

En figure 2, nous avons représenté la famille radioactive de l' U_{238} (Isotope Geology, 1954).

2° Le Thorium 232.

L'équilibre radioactif est atteint ou rétabli après 10^2 ans.

3° L'Uranium 235.

La période de l' U_{235} ($7 \cdot 10^8$ ans) étant courte vis-à-vis de celle de l' U_{238} ($4,5 \cdot 10^9$ ans), l' U_{235} est un isotope peu abondant dans les roches et les minéraux ($7 \cdot 10^{-3}$ de l' U_{238}) et son rôle sera pratiquement négligeable en spectrométrie γ .

Parmi les autres radioéléments naturels, citons le K_{40} (période $1,33 \cdot 10^9$ ans).

4. UTILISATION DU SPECTRE γ EN GÉOLOGIE ET EN MINÉRALOGIE.

L'étude des spectres γ est appliquée depuis quelques années au dosage de l'U, Ra, Th et K_{40} dans les roches.

Les divers auteurs utilisent pour les déterminations soit les raies à haute énergie du spectre, soit les raies à plus basse énergie.

ADAMS, J. A. S., RICHARDSON, J. E., TEMPLETON, C. C. (1958) utilisent les raies 1,76 Mev (U_{238}), 2,62 Mev (Th), 1,46 Mev (K_{40}); HURLEY (1956), BROOKE, C., PICCIOTTO, E. et POULAERT, G. (1960) utilisent les raies 0,180 Mev (U_{238}), 0,238 Mev (Th); COULOMB et GOLDSZTEIN (1961) les raies 0,090 Mev (U_{238}), 2,838 Mev (Th), 0,610 Mev (Ra).

**II. — RECHERCHES POURSUIVIES AU LABORATOIRE
DE MINÉRALOGIE
DE LA FACULTÉ POLYTECHNIQUE DE MONS.**

1. APPAREILLAGE.

Les spectres γ étudiés en vue de l'identification des minéraux radioactifs ont été obtenus à l'analyseur à 256 canaux de l'I.I.S.N. répondant aux caractéristiques suivantes :

— Cristal scintillant d'iodure de sodium activé au thallium : diamètre 1 pouce; hauteur 1,5 pouce; résolution 10''.

— Tube photomultiplicateur RCA 6342 A à tension maxima de 1.250 V.

— Sélecteur RCL à 256 canaux dont les impulsions stockées dans une mémoire magnétique à ferrite sont restituées après l'essai sous forme d'une bande imprimée donnant le nombre d'impulsions emmagasinées dans chaque canal. Pendant et après l'essai, le spectre peut être visualisé sur un oscilloscope.

— Étalonnage : effectué à l'aide des émetteurs suivants :

— en gain 5 : 144 Ce (134 Kev, 80 Kev), 141 Ce (142 Kev), 203 Hg (279 Kev), 51 Cr (323 Kev), 22 Na (511 Kev);

— en gain 3 : 51 Cr (323 Kev), 137 Cs (662 Kev), 60 Co (1,17 et 1,33 Mev).

**2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES FACTEURS EXPÉRIMENTAUX
SUR LA FORME DU SPECTRE.**

L'allure du spectre γ d'une famille radioactive permet de préciser un certain nombre de paramètres comme les rapports ρ entre les hauteurs de raies.

Dans la suite de cet exposé, nous utilisons les paramètres suivants :

ρ = rapport des hauteurs de deux raies :

$$\rho = \frac{\text{hauteur } H_1 \text{ de la raie d'énergie } E_1}{\text{hauteur } H_2 \text{ de la raie d'énergie } E_2}$$

en convenant que $E_1 < E_2$.

Δ = écart des valeurs de ρ pour deux essais successifs A et B :

$$\Delta = \rho_A - \rho_B.$$

Δ' = écart réduit des valeurs de ρ pour deux essais successifs A et B :

$$\Delta' = \frac{\rho_A - \rho_B}{\frac{\rho_A + \rho_B}{2}}$$

δ = différence énergétique entre les raies E_1 et E_2 :

$$\delta = E_2 - E_1.$$

a) Réponse du scintillateur-analyseur.

Le rapport ρ obtenu en utilisant la hauteur correspondant au sommet de la raie est entaché d'une erreur accidentelle. En effet, la hauteur maxima d'une raie fluctue, d'une part, avec les rendements du scintillateur et du photomultiplicateur et, d'autre part, avec la probabilité de diffusion des photons.

Ces fluctuations entraînent un étalement de la raie photo-électrique sur plusieurs canaux. Pour éliminer cette erreur, nous caractérisons l'intensité d'une raie par la moyenne des impulsions enregistrées dans une bande énergétique centrée sur le sommet de la raie. La largeur de bande optima a été déterminée par une série d'essais (A, B,...) au cours desquels nous avons :

— calculé les rapports :

$$\rho_1 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{184 \text{ Kev}}},$$

$$\rho_2 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{242 \text{ Kev}}},$$

$$\rho_3 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{295 \text{ Kev}}},$$

$$\rho_4 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{352 \text{ Kev}}};$$

— calculé les écarts en valeur absolue :

$$\Delta_1 = |\rho_{1A} - \rho_{1B}|, \quad \Delta_2 = |\rho_{2A} - \rho_{2B}|, \quad \dots;$$

— calculé les écarts réduits :

$$\Delta'_1, \quad \Delta'_2, \quad \Delta'_3, \quad \Delta'_4.$$

L'erreur sur le rapport des hauteurs des pics (tableau 3) diminue lorsque la largeur de bande augmente.

En utilisant une largeur de bande de 11 canaux (17,5 Kev en gain 5) l'erreur sur le rapport ρ est de 1% maximum.

Dans la suite de l'exposé, la hauteur d'une raie sera toujours la hauteur moyenne d'une bande de 11 canaux centrée sur le sommet de la raie.

TABLEAU 3.

N		1	3	5	7	11
ρ_1	A	2,760	2,714	2,721	2,704	2,687
	B	2,686	2,703	2,707	2,697	2,680
	Δ_1	0,074	0,011	0,014	0,007	0,007
ρ_2	A	3,201	3,216	3,209	3,212	3,185
	B	3,212	3,282	3,262	3,244	3,208
	Δ_2	0,011	0,066	0,053	0,032	0,023
ρ_3	A	2,805	2,768	2,774	2,759	2,747
	B	2,704	2,762	2,782	2,779	2,757
	Δ_3	0,101	0,006	0,008	0,020	0,010
ρ_4	A	2,458	2,437	2,458	2,455	2,447
	B	2,397	2,408	2,426	2,423	2,423
	Δ_4	0,061	0,029	0,032	0,032	0,024
	$\frac{\Sigma \Delta}{4}$	0,0617	0,0280	0,0267	0,0227	0,0160
	Erreur en %	2,20	1,02	0,99	0,80	0,60

Métatorbernite (échantillon T1).

Granulométrie 65-150 M.

Poids 1,5 gr.

Porte-échantillon plastique.

N = largeur de la bande (en canaux) centrée sur le sommet.

HT 800 V.

Gain 5 arrière 1.

Temps de comptage : 600 sec.

b) Poids.

Le nombre de γ émis par unité de temps augmente avec le poids d'échantillon. Si les photons γ atteignent le scintillateur à une cadence trop élevée, les impulsions se suivront à des intervalles trop courts et ne seront pas toutes dénombrées. Cet effet est d'autant plus marqué que la hauteur moyenne du pic est plus grande. Il entraîne donc une erreur systématique sur la valeur de ρ . D'autre part, le porte-échantillon ayant une forme fixe, une augmentation de poids entraîne une augmentation d'épaisseur de l'échantillon d'où une absorption du rayonnement γ d'autant plus importante que celui-ci est d'énergie plus faible.

Des essais A, B ont été effectués sur différents minéraux (métatorbernite, vandenbrandéite, sklodowskite,...) en utilisant des poids variables (1,5 g, 0,3 g,...).

Nous avons calculé (tableau 4) :

— le rapport de hauteur des pics :

$$\rho_1 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{184 \text{ Kev}}},$$

$$\rho_2 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{242 \text{ Kev}}},$$

$$\rho_3 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{295 \text{ Kev}}},$$

$$\rho_4 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{352 \text{ Kev}}};$$

— les écarts :

$$\Delta_1 = \rho_{1A} - \rho_{1B}, \quad \Delta_2 = \rho_{2A} - \rho_{2B}, \quad \dots;$$

— les écarts réduits :

$$\Delta'_1, \quad \Delta'_2.$$

Pour le même minéral :

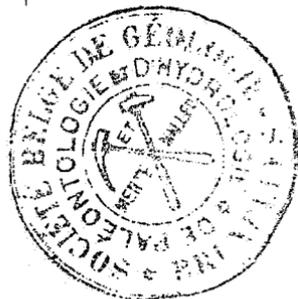
1. Le rapport ρ diminue lorsque le poids augmente ($\rho_B < \rho_A$).
2. Les écarts réduits Δ' (en %) augmentent avec la différence énergétique δ entre les pics (voir ex. les rapports $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4$).

TABLEAU 4.

		ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4
M	ρ_A	3,143	3,930	3,326	3,011
	ρ_B	2,680	3,208	2,757	2,423
	Δ	0,463	0,622	0,569	0,588
	Δ'	16,00 %	17,50 %	18,70 %	21,70 %
S	ρ_A	2,857	4,532	4,088	3,790
	ρ_B	2,616	3,613	3,217	2,871
	Δ	0,241	0,919	0,871	0,919
	Δ'	8,80 %	22,50 %	23,80 %	27,50 %
V	ρ_A	3,089	3,773	3,292	3,089
	ρ_B	2,672	3,229	2,785	2,466
	Δ	0,417	0,544	0,507	0,623
	Δ'	14,40 %	15,50 %	16,90 %	22,40 %

M : Métatorbernite.
 S : Sklodowskite.
 V : Vandenbrandéite.
 Granulométrie 65-150 M.
 Porte-échantillon plastique.
 Essai A : 0,300 gr.
 Essai B : 1,5 gr.

HT 800 V.
 Gain 5 arrière 1.
 LL 114,5.
 UL 1001.



c) **Granulométrie.**

La granulométrie de l'échantillon n'a pas d'influence sur les rapports ρ (tableau 7).

d) **Porte-échantillon.**

Des essais ont été effectués en utilisant deux types de porte-échantillon :

1. Une cuvette en matière plastique (essai B).
2. Une cuvette dont le fond est constitué d'une feuille d'aluminium de $0,04 \text{ g/cm}^2$ (essai A).

Le type de porte-échantillon agit :

- sur le rapport ρ ,
- sur la déformation du spectre.

Rapport ρ (tableau 5).

Nous avons calculé :

- les rapports ρ :

$$\rho_1 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{184 \text{ Kev}}},$$

$$\rho_2 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{242 \text{ Kev}}},$$

$$\rho_3 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{295 \text{ Kev}}},$$

$$\rho_4 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{352 \text{ Kev}}};$$

- les écarts Δ :

$$\Delta_1 = \rho_{1A} - \rho_{1B}, \dots;$$

- les écarts réduits Δ' .

On constate que :

- le rapport ρ diminue lorsque le pouvoir d'absorption du porte-échantillon augmente ($\rho_B < \rho_A$),
- l'écart réduit Δ' (en %) augmente avec la différence énergétique δ entre les 2 pics.

TABLEAU 5.

		ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4
A	ρ_A	2,950	3,693	3,175	2,830
B	ρ_B	2,710	3,277	2,844	2,500
	$\Delta = \rho_A - \rho_B$	0,240	0,416	0,331	0,330
	Δ'	8,48 %	11,90 %	11,00 %	12,40 %

Métatorbernite.

Granulométrie 65-150 M — Même poids.

HT 800 V.

Gain 5 arrière 1.

LL 114,5.

UL 1001.

Déformation du spectre.

L'utilisation d'une cuvette en matière plastique entraîne une déformation par élargissement des raies (fig. 6).

e) Reproductibilité des spectres.

Les différents facteurs expérimentaux étant maintenus constants, de nombreux essais ont été effectués sur un même minéral en vue de s'assurer de la reproductibilité des rapports ρ (voir tableau 7).

L'erreur sur ρ ne dépasse pas $\pm 0,5$ à ± 1 %.

TABLEAU 7.

	T 426 65-150 M	T 426 65-160 M	T 426 65-150 M	T 409 65-150 M	T 409 65-150 M	T 409 35 M
ρ	2,48	2,50	2,50	2,48	2,50	2,49

Métatorbernite.

Porte-échantillon plastique.

Gain 5 — HT 800 V.

Rapport $\rho = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{352 \text{ Kev}}}$.

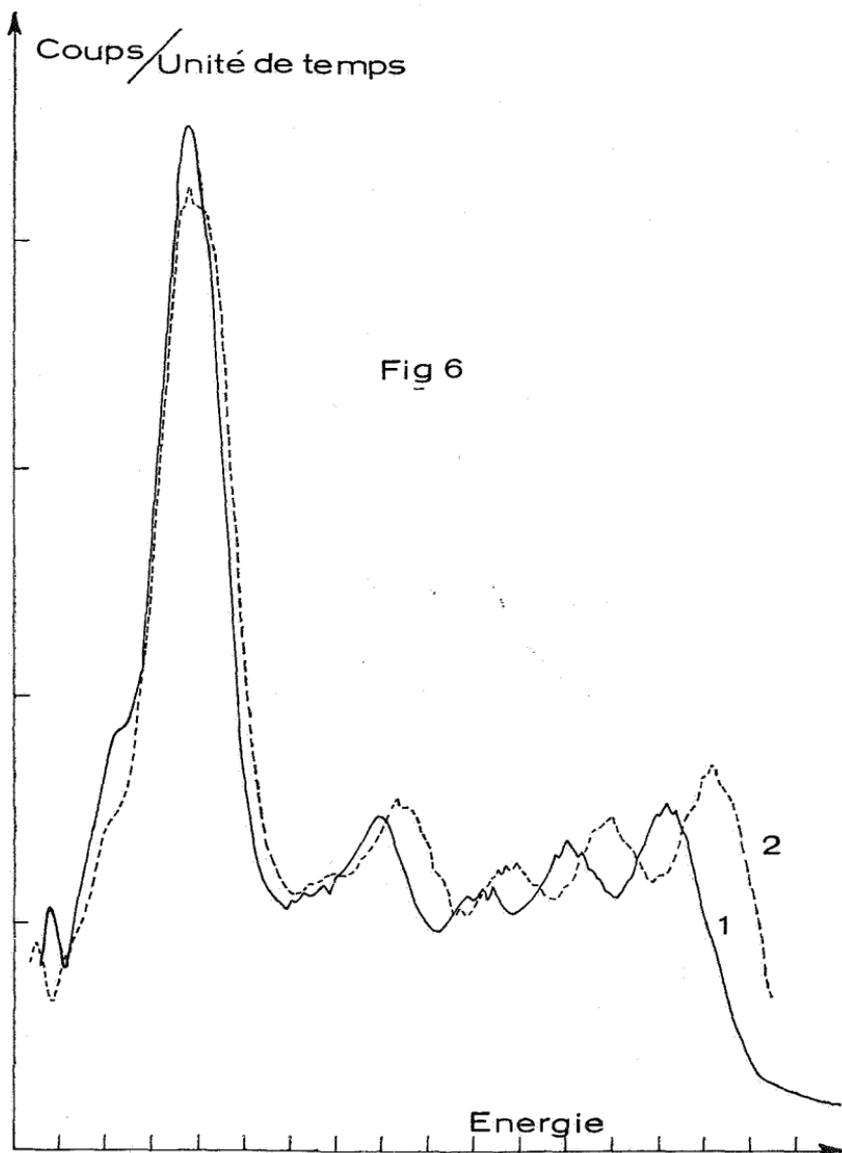


FIG. 6. — Spectre γ . — Métatorbernite.

Gain 5 — HT 800 V.

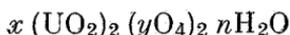
1: porte-échantillon Al; 2: porte-échantillon plastique.

3. ÉTUDE D'UNE SÉRIE DE MINÉRAUX URANIFÈRES.

Nous donnons ci-dessous la liste des minéraux uranifères qui ont fait l'objet de notre étude.

1. **Phosphates, arséniates et vanadates.**

Répondant à la formule générale



avec $x = \text{Ca}^{++}, \text{Cu}^{++}, \text{Pb}^{++}, \text{etc.},$

$y = \text{P}, \text{As}, \text{V}.$

Torbernite : $\text{Cu} (\text{UO}_2)_2 (\text{PO}_4)_2 10\text{H}_2\text{O}.$

Métatorbernite : $\text{Cu} (\text{UO}_2)_2 (\text{PO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O}.$

Autunite : $\text{Ca} (\text{UO}_2)_2 (\text{PO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O}.$

Carnotite : $\text{K}_2 (\text{UO}_2)_2 (\text{VO}_4)_2 n\text{H}_2\text{O}.$

Dewindtite : $\text{Pb}_2 (\text{UO}_2)_4 (\text{OH})_3 (\text{PO}_4)_3 9/2 \text{H}_2\text{O}.$

2. **Silicates.**

Sklodowskite : $\text{MgO } 2\text{UO}_3 2\text{SiO}_2 6\text{H}_2\text{O}.$

Cuprosklodowskite : $\text{CuO } 2\text{UO}_3 2\text{SiO}_2 6\text{H}_2\text{O}.$

Kasolite : $\text{PbO } \text{UO}_3 \text{SiO}_2 \text{H}_2\text{O}.$

3. **Oxydes.**

Becquerelite : $\text{CaO } 6\text{UO}_3 11\text{H}_2\text{O}.$

Curite : $3\text{PbO } 8\text{UO}_3 4\text{H}_2\text{O}.$

Vandenbrandéite : $\text{CuO } \text{UO}_3 2\text{H}_2\text{O}.$

Tous les minéraux ont été étudiés par les méthodes classiques (microscope polarisant, ATD,...), par l'analyseur de thermoluminescence et en spectrométrie γ .

A. — Méthodes classiques.

Par les méthodes classiques, les valeurs des indices, des biréfringences principales, etc. ont été mesurées par divers auteurs.

Pour plus de détails sur les propriétés des minéraux précités, le lecteur voudra bien se reporter aux nombreuses publications de SCHOEP, VAES, THOREAU, GUILLEMIN, FRONDEL, etc. L'excellent ouvrage de GUILLEMIN et VAES, *Minéraux d'Uranium du Haut-Katanga*, donne un bon aperçu des principales propriétés des minéraux uranifères.

En ce qui concerne nos propres recherches, seuls les échantillons bien cristallisés ont été examinés au microscope polarisant sur poudre en immersion ou en sections minces après enrobage au pallatal. Nous avons mesuré les indices de réfraction en utilisant des liquides dispersifs dont les lois de dispersion ont été préalablement établies à l'aide d'un monochromateur et d'un réfractomètre de JELLEY. On obtient de la sorte une valeur de l'indice comportant trois décimales et un ordre de grandeur du pouvoir dispersif du minéral.

Métatorbernite :

Uniaxe +, pléochroïque, $n_o = 1,621-1,622$ à 5.890 \AA .

Dispersion forte, $n_o = 1,634-1,635$ à 4.500 \AA ,

$n_o = 1,630$ à 4.700 \AA ,

$n_o = 1,620-1,622$ à 5.800 \AA .

Autunite :

Biaxe —, 2 V faible 30 à 35° , $n_p = 1,577$ à 5.890 \AA ,

$n_m = 1,598$ à 5.890 \AA .

$n_g = 1,6025$ à 5.890 \AA .

Sklodowskite :

Biaxe —, pléochroïque, $n_p = 1,612$ à 5.890 \AA ,

$n_m = 1,636$ à 5.890 \AA ,

$n_g = 1,657$ à 5.890 \AA .

DISPERSIF $b > r$, $2 V = 77^\circ$.

Cuprosklodowskite :

Biaxe —, pléochroïque, $n_p = 1,650$ à 5.890 \AA ,

$n_m \simeq n_g = 1,660$ à 5.890 \AA .

DISTERSIF, $n_m = 1,673$ à 4.800 \AA ,

$n_m = 1,660$ à 5.800 \AA .

Kasolite :

Biaxe +, $n_p = 1,88-1,89$ à 5.890 \AA ,
 $n_m = 1,90-1,91$ à 5.890 \AA ,
 $n_g = 1,94$ à 5.890 \AA ,
 $2 V : 48$ à 50° .

Vandenbrandéite :

Biaxe —, pléochroïque, $n_p = 1,752$ à 5.890 \AA ,
 $n_m = 1,762$ à 5.890 \AA ,
 $n_g = 1,795$ à 5.890 \AA .

Becquerelite :

Biaxe —, pléochroïque, $2 V = 38$ à 40° ,
 $n_p = 1,724$ à 5.890 \AA ,
 $n_m \simeq 1,81$ } à 5.890 \AA .
 $n_g \simeq 1,82$ }

Curite :

Biaxe —, pléochroïque, indices > 2 .

Les courbes d'analyse thermique différentielle des minéraux étudiés ont généralement leurs pics endothermiques à basse température, dans une zone où la dérive de l'appareil est importante. En outre, les courbes obtenues sont semblables pour des minéraux dont la composition chimique ne diffère que par la nature des cations de diamètres atomiques voisins.

B. — Analyseur de thermoluminescence.

La thermoluminescence d'un corps étant en partie liée à sa radioactivité et à ses propriétés cristallochimiques (CHARLET, 1963), on pouvait espérer une étude fructueuse de la thermoluminescence des minéraux radioactifs.

Malheureusement, aucune des 15 espèces minérales étudiées n'est thermoluminescente. Seuls les minéraux métamictes pourraient offrir une possibilité d'identification basée sur l'analyse de leur courbe de thermoluminescence.

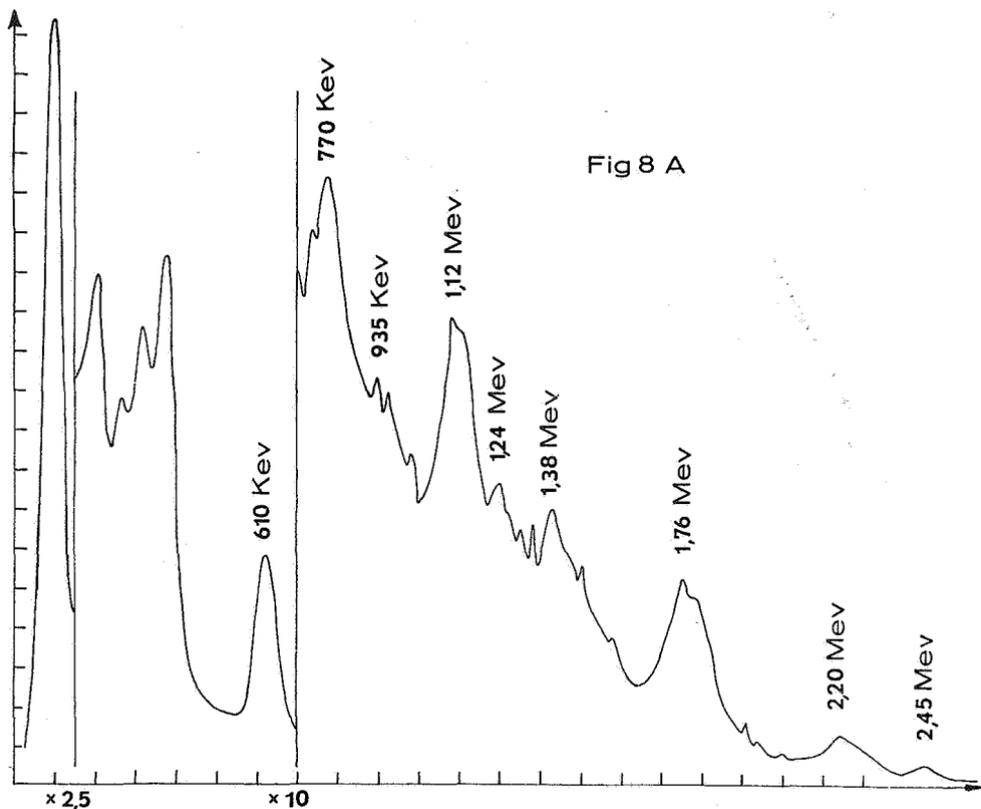


FIG. 8. — Spectre γ de la métatorbernite.

Porte-échantillon : Al.

HT 800 V.

Attribution des photopics :

Gain 5 (fig. 8, B) :

47 Kev : Pb_{210} (Ra_D).

64 Kev : Th_{234} (Ux_1).

74 Kev - 90 Kev : Pb K_α Rx - Th_{234} (Ux_1).

184 Kev : U_{235} - Ux_1 et Ra.

242 Kev

295 Kev } Pb_{214} (Ra_B).

352 Kev

Gain 3 (fig. 8, A) :

610 Kev : Bi_{214} .

770 Kev : Bi_{214} .

935 Kev : Bi_{214} .

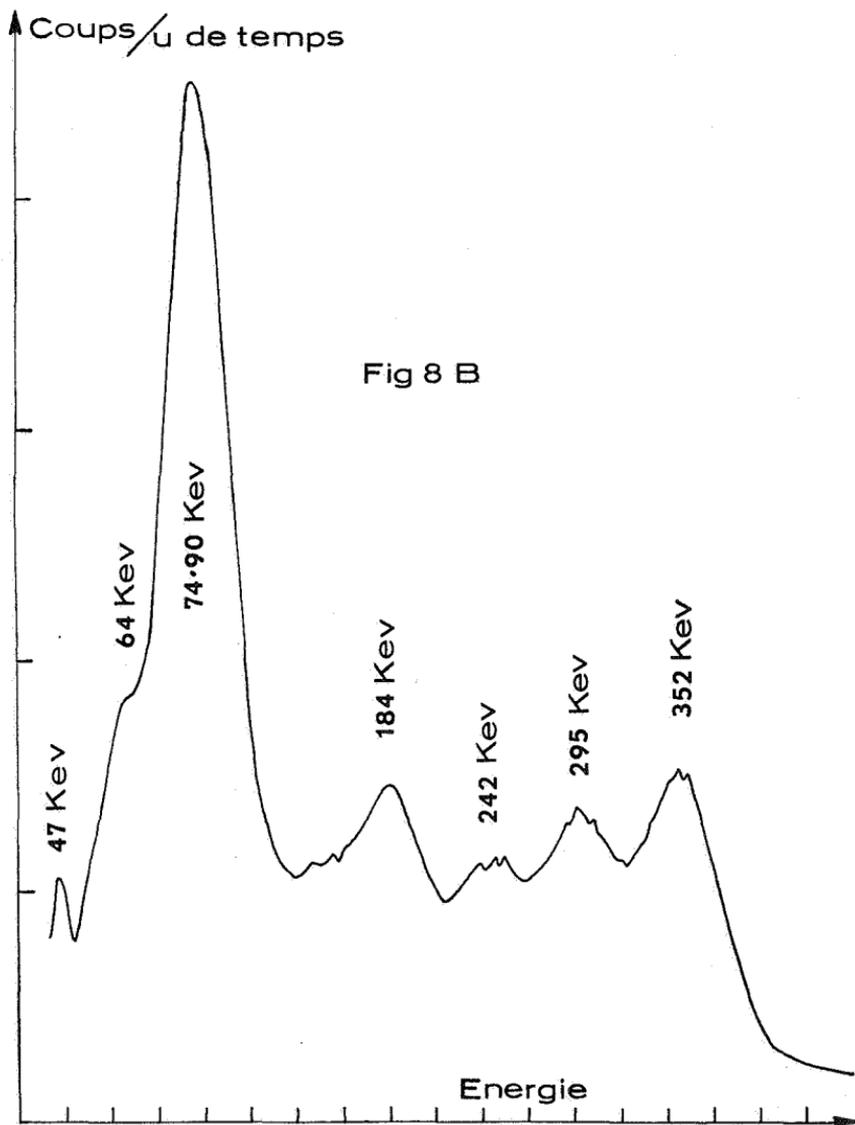
1,12 Mev : Bi_{214} .

1,24 Mev : Bi_{214} .

1,38 Mev : Bi_{214} .

1,75 Mev : Bi_{214} .

2,20 Mev : Bi_{214} .



C. — Spectrométrie γ .1. *Forme du spectre et variation du rapport ρ .*

Les spectres γ ont une même allure générale pour tous les minéraux, allure imposée par la présence de l' U_{238} (spectre de la famille Uranium-Radium).

La figure 8 représente le spectre γ de la métatorbernite relevé à l'analyseur 256 canaux, complété par l'attribution des photopics aux divers descendants de la famille radioactive. En principe, 18 raies permettent le calcul de plusieurs rapports ρ .

La partie du spectre à basse énergie étudiée avec un étalement des 256 canaux entre 50 Kev et 370 Kev a permis de préciser les rapports suivants illustrés à la figure 9 :

$$\rho_1 = \frac{H_{47 \text{ Kev}}}{H_{352 \text{ Kev}}}, \quad (\text{fig. 9,A})$$

$$\rho_2 = \frac{H_{90 \text{ Kev}}}{H_{352 \text{ Kev}}}, \quad (\text{fig. 9,B})$$

$$\rho_3 = \frac{H_{184 \text{ Kev}}}{H_{352 \text{ Kev}}}, \quad (\text{fig. 9,C})$$

$$\rho_4 = \frac{H_{242 \text{ Kev}}}{H_{352 \text{ Kev}}}, \quad (\text{fig. 9,D})$$

$$\rho_5 = \frac{H_{295 \text{ Kev}}}{H_{352 \text{ Kev}}}; \quad (\text{fig. 9,E})$$

EXPLICATION DE LA FIGURE 9.

En ordonnée :

valeurs du rapport ρ .

En abscisse :

c : carnotite.

s : sklodowskite.

a : autunite.

cs : cuprosklodowskite.

t : métatorbernite.

d : dewindtite.

Géométrie :

0,12 g/cm² d'échantillon placé au centre du cristal scintillant dans une capsule dont la base est constituée d'une feuille d'aluminium de 0,04 g/cm².

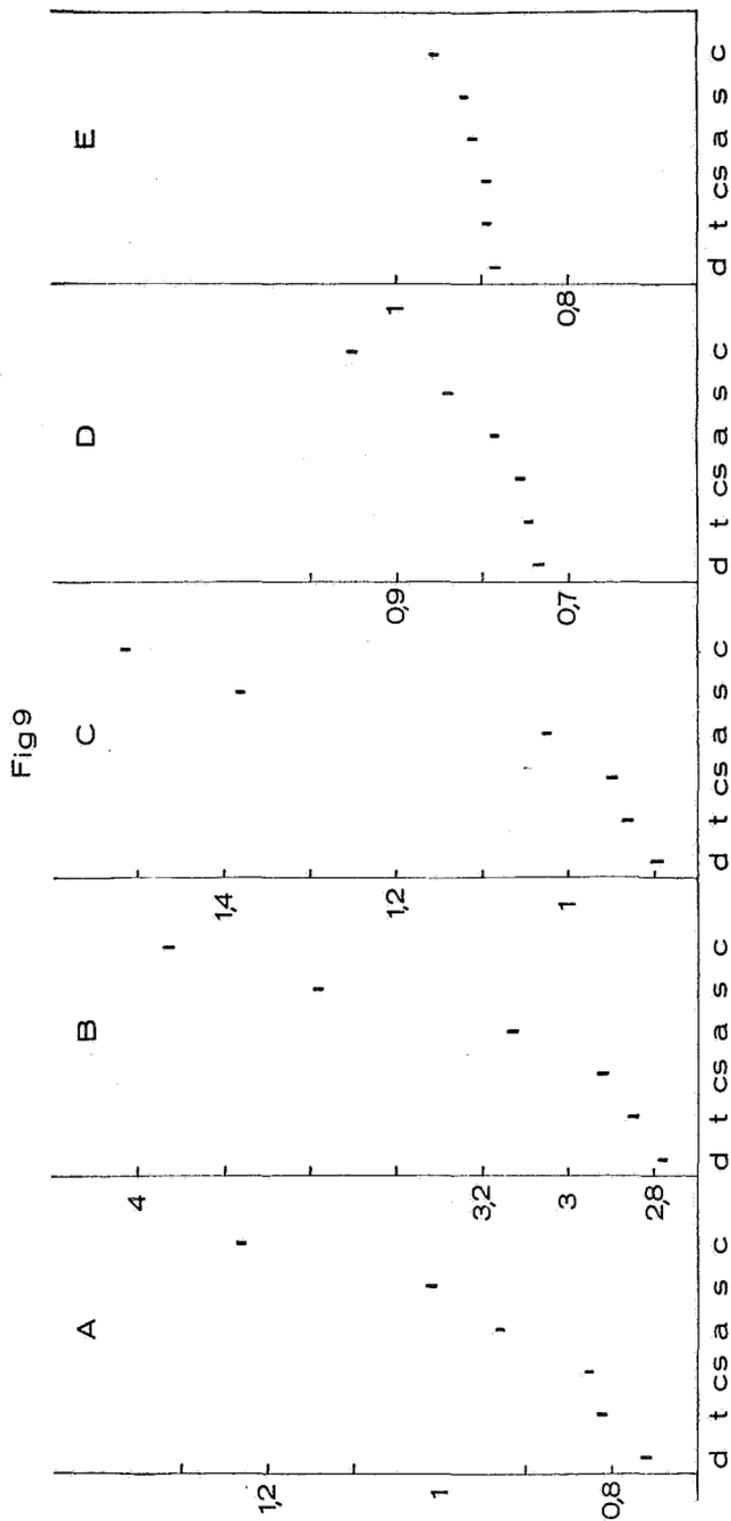


Fig. 9.

On constate que le rapport ρ varie d'un minéral à l'autre. La cause de ces variations peut être recherchée soit dans une différence entre les propriétés cristallographiques des minéraux, soit dans un déséquilibre radioactif éventuel dans la famille Uranium-Radium. Toutefois, on remarque (fig. 9) que les rapports ρ varient dans une série de minéraux uranifères indépendamment du choix des raies appartenant :

- à un même descendant (raies à 242 Kev, 295 Kev, 352 Kev, attribuées au Ra_B),
- ou à des descendants différents dont l'équilibre radioactif est atteint rapidement (raies dues au $Ra_B - Ra_D$),
- ou à des descendants en déséquilibre possible ($U_{X_1} + U_{X_2} + U_{235}$ d'une part et Ra d'autre part).

Les variations du rapport ρ sont donc indépendantes de la nature des descendants responsables des photopies considérés et par conséquent de l'existence d'un déséquilibre radioactif dans la famille Uranium-Radium. Seules des différences dans les propriétés cristallographiques des minéraux peuvent les expliquer.

Sans vouloir émettre des conclusions trop prématurées, nous pouvons grâce à quelques faits expérimentaux tenter de dégager les causes de ces variations.

Il semble que les rapports ρ varient avec les conditions d'absorption des photons γ dans la matière.

L'intensité φ d'un flux gamma traversant une épaisseur x de matière est exprimée par une loi de la forme $\varphi = \varphi_0 e^{-\mu \rho x}$ où φ_0 = flux γ incident, μ = coefficient d'absorption massique $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}\right)$, ρ = poids spécifique.

Pour les énergies envisagées (< 1 Mev) μ total = $f\left(\frac{Z^n}{h\nu}\right)$
= μ compton + μ photoélectrique.

En conséquence, μ total croît et l'intensité des raies diminue quand :

- l'énergie des photons ($h\nu$) diminue,
- le nombre atomique (Z) de l'échantillon augmente.

Or on en observe que (fig. 9) :

- pour une même série de minéraux uranifères la dispersion des valeurs de ρ diminue avec la différence énergétique δ entre les raies considérées (influence du facteur $h\nu$),

— pour des raies à haute énergie, le rapport ρ est sensiblement le même pour tous les minéraux (effet prépondérant de $h\nu$ vis-à-vis de Z),

— pour des minéraux dont le chimisme ne diffère que par la nature du cation (sklodowskite-cuprosklodowskite, autunitetorbernite) le rapport ρ $\left(\frac{\text{raie à basse énergie}}{\text{raie à haute énergie}} \right)$ est d'autant plus grand que le nombre atomique Z du cation est plus petit.

2. Résultats expérimentaux (fig. 9 et 10).

Des considérations précédentes il résulte que l'on a intérêt à utiliser :

— le domaine à basse énergie du spectre (50 à 350 Kev) plus sensible aux effets du nombre atomique Z ,

— des raies pour lesquelles la différence énergétique δ est grande.

On est cependant limité dans son choix par la nécessité d'éviter un déséquilibre éventuel dans la famille radioactive.

Nous n'utiliserons donc que les raies appartenant à un même descendant ou à des descendants pour lesquels l'équilibre est rapidement établi.

La forme générale du spectre γ permet de distinguer immédiatement un minéral uranifère d'un minéral thorifère.

Une étude plus détaillée du spectre (rapports ρ) permet d'obtenir plus de précision dans la détermination de l'espèce minérale (voir exemple fig. 10).

En utilisant le rapport ρ $\left(\frac{H_{47 \text{ Kev}}}{H_{352 \text{ Kev}}} \right)$ les minéraux uranifères étudiés peuvent être rangés en 6 à 7 classes.

Classe 1 ($\rho < 0,80$) : Curite, kasolite, dewindtite, becquerelite.

Classe 2 ($0,80 < \rho < 0,85$) : Cuprosklodowskite, torbernite.

Sous-classe *a* : Torbernite.

Sous-classe *b* : Cuprosklodowskite.

Classe 3 ($0,85 < \rho < 0,90$) : Vandenbergite.

Classe 4 ($0,90 < \rho < 1$) : Autunite.

Classe 5 ($1 < \rho < 1,1$) : Sklodowskite.

Classe 6 ($\rho > 1,1$) : Carnotite.

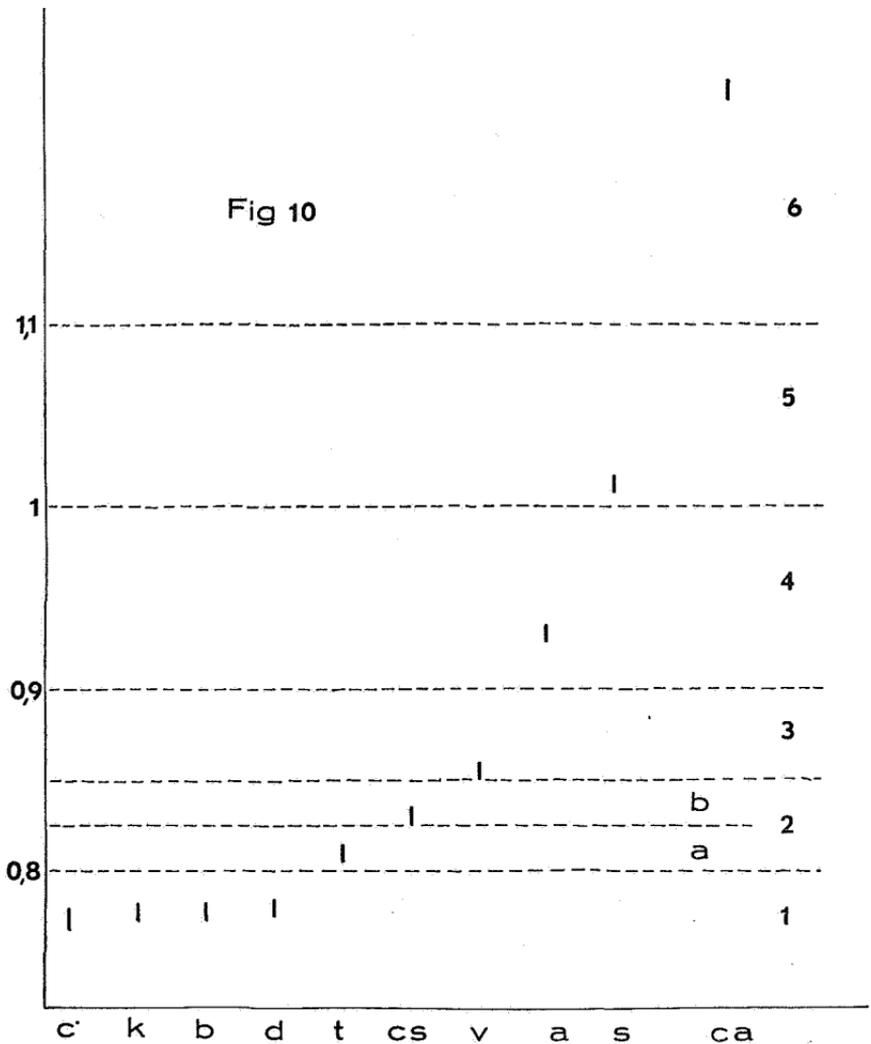


Fig. 10.

En ordonnée :

valeurs du rapport ρ .

En abscisse :

ca : carnotite.

s : sklodowskite.

a : autunite.

v : vandenbrandéite.

cs : cuprosklodowskite.

t : métatorbernite.

b : becquerellite.

c : curite.

k : kasolite.

d : dewindtite.

Géométrie :

0,12 g/cm² d'échantillon placé au centre du cristal scintillant dans une capsule dont la base est constituée d'une feuille d'aluminium de 0,04 g/cm².

3. Intéret de la méthode.

La méthode offre de nombreux avantages :

- rapidité (15 à 30 min pour le relevé d'un spectre),
- méthode non destructive (différence avec l'A.T.D.),
- possibilité de travailler sur des échantillons microcristallins et des cristaux submicroscopiques,
- quantité d'échantillon nécessaire relativement faible (0,1 à 0,2 g sont suffisants dans les conditions géométriques adoptées). Des cristaux scintillants plus gros et des sélecteurs à plus grand nombre de canaux permettraient d'augmenter encore la sensibilité (il existe sur le marché des sélecteurs à 400 et même 1.000 canaux).

Évidemment la méthode par spectrométrie γ a ses limites, mais elle peut faciliter la détermination des minéraux radioactifs dans certains cas. Elle pourrait être facilement appliquée à l'étude des minéraux thorifères, le spectre γ de la famille du thorium possédant plusieurs raies à basse énergie (40, 84, 240, 330 Kev). De plus, le thorium se trouve sous des formes minérales peu altérables et l'équilibre radioactif est rapidement atteint ou rétabli (10^2 ans). Le choix des raies pour l'établissement des rapports ρ est donc plus large.

La méthode est susceptible d'être utilisée à l'étude :

- des columbotantalites généralement radioactives,
- des monazites,
- des oxydes complexes métamictes (fergusonite, bétafite, priorite,...),
- des séries isomorphes dans les minéraux uranifères et thorifères :
 - série renardite-phosphuranylite

$$(\text{Pb, Ca}) (\text{UO}_2)_4 (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O},$$
 - série bastnaesite-vatérite.

BIBLIOGRAPHIE.

- ADAMS, J. A. S., RICHARDSON, J. E. and TEMPLETON, C. C., 1958, Determinations of thorium and uranium in sedimentary rocks by two independent methods. (*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 13, pp. 270-279.)
- AMBARTSUMIAN, Ts. L., 1957, Thermal investigations of some uranium minerals. The geology of uranium. (Translated from Russian.) (*Atomic press Moscow*, pp. 74-102.)
- BATE, G. L., POTRATZ, H. A. and HUIZENGA, J. R., 1958, Thorium in iron meteorites : A preliminary investigation. (*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 14, pp. 118-125.)
- BROOKE, C., PICCIOTTO, E. et POULAERT, G., 1958, Mesure directe de l'Uranium et du Thorium par spectrométrie γ . (*Bull. Soc. belge de Géol.*, 67, pp. 315-328.)
- CHARLET, J.-M., 1963, La thermoluminescence des roches et son utilité en géologie. (*Ann. Soc. géol. Nord*, t. 83, pp. 243-258, Lille.)
- CHERRY, R. D. and ADAMS, J. A. S., 1963, Gamma-spectrometric determinations of thorium, uranium and potassium in tektites. (*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 27, 11, pp. 1089-1097.)
- COULOMB, R. et GOLDSZTEIN, M., 1961, Utilisation d'un spectromètre γ à 100 canaux dans quelques problèmes de géologie nucléaire. (*Bull. Soc. fr. Minéral. Crist.*, 84, 1, pp. 13-19.)
- CROUTHAMEL, C. E., 1960, Applied Gamma-ray spectrometry. Pergamon Press Ltd., London.
- JOURE, B., LANSIART, A., LETOLLE, R. et MORUCCI, J. C., 1961, Utilisation de la radioactivité naturelle du potassium pour son dosage dans les roches par spectrométrie gamma. (*Bull. Soc. géol. de France*, 7, III, n° 5, pp. 633-643.)
- GUILLEMIN, C. et VAES, J.-F., Minéraux d'uranium du Haut-Katanga. « Les amis du Musée royal du Congo belge », Tervuren.
- HURLEY, P. M., 1956, Direct radiometric measurement by gamma-ray scintillation spectrometer. (*Bull. Geol. Soc. America*, 67, pp. 395-404.)
- KALERVO RANKAMA, 1960, Isotope geology. Pergamon Press Ltd., London.
- LANGÉVIN, M., 1956, Le compteur à scintillation. (*Énergie nucléaire*, 76, 4, pp. 46-51.)
- ORCEL, J., 1956, L'état métamicté. (*Bull. Soc. belge de Géol.*, 65, pp. 165-195.)
- QUIVY, R., 1962, Détermination précise du coefficient d'absorption gamma. (*Bull. Soc. belge de Phys.*, III, 2, pp. 104-109.)